



**HAL**  
open science

# Mise au point d'un catalyseur performant pour la chaîne de procédé Power-to-Methane et étude cinétique

Audrey Waldvogel

## ► To cite this version:

Audrey Waldvogel. Mise au point d'un catalyseur performant pour la chaîne de procédé Power-to-Methane et étude cinétique. Catalyse. Université de Strasbourg, 2017. Français. NNT : 2017STRAF077 . tel-01881957

**HAL Id: tel-01881957**

**<https://theses.hal.science/tel-01881957>**

Submitted on 26 Sep 2018

**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.

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**  
Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie l'Environnement  
et la Santé

**THÈSE** présentée par :  
**Audrey WALDVOGEL**

soutenue le : 22 décembre 2017

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

Discipline/ Spécialité : Chimie / Catalyse hétérogène

**Mise au point d'un catalyseur  
performant pour la chaîne de procédé  
Power-to-Methane et étude cinétique**

**THÈSE dirigée par :**

**Mme ROGER Anne-Cécile**

Professeur, Université de Strasbourg (ICPEES)

**Mr THOMAS Sébastien**

Docteur, Université de Strasbourg (ICPEES)

**RAPPORTEURS :**

**Mr BION Nicolas**

Chargé de recherches, Université de Poitiers (IC2MP)

**Mr FARIA DE BARROS HENRIQUES Carlos Manuel**

Professeur, Université de

Lisbonne (IST)

---

**EXAMINATEUR :**

**Mme THOMAS Diane**

Professeur, Université de Mons (Département de  
génie chimique)







## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier ici toutes celles et ceux qui, grâce à leur soutien et leur aide, m'ont permis de réaliser cette thèse. Je réalise à quel point ces trois dernières années ont été fructueuses, j'ai non seulement gagné en maturité scientifique, mais j'ai également acquis de l'expérience dans différents domaines et rencontré de vrais amis.

Ma plus grande gratitude va d'abord à mes directeurs de thèse. Leurs précieux conseils et leur motivation continue ont été essentiels pour l'aboutissement de ce travail.

Je voudrais tout d'abord remercier ma co-directrice de thèse Professeuse Anne-Cécile ROGER. Je te remercie pour la confiance que tu m'as témoignée en m'offrant l'opportunité d'effectuer cette thèse. Tu m'as offert beaucoup d'autonomie, témoin de ta confiance, et tu m'as beaucoup appris, sans aucun préjugé. J'ai vraiment apprécié travailler à tes côtés, à la fois pour tes compétences scientifiques, ton esprit qui regorge sans cesse d'idées constructives, mais aussi pour tes qualités humaines. Tu m'as encouragée tout au long de ce projet, ce qui m'a permis de donner le meilleur de moi-même. J'ai rencontré une femme passionnée qui incarne la persévérance et le succès.

Je dois également ma plus profonde gratitude à mon co-directeur de thèse Docteur Sébastien THOMAS. C'est au cours de mon parcours de doctorante que tu as bien voulu m'encadrer. Je te remercie de m'avoir initiée patiemment à la cinétique, j'ai beaucoup appris dans ce domaine grâce à toi. J'apprécie le temps que tu as passé à m'apprendre à interpréter et à présenter l'ensemble de mon travail, en prenant soin de tous les détails. Tu as largement motivé et enrichi ce travail, tout en me permettant de devenir une meilleure scientifique.

Je tiens vivement à remercier Professeuse Diane THOMAS, Docteur Nicolas BION et Professeuse Carlos Manuel FARIA DE BARROS HENRIQUES qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en participant à mon jury de thèse.

Je tiens à remercier Docteur Benoît LOUIS qui m'a donné le goût de la catalyse hétérogène et qui, lors d'un cours durant ma première année de master, nous a parlé d'un « super labo dirigé par deux femmes adorables », Professeuse Anne-Cécile ROGER et Docteur Claire COURSON, ce qui a éveillé mon intérêt pour aller à votre rencontre.

Un grand merci à Yvan ZIMMERMANN et au Docteur Myriam FREY qui m'ont tant appris avec précision sur les aspects techniques indispensables à mes travaux.

Je remercie le soutien financier de l'Agence Nationale de la Recherche ainsi que tous les acteurs du projet CHOCHCO et particulièrement Sandra CAPELA, Jérôme NGUYEN, Myriam DE SAINT JEAN, Aymeric BRUNOT, Camel MAKHLOUFI, Mathilde JEGOUX et Yilmaz KARA d'ENGIE-Crigen, Guilhem ROUX et Marie PETITJEAN du CEA-Liten et Arnaud LAHOUGUE, Christian HAMON et Emanuel ROHART

d'EnerCat. Je termine avec mes remerciements sincères pour Geneviève GEFRAVE et Alain BENGOUER qui m'ont permis de réaliser des tests à plus grande échelle dans leurs locaux au CEA-Liten.

Merci à l'ensemble du personnel de l'ICPEES et en particulier à Thierry ROMERO et Docteur Thierry DINTZER pour leurs conseils techniques de DRX et MEB-EDX, Christophe MELART pour l'analyse Raman ainsi que Docteur Vasiliki PAPAETHYMIU pour l'analyse XPS. Je remercie également Francine JACKY et Sylvianne BRONNER pour leur fraîcheur et leur joie de vivre.

Ces trois années de thèse n'auraient jamais été les mêmes sans mes collègues. Vous avez fait de ce labo un lieu agréable où l'on se sent bien. Merci à tous ceux avec qui j'ai partagé une partie ou l'ensemble de ces trois ans de thèse : Asma, Marion, Qinqin, Qian, Hassiba, Lætitia, Charlotte, Kilian, Thomas, Dmitry, Martin, Andrea, Francesca et Anne-Clémence. Un merci particulier à Marina, Valentin, Pauline et Ksénia pour tous les bons moments que nous avons partagés au labo et en dehors.

Je tiens également à remercier mes amis de longue date qui ont toujours été là pour moi, Pauline, Jennifer, Marie, et Caroline, sans oublier ceux rencontrés récemment, Lætitia, Silvère, Laura, Olivier, Adeline et Guillaume. J'espère vous avoir à mes côtés pour toujours.

Mes plus sincères remerciements vont à mes chers parents, Michèle et Thierry, car si j'en suis là aujourd'hui, c'est grâce à vous ! Finalement, la thèse est une belle conclusion de tout le parcours que vous m'avez encouragée à suivre et pendant lequel vous m'avez accompagnée. Merci pour tout.

Je remercie mon frère, Maxime, et mes grands-parents, Mami, Papi, Mamou et Papou, pour le soutien et l'amour qu'ils m'ont toujours témoignés. Merci à toute ma famille proche et à ma belle-famille pour tous les moments conviviaux passés ensemble.

Enfin, je pense tout particulièrement à mon homme, Lucas. Merci d'avoir été là dans tous les moments, dans les moments de joies et d'autres moins comme ceux où je t'annonçais que mes manip ne fonctionnaient toujours pas. Merci infiniment pour ton écoute, ton soutien constant, ton humour et ton amour qui ont rendu plus facile la vie de tous les jours. Tu as été ma force, merci mon cœur.







## TABLE DES MATIÈRES

---

Remerciements	i
<b>Table des matières</b>	<b>iii</b>
Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xvii
Liste des équations	xxii

### CHAPITRE I - INTRODUCTION

<b>I.1</b>	<b>Contexte</b>	<b>1</b>
I.1.1	La production d'électricité d'origine renouvelable en France	1
I.1.2	Le besoin de stockage de l'électricité	3
I.1.3	Vers le stockage de l'électricité sur méthane de synthèse	6
I.1.3.1	Technologies de stockage de l'électricité	6
I.1.3.2	Niveau de maturité des systèmes de stockage	9
I.1.3.3	Le CO <sub>2</sub> pour favoriser la transition énergétique : Power-to-Gas	12
<b>I.2</b>	<b>Les procédés de méthanation</b>	<b>15</b>
I.2.1	Aperçu des procédés antérieurs	16
I.2.2	Vers les réacteurs réacteurs-échangeurs	21
I.2.3	Projets en démonstration et unités commerciales	23
I.2.4	Le projet CHOCHCO	25
I.2.4.1	Unité de co-électrolyse haute température	27
	Principe	27
	Composition de flux post co-électrolyse	29
I.2.4.2	Unité de méthanation	30
	Principe	30
	Réacteur de méthanation innovant	31
<b>I.3</b>	<b>Mécanismes</b>	<b>32</b>
I.3.1	Les mécanismes de méthanation de CO <sub>2</sub>	32
I.3.1.1	Méthanation « directe » de CO <sub>2</sub>	32
I.3.1.2	Méthanation « indirecte » de CO <sub>2</sub> <i>via</i> la formation de CO	33
I.3.2	Les mécanismes de méthanation de CO	35
<b>I.4</b>	<b>Les catalyseurs de méthanation de CO et de CO<sub>2</sub></b>	<b>36</b>
I.4.1	Phase métallique	36
I.4.2	Support	38
I.4.2.1	Les supports étudiés dans la littérature	38

I.4.2.2	Les oxydes mixtes Ce-Zr-Pr	41
I.4.3	Désactivation	43
I.4.4	Méthode de préparation	46
<b>I.5</b>	<b>Cinétique</b>	<b>47</b>
<b>I.6</b>	<b>Objectifs de la thèse</b>	<b>50</b>
<b>Références</b>		<b>51</b>

## CHAPITRE II – PARTIE EXPÉRIMENTALE

<b>II.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>61</b>
<b>II.2</b>	<b>Analyse thermodynamique</b>	<b>61</b>
II.2.1	Méthanation de CO : effets de la température et de la pression	63
II.2.2	Méthanation de CO <sub>2</sub> : effets de la température et de la pression	64
II.2.3	Co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> : effet de la présence additionnelle de H <sub>2</sub> O et CH <sub>4</sub>	64
<b>II.3</b>	<b>Conditions des tests catalytiques</b>	<b>66</b>
II.3.1	Montage réactionnel et analytique associé	66
II.3.2	Procédure expérimentale	67
II.3.2.1	Prétraitement du catalyseur	67
II.3.2.2	Co-méthanation CO/CO <sub>2</sub>	67
II.3.2.3	Mélange méthanation post co-électrolyse	68
II.3.3	Expression des résultats	69
<b>II.4</b>	<b>Méthodes de préparation des matériaux</b>	<b>70</b>
II.4.1	Synthèse du support	70
II.4.1.1	Pseudo sol-gel	70
II.4.1.2	Coprécipitation en milieu carbonates	71
II.4.1.3	Combustion colloïdale	72
II.4.2	Imprégnation de la phase métallique	73
<b>II.5</b>	<b>Techniques de caractérisation</b>	<b>73</b>
II.5.1	Physisorption d'azote	73
II.5.2	Densité apparente	76
II.5.3	Diffraction des rayons X (DRX)	76
II.5.4	Réduction en température programmée (TPR)	79
II.5.5	Chimisorption et désorption d'H <sub>2</sub> en température programmée (TPD-H <sub>2</sub> )	81
II.5.6	Chimisorption et désorption de CO <sub>2</sub> en température programmée (TPD-CO <sub>2</sub> )	83
II.5.7	Oxydation en température programmée (TPO)	84
II.5.8	Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse EDX	85
II.5.9	Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)	86
II.5.10	Spectroscopie Raman	87
<b>Références</b>		<b>88</b>

## **CHAPITRE III - CHOIX DU MODE DE SYNTHÈSE ET OPTIMISATION**

<b>III.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>89</b>
<b>III.2</b>	<b>Choix du mode de synthèse</b>	<b>91</b>
III.2.1	But et nomenclature	91
III.2.2	Caractérisation des supports et des catalyseurs	92
	Physisorption d'azote et densité apparente	92
	Microscopie électronique à balayage et analyse EDX	93
	Diffraction des rayons X	95
	Réduction en température programmée	97
	Désorption d'H <sub>2</sub> en température programmée	100
III.2.3	Performance catalytique	102
	Tests catalytiques	102
	Diffraction des rayons X après réduction et après test	103
<b>III.3</b>	<b>Optimisation de la synthèse par coprécipitation</b>	<b>106</b>
III.3.1	Effet des sels de coprécipitation	106
	III.3.1.1 But et nomenclature	106
	III.3.1.2 Caractérisations	108
	Spectroscopie des photoélectrons X	108
	Physisorption d'azote et densité apparente	109
	Diffraction des rayons X	111
	Réduction en température programmée	112
	Désorption d'H <sub>2</sub> en température programmée	113
	Désorption de CO <sub>2</sub> en température programmée	115
	III.3.1.3 Performance catalytique	116
	Tests catalytiques	116
	Diffraction des rayons X après réduction et après test	118
	Test complémentaire sur le catalyseur Ni/CZP-CP(Na, faible lavage)	120
	Test catalytique en conditions sévères (co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> )	121
III.3.2	Effet du tensioactif et comparaison avec un support industriel	123
	III.3.2.1 But et nomenclature	123
	III.3.2.2 Caractérisations	124
	Physisorption d'azote et densité apparente	124
	Diffraction des rayons X	126
	Réduction en température programmée	127
	Désorption d'H <sub>2</sub> en température programmée	127
	Désorption de CO <sub>2</sub> en température programmée	128
	III.3.2.3 Performance catalytique	129
	Tests catalytiques	129

	Diffraction de rayon X après réduction et après test	130
	Test catalytique en conditions sévères (co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> )	131
<b>III.4</b>	<b>Influence de la nature de l'oxyde</b>	<b>133</b>
III.4.1	Effet du praséodyme	133
III.4.1.1	But et nomenclature	133
III.4.1.2	Caractérisation du support et des catalyseurs	134
	Physisorption d'azote et densité apparente	134
	Diffraction des rayons X	136
	Réduction en température programmée	137
	Désorption d'H <sub>2</sub> en température programmée	137
III.4.1.3	Performance catalytique	139
	Tests catalytiques	139
	Test catalytique en conditions sévères (co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> )	140
III.4.2	Effet de la formation effective de la solution solide CZP	142
III.4.2.1	But et nomenclature	142
III.4.2.1	Caractérisation du support et des catalyseurs	143
	Diffraction des rayons X	143
	Spectroscopie Raman	144
	Physisorption d'azote et densité apparente	145
	Réduction en température programmée	147
	Désorption d'H <sub>2</sub> en température programmée	148
	Désorption de CO <sub>2</sub> en température programmée	149
III.4.2.3	Performances catalytiques	149
	Tests catalytiques	149
	Diffraction des rayons X après réduction et après test	151
<b>III.5</b>	<b>Conclusions</b>	<b>153</b>
	<b>Références</b>	<b>156</b>

## CHAPITRE IV – DÉVELOPPEMENT D'UNE LOI CINÉTIQUE

<b>IV.1</b>	<b>Introduction</b>	<b>159</b>
<b>IV.2</b>	<b>Modèles cinétiques proposés</b>	<b>159</b>
IV.2.1	Méthanation de CO <sub>2</sub>	159
IV.2.2	Réaction inverse de gaz à l'eau	163
IV.2.3	Méthanation de CO	165
<b>IV.3</b>	<b>Développement d'une loi cinétique initiale</b>	<b>166</b>
IV.3.1	Mise au point	166
IV.3.1.1	Dimensionnement du réacteur	166
IV.3.1.2	Limitations de diffusion	167

Vérification de l'absence de limitation de diffusion	168
IV.3.1.3 Stabilisation/vieillessement du catalyseur	169
IV.3.2 Etude cinétique	170
IV.3.2.1 Hypothèse de départ et méthodologie adoptée	170
IV.3.2.2 Résultats cinétiques en méthanation de CO <sub>2</sub> et test d'un modèle adapté	171
IV.3.2.3 Résultats cinétiques en réaction inverse de gaz à l'eau et test d'un modèle adapté	175
IV.3.2.4 Résultats cinétiques en méthanation de CO et test d'un modèle adapté	180
IV.3.2.5 Ajustement des paramètres cinétiques	182
<b>IV.4 Extension de la loi cinétique aux basses températures</b>	<b>190</b>
IV.4.1 Méthodologie adoptée	190
IV.4.2 Réajustement des paramètres cinétiques	191
<b>IV.5 Conclusions</b>	<b>196</b>
<b>Références</b>	<b>197</b>

## Chapitre V – MÉTHANATION EN CONDITIONS POWER-TO-GAS

<b>V.1 Introduction</b>	<b>199</b>
<b>V.2 Catalyseur en poudre</b>	<b>200</b>
V.2.1 Start-Off	200
V.2.2 Test longue durée	204
V.2.2.1 Isotherme	204
V.2.2.2 Caractérisations après test	205
Chimisorption d'hydrogène	205
Oxydation programmée en température	206
<b>V.3 Catalyse sur monolithe</b>	<b>208</b>
V.3.1 Synthèse	209
V.3.1.1 Enduction du support sur monolithe	209
Prétraitement des mousses	209
Procédure d'enduction	209
Résultats de l'enduction	210
V.3.1.2 Imprégnation de la phase métallique	211
Procédure d'imprégnation	211
Résultats de l'imprégnation	212
V.3.2 Tests catalytiques	213
V.3.2.1 Méthanation CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>	215
V.3.2.2 Méthanation post co-électrolyse	217
<b>V.4 Conclusions</b>	<b>219</b>

<b>Références</b>	<b>220</b>
-------------------	------------

## **CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES**

<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>221</b>
--------------------------------------------	------------

<b>Références</b>	<b>224</b>
-------------------	------------

## **ANNEXES**

<b>Annexe 1 : Répétabilité de l'imprégnation</b>	<b>225</b>
--------------------------------------------------	------------

Physisorption d'azote et densité apparente	<b>225</b>
--------------------------------------------	------------

Diffraction des rayons X	<b>226</b>
--------------------------	------------

Réduction en température programmée	<b>227</b>
-------------------------------------	------------

Désorption d'H <sub>2</sub> en température programmée	<b>228</b>
-------------------------------------------------------	------------

Tests catalytiques	<b>228</b>
--------------------	------------

<b>Annexe 2 : Réduction en température programmée des oxydes simples CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub></b>	<b>230</b>
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------

**et NiO.**

Réduction en température programmée	<b>230</b>
-------------------------------------	------------

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1 :	Structure et évolution de la production d'électricité et de la puissance installée en France en 2016 par rapport à 2015. (Source RTE <sup>1</sup> )	1
Figure I.2 :	Productions éolienne, hydraulique, solaire et bioénergies mensuelles entre avril 2015 et mars 2017. (Source « Panorama de l'électricité renouvelable au 31 mars 2017 » <sup>8</sup> )	4
Figure I.3 :	Excédents et déficits de production hebdomadaire en 2050, scénario ADEME Vision. <sup>10</sup>	6
Figure I.4 :	Niveaux de maturité des systèmes de stockage de l'électricité. (Source : SBC Energy Institute Analysis). <sup>12</sup>	9
Figure I.5 :	Propriétés d'un système de stockage.	10
Figure I.6 :	Comparaison de la densité de puissance (W) et de la densité énergétique (ou capacité de stockage, Wh) et du temps de décharge des technologies de stockage d'électricité. (Figure adaptée de Yoon <i>et al.</i> <sup>13</sup> et Schaaf <i>et al.</i> <sup>14</sup> )	11
Figure I.7 :	Evolution depuis 1850 : (a) des températures moyennes en surface, (b) du niveau de la mer, (c) des concentrations atmosphériques en GES, (d) des émissions anthropogéniques de CO <sub>2</sub> , <sup>18</sup> et (e) Evolution de la température moyenne annuelle en France métropolitaine <sup>19</sup> .	12
Figure I.8 :	Répartition par source des émissions de GES en France (hors UCTF) en 2014. <sup>17</sup>	13
Figure I.9 :	Profils d'émissions de CO <sub>2</sub> pour divers sites industriels français en 2012. <sup>21</sup>	14
Figure I.10 :	Schéma général des procédés de méthanation à partir de sources de carbone solide.	16
Figure I.11 :	Schéma de l'unité de méthanation du procédé Lurgi. <sup>26</sup>	17
Figure I.12 :	Schéma du procédé de l'usine Great Plains Synfuels Plant. <sup>25</sup>	18
Figure I.13 :	(a) Technologie SNG TREMP <sup>31</sup> et (b) catalyseur de méthanation haute température MCR-2X <sup>32</sup> .	19
Figure I.14 :	Courbe d'équilibre du procédé de méthanation TREMP. <sup>29</sup>	20
Figure I.15 :	Schéma d'un réacteur milli-structuré à lit fixe. (Figure adaptée d'après Bouallou <sup>25</sup> ).	21
Figure I.16 :	Plaques micro-structurées pour réacteurs micro-canaux. <sup>36</sup>	22
Figure I.17 :	Exemples de substrats structurés conducteurs : (a) monolithes en nid d'abeille en aluminium, (b) mousse à cellules ouvertes en aluminium (c) mousse à cellules ouvertes de cuivre. <sup>37</sup>	22
Figure I.18 :	Unité commerciale E-Gas Audi à Werlte. <sup>41</sup>	24
Figure I.19 :	Schéma du principe Power to Methane du projet CHOCHCO ( <a href="http://www.chochco.fr">www.chochco.fr</a> ).	25
Figure I.20 :	Les différentes voies de Power-to-Methane. <sup>42</sup>	26
Figure I.21 :	Principe de fonctionnement d'un co-électrolyseur. <sup>45</sup>	28
Figure I.22 :	Méthodologie d'optimisation d'un catalyseur de méthanation innovant pour le projet CHOCHCO.	31



Figure I.23 :	Mécanisme réactionnel d'un catalyseur Ni-CZ proposé par Ussa Aldana <i>et al.</i> <sup>56</sup> pour : a) la méthanation de CO <sub>2</sub> et b) la formation de CO.	33
Figure I.24 :	Mécanisme possible pour la méthanation de CO <sub>2</sub> sur un catalyseur M/MSN d'après Aziz <i>et al.</i> <sup>57</sup>	34
Figure I.25 :	Mécanismes de méthanation de CO (adaptée de Koshany <i>et al.</i> <sup>58</sup> et Elahifard <i>et al.</i> <sup>66</sup> ) (* : site actif)).	35
Figure I.26 :	Transformation de ZrO <sub>2</sub> : changements de maille et systèmes cristallins associés. <sup>105</sup>	39
Figure I.27 :	Structure fluorite de la cérine. <sup>109</sup>	40
Figure I.28 :	Comportement d'un oxyde mixte cérine-zircone en atmosphère oxydante/réductrice. <sup>121</sup>	42
Figure I.29 :	Structure cristalline de (a) la cérine pure et de (b) d'un oxyde binaire de cérine dopé avec des cations de terre rare trivalents (V <sub>0</sub> <sup>oo</sup> = lacune d'oxygène). <sup>130</sup>	43
<hr/>		
Figure II.1 :	Méthanation de CO stœchiométrique (H <sub>2</sub> /CO 75/25), (a) composition du produit de la réaction de méthanation à pression atmosphérique, et effets de la pression et de la température sur (b) la conversion de CO et (c) la sélectivité en CH <sub>4</sub> .	63
Figure II.2 :	Méthanation de CO <sub>2</sub> stœchiométrique (CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> 80/20), (a) composition du produit de la réaction de méthanation de CO <sub>2</sub> à l'équilibre à pression atmosphérique, et effets de la pression et de la température sur (b) la conversion de CO <sub>2</sub> et (c) la sélectivité en CH <sub>4</sub> .	64
Figure II.3 :	Effet de la température à pression atmosphérique sur la réaction de co-méthanation H <sub>2</sub> /CO/CO <sub>2</sub> (77,8/13,3/8,9), sur l'effet de la présence additionnelle de H <sub>2</sub> O ou CH <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> /CO/CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O ou CH <sub>4</sub> 73,7/12,6/8,4/5,3) et sur l'effet de la présence additionnelle de H <sub>2</sub> O et CH <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> /CO/CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/CH <sub>4</sub> 70/12/8/5/5), d'après (a) la conversion apparente de CO et de CO <sub>2</sub> , et (b) la conversion de CO <sub>x</sub> et la sélectivité en CH <sub>4</sub> .	65
Figure II.4 :	Montage réactionnel, schématisé, utilisé pour les tests catalytiques au laboratoire.	66
Figure II.5 :	(a) Variation de la température avec le temps de réaction en fonction des cycles et (b) pré-vieillessement sous conditions co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> d'un catalyseur (Ni/SG) synthétisé.	68
Figure II.6 :	Rendement en CH <sub>4</sub> en fonction de la température de four et en fonction de la température du thermocouple interne.	69
Figure II.7 :	Schéma de préparation des supports CZP par voie pseudo sol-gel.	70
Figure II.8 :	Schéma de préparation des supports CZP par voie coprécipitation.	71
Figure II.9 :	Schéma de préparation des supports CZP par voie combustion colloïdale.	72
Figure II.10 :	Classifications (a) des isothermes de physisorption et (b) des boucles d'hystérésis.	74
Figure II.11 :	Principe de la diffraction des rayons X.	77
Figure II.12 :	(a) Diffractogramme RX de la cérine CeO <sub>2</sub> et (b) représentation d'une face	78

	de la maille.	
Figure II.13 :	Profil TPR typique, réalisé sur un catalyseur Ni/CZP synthétisé.	80
Figure II.14 :	(a) Adsorption de H <sub>2</sub> après 30 pulses suivi (b) du profil TPD-H <sub>2</sub> , réalisés sur un catalyseur Ni/CZP synthétisé.	83
Figure II.15 :	(a) Profil de la procédure totale de TPD-CO <sub>2</sub> et (b) profil TPD-CO <sub>2</sub> , réalisé sur un support CZP synthétisé.	84
Figure II.16 :	Profil TPO typique, réalisé sur un catalyseur Ni/CZP après test catalytique.	85
Figure II.17 :	Schéma du principe des interactions électrons-matière sur un échantillon mince. (Source : cours Interaction Electron -Matière – UPMC IMPMC).	85
Figure II.18 :	(a) Image MEB et (b) analyse EDX, réalisées sur un support CZP synthétisé.	86
Figure II.19 :	Spectre Raman typique, réalisé sur un catalyseur Ni/CZP synthétisé.	88
<hr style="border: 2px solid red;"/>		
Figure III.1 :	Isothermes de physisorption d'azote et distribution de la taille des pores (a) et (b) des supports CZP-SG, CZP-CP(Na), CZP-CC et (c) et (d) des catalyseurs Ni/ CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CC.	92
Figure III.2 :	Clichés MEB réalisés sur les supports CZP-SG, CZP-CP(Na), CZP-CC.	94
Figure III.3 :	Diffractogrammes RX des supports CZP-SG, CZP-CP(Na), CZP-CC et des catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na), Ni/ CZP-CC.	96
Figure III.4 :	Profils TPR (a) des supports CZP-SG, CZP-CP(Na), CZP-CC et (b) des catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CC	98
Figure III.5 :	Profils TPD-H <sub>2</sub> des catalyseur Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CC, normalisés à la masse de l'échantillon.	100
Figure III.6 :	Résultats catalytiques des catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CC, (a) en méthanation CO/CO <sub>2</sub> (45 000 h <sup>-1</sup> ) et (b) en mélange réactionnel post co-électrolyse (50 000 h <sup>-1</sup> ), à pression atmosphérique.	103
Figure III.7 :	Diffractogrammes RX des catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CC après réduction et après test.	104
Figure III.8 :	Montage de coprécipitation. A gauche : synthèse au laboratoire (4 g, 200 ml), et à droite : réacteur grande échelle (40 g, 2 l).	106
Figure III.9 :	Conductivité de la fraction de lavage (μS/cm) en fonction du volume total d'eau de lavage (l) et correspondance avec l'échelle de lavage (en l/goxyde) pour les matériaux CZP-CP(Na, faible lavage) et CZP-CP(Na) correspondant à une synthèse de 40 g d'oxyde.	108
Figure III.10 :	Spectres XPS du niveau d'énergie Na 1s des supports CZP-CP(Na, faible lavage) à gauche et CZP-CP(Na) à droite.	109
Figure III.11 :	(a) Isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> et (b) distribution de la taille de pores, des supports CZP-CP(Na, faible lavage), CZP-CP(Na), CZP-CP(NH <sub>4</sub> , aucun lavage), CZP-CP(NH <sub>4</sub> ).	110
Figure III.12 :	Diffractogrammes des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> , aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ).	111
Figure III.13 :	Profils TPD-H <sub>2</sub> des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> , aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), normalisés à la masse de l'échantillon.	113

Figure III.14 :	Profils TPD-CO <sub>2</sub> des supports CZP-CP(Na, faible lavage), CZP-CP(Na) et CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), normalisés à la surface spécifique.	115
Figure III.15 :	Résultats catalytiques des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> , aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), (a) en méthanation CO/CO <sub>2</sub> (45 000 h <sup>-1</sup> ) et (b) en mélange réactionnel post co-électrolyse (50 000 h <sup>-1</sup> ), à pression atmosphérique.	117
Figure III.16 :	Diffractionogrammes RX des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na, faible lavage) et Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) après réduction et après test.	119
Figure III.17 :	Test complémentaire, conversion de CO (en vert), CO <sub>2</sub> (en bleu), CO/CO <sub>2</sub> (en rouge) et température (en noir) en fonction du temps, réalisé sur le catalyseur Ni/CZP-CP(Na, faible lavage).	121
Figure III.18 :	Rendement en CH <sub>4</sub> en fonction du temps et des paliers de température (250, 200, 175 et 150 °C) en conditions sévères de co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> (180 000 h <sup>-1</sup> ) pour les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> , aucun lavage) et Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), à pression atmosphérique.	122
Figure III.19 :	Isothermes de physisorption d'azote et distribution de la taille des pores (a) et (b) des supports CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), CZP-CP(NH <sub>4</sub> , T) et CZP-com et (c) et (d) des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> , T) et Ni/CZP-com .	125
Figure III.20 :	Diffractionogrammes de poudre des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> , T) et Ni/CZP-com.	126
Figure III.21 :	Profils TPD-H <sub>2</sub> des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> , T) et Ni/CZP-com, normalisés à la masse de l'échantillon.	128
Figure III.22 :	Profils TPD-CO <sub>2</sub> des supports CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), CZP-CP(NH <sub>4</sub> , T) et CZP-com, normalisés à la surface spécifique.	129
Figure III.23 :	Résultats catalytiques des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), Ni/ CZP-CP(NH <sub>4</sub> , T) et Ni/CZP-com, (a) en méthanation CO/CO <sub>2</sub> (45 000 h <sup>-1</sup> ) et (b) en mélange réactionnel post co-électrolyse (50 000 h <sup>-1</sup> ), à pression atmosphérique	130
Figure III.24 :	Diffractionogrammes de poudre des catalyseurs Ni/ CZP-CP(NH <sub>4</sub> , T) et Ni/CZP-com après réduction et après test.	131
Figure III.25 :	Rendement en CH <sub>4</sub> en fonction du temps et des paliers de température (250, 200, 175, 150, 140 et 130 °C) en conditions sévères de co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> (180 000 h <sup>-1</sup> ) pour les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> , T) et Ni/CZP-com, à pression atmosphérique.	132
Figure III.26 :	Etude de la température de réactivation en conditions sévères de co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> (180 000 h <sup>-1</sup> ) suite à la perte d'activité observée à basse température dans la Figure III.28 (conditions sévères de co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> également), à pression atmosphérique.	132
Figure III.27 :	Isothermes de physisorption d'azote et distribution de la taille des pores (a) et (b) des supports CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et CZ-CP(NH <sub>4</sub> ), et (c) et (d) des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> ).	135
Figure III.28 :	Diffractionogrammes de poudre des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> ).	136
Figure III.29 :	Profils TPR-H <sub>2</sub> (a) des supports CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et CZ-CP(NH <sub>4</sub> ) et (b) des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> ).	137

Figure III.30 :	Profil TPD-H <sub>2</sub> des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> ), normalisés à la masse de l'échantillon.	138
Figure III.31 :	Résultats catalytiques des catalyseur Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> ) en méthanation CO/CO <sub>2</sub> (45 000 h <sup>-1</sup> ) et en mélange réactionnel post co-électrolyse (50 000 h <sup>-1</sup> ), à pression atmosphérique.	139
Figure III.32 :	Rendement en CH <sub>4</sub> en fonction du temps et des paliers de température (250, 200, 175 et 150 °C) en conditions sévères de co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> (180 000 h <sup>-1</sup> ) pour les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> ), à pression atmosphérique.	140
Figure III.33 :	Rendement en CH <sub>4</sub> en fonction du temps et de la température en conditions sévères de co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> , pour les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> ).	141
Figure III.34 :	Diffractogrammes de poudre des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD.	143
Figure III.35 :	Spectres Raman des supports CZP-CP(Na,T)OM et CZP-CP(Na,T)OPD.	145
Figure III.36 :	Isothermes de physisorption d'azote et distribution de la taille des pores (a) et (b) des supports CZP-CP(Na,T)OM et CZP-CP(Na,T)OPD et (c) et (d) des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD.	146
Figure III.37 :	Profils TPR-H <sub>2</sub> (a) des supports CZP-CP(Na,T)OM et CZP-CP(Na,T)OPD et des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD.	147
Figure III.38 :	Profils TPD-H <sub>2</sub> des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD, normalisés à la masse de l'échantillon.	148
Figure III.39 :	Profils TPD-CO <sub>2</sub> des supports CZP-CP(Na,T)OM et CZP-CP(Na,T)OPD, normalisés à la surface spécifique.	149
Figure III.40 :	Résultats catalytiques des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD en méthanation CO/CO <sub>2</sub> (45 000 h <sup>-1</sup> ) et en mélange réactionnel post co-électrolyse (50 000 h <sup>-1</sup> ), à pression atmosphérique.	150
Figure III.41 :	Diffractogrammes de poudre du catalyseur Ni/CZP-CP(Na,T)OPD après réduction et après test.	151
Figure III.42 :	Résultats catalytiques des différents types de catalyseurs présentés dans ce chapitre en mélange post co-électrolyse (50 000 h <sup>-1</sup> ), à pression atmosphérique.	153
Figure III.43 :	(a) Rendement en CH <sub>4</sub> en fonction du temps et de la température en conditions sévères de co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> (180 000 h <sup>-1</sup> ) à pression atmosphérique, pour les catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ,T) et Ni/CZP-com. (b) Etude de la température de réactivation après la perte de conversion en conditions sévères de co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> (180 000 h <sup>-1</sup> ), à pression atmosphérique.	155
Figure IV.1 :	Séquence d'étapes élémentaires pour la méthanation de CO <sub>2</sub> , proposée par Weatherbee et Bartholomew. <sup>48</sup>	160
Figure IV.2 :	(a) Schéma de réaction menant à (b) l'ensemble des équations de vitesse retenues et générées à partir c) des étapes élémentaires correspondant à	161

	ce schéma, d'après Xu et Froment. <sup>52</sup>	
Figure IV.3 :	CO formé par cycle redox d'après le mécanisme de Ussa Aldana <i>et al.</i> <sup>56</sup>	163
Figure IV.4 :	Etapes élémentaires d'après le modèle d'Alstrup. <sup>63</sup>	165
Figure IV.5 :	Schéma des étapes élémentaires d'une réaction en catalyse hétérogène (d'après la figure de Fontes <sup>213</sup> ).	167
Figure IV.6 :	Résultats catalytiques du catalyseur Ni/CZP-CP(Na) à 469 °C en conditions de co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> (756 000 h <sup>-1</sup> ) à pression atmosphérique : rendement en CH <sub>4</sub> en fonction de différents rapports du débit molaire à la masse de catalyseur (F/m) et en fonction de différentes fractions de tailles de grains.	168
Figure IV.7 :	Rendement en CH <sub>4</sub> en fonction du temps et de la température pour la procédure de vieillissement.	169
Figure IV.8 :	Modélisation des réactions considérées dans l'étude cinétique.	170
Figure IV.9 :	Influence des pressions partielles des réactifs et des produits sur la réaction de méthanation de CO <sub>2</sub> .	171
Figure IV.10 :	Linéarisation de l'Équation IV.1 en méthanation de CO <sub>2</sub> .	172
Figure IV.11 :	Linéarisation de l'Équation IV.2 en méthanation de CO <sub>2</sub> .	173
Figure IV.12 :	Linéarisation de l'Équation IV.3 en méthanation de CO <sub>2</sub> .	173
Figure IV.13 :	Linéarisation de l'Équation IV.8 adaptée en méthanation de CO <sub>2</sub> .	174
Figure IV.14 :	Droites d'Arrhenius pour la méthanation de CO <sub>2</sub> .	175
Figure IV.15 :	Influence des pressions partielles des composés sur la réaction de RWGS.	176
Figure IV.16 :	Influence de la pression partielle de CO sur la réaction de WGS.	176
Figure IV.17 :	Linéarisation de l'Équation VI.9 en RWGS.	177
Figure IV.18 :	Vérification de l'Équation IV.6 en RWGS.	177
Figure IV.19 :	Vérification de l'Équation IV.7 en RWGS.	178
Figure IV.20 :	Linéarisation de l'Équation IV.11 adaptée en RWGS à 375°C.	179
Figure IV.21 :	Droites d'Arrhenius pour la réaction inverse du gaz à l'eau.	179
Figure IV.22 :	Influence des pressions partielles des réactifs sur la méthanation de CO.	180
Figure IV.23 :	Linéarisation de l'Équation VI.12.	180
Figure IV.24 :	Droites d'Arrhenius pour la réaction inverse du gaz à l'eau.	181
Figure IV.25 :	Conversion de CO modélisée sans ajustement (à gauche) et après ajustement (à droite) et conversion de CO expérimentale en fonction de la masse équivalente de catalyseur à 450, 410, 430, 390 et 370 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur de référence).	184
Figure IV.26 :	Conversion de CO <sub>2</sub> modélisée sans ajustement (à gauche) et après ajustement (à droite) et conversion de CO <sub>2</sub> expérimentale en fonction de la masse équivalente de catalyseur à 450, 410, 430, 390 et 370 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur de référence).	184
Figure IV.27 :	Conversion de H <sub>2</sub> modélisée sans ajustement (à gauche) et après ajustement (à droite) et conversion de H <sub>2</sub> expérimentale en fonction de la masse équivalente de catalyseur à 450, 410, 430, 390 et 370 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur de référence).	185
Figure IV.28 :	Rendement en CH <sub>4</sub> modélisé sans ajustement (à gauche) et après ajustement (à droite) et rendement en CH <sub>4</sub> expérimental en fonction de la	185

	masse équivalente de catalyseur à 450, 410, 430, 390 et 370 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur de référence).	
Figure IV.29 :	Courbes de parité de la conversion de CO avant et après ajustement, en mélange post co-électrolyse.	187
Figure IV.30 :	Courbes de parité de la conversion de CO <sub>2</sub> avant et après ajustement, en mélange post co-électrolyse.	187
Figure IV.31 :	Courbes de parité de la conversion de H <sub>2</sub> avant et après ajustement, en mélange post co-électrolyse.	188
Figure IV.32 :	Courbes de parité du rendement en CH <sub>4</sub> avant et après ajustement, en mélange post co-électrolyse.	188
Figure IV.33 :	Conversion de CO modélisée et conversion de CO expérimentale en fonction de la masse équivalente de catalyseur à 400, 350, 330, 310 et 275 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur optimisé).	192
Figure IV.34 :	Conversion de CO <sub>2</sub> modélisée et conversion de CO <sub>2</sub> expérimentale en fonction de la masse équivalente de catalyseur à 400, 350, 330, 310 et 275 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur optimisé).	192
Figure IV.35 :	Conversion de H <sub>2</sub> modélisée et conversion de H <sub>2</sub> expérimentale en fonction de la masse équivalente de catalyseur à 400, 350, 330, 310 et 275 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur optimisé).	193
Figure IV.36 :	Rendement en CH <sub>4</sub> modélisé et rendement en CH <sub>4</sub> expérimental en fonction de la masse équivalente de catalyseur à 400, 350, 330, 310 et 275 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur optimisé).	193
Figure IV.37 :	Courbe de parité de la conversion de CO après ajustement, en mélange post co-électrolyse (catalyseur optimisé).	194
Figure IV.38 :	Courbe de parité de la conversion de CO <sub>2</sub> après ajustement, en mélange post co-électrolyse (catalyseur optimisé).	194
Figure IV.39 :	Courbe de parité de la conversion de H <sub>2</sub> après ajustement, en mélange post co-électrolyse (catalyseur optimisé).	194
Figure IV.40 :	Courbe de parité du rendement en CH <sub>4</sub> après ajustement, en mélange post co-électrolyse (catalyseur optimisé).	194
<hr/>		
Figure V.1 :	Rendement en CH <sub>4</sub> en fonctionnement Start-Off à 50 000 h <sup>-1</sup> (catalyseur optimisé) ; en vert le rendement en CH <sub>4</sub> (%) et en bleu la température du four (°C).	202
Figure V.2 :	Rendement en CH <sub>4</sub> en fonctionnement Start-Off à 200 000 h <sup>-1</sup> (catalyseur optimisé) ; en vert le rendement en CH <sub>4</sub> (%) et en bleu la température du four (°C) avec les températures d'amorçage (> à 250 °C) à 258 °C (●), 260 °C (●) et 263 °C (●).	202
Figure V.3 :	Isotherme à 250 °C en conditions sévères post co-électrolyse (catalyseur optimisé).	204
Figure V.4 :	Profil TPO après test en isotherme.	206
Figure V.5 :	Mousse métallique en aluminium utilisée.	208
Figure V.6 :	Procédure d'enduction (d'après Frey <sup>38</sup> ).	210

Figure V.7 :	Evolution de la masse de CZP ancrée par volume de mousse en fonction du nombre d'étapes d'enduction (après bain ultrasons) pour deux mousses de porosité différente.	211
Figure V.8 :	Evolution de la masse de Ni <sup>0</sup> ancrée par volume de mousse en fonction du nombre d'étapes d'enduction (après bain ultrasons) pour deux mousses de porosité différente.	212
Figure V.9 :	Schéma du réacteur-échangeur semi-pilote situé au CEA et utilisé pour réaliser les tests de méthanation sur monolithe. <sup>38</sup>	214
Figure V.10 :	Schéma du réacteur-échangeur.	214
Figure V.11 :	Au-dessus : valeurs à l'équilibre thermodynamique en méthanation de CO <sub>2</sub> à 1, 10 et 20 bars. En dessous : Conversion de CO <sub>2</sub> fonction de la chronologie des tests catalytiques réalisés en méthanation de CO <sub>2</sub> . Tests n°1-5 : influence de la température (4 000 h <sup>-1</sup> , 280-320 °C, 5,0 bar). Tests n°4,6, 7 : influence de la pression totale (4 000 h <sup>-1</sup> , 310 °C, 5,0-15 bar). Tests n°8,4,9,10 : influence du GHSV (3 000-8 000 h <sup>-1</sup> , 310°C, 5,0 bar).	216
Figure V.12 :	Conversion de CO <sub>x</sub> en fonction de la chronologie des tests catalytiques réalisés en conditions de mélange post co-électrolyse. Tests n°11-12 : influence de la pression totale (1 050 h <sup>-1</sup> , 310 °C, 5-10 bar). Test n°13 : influence du GHSV (2 100 h <sup>-1</sup> , 310°C, 10 bar). Tests n°14-15 : influence de la température (2 100 h <sup>-1</sup> , 310-320 °C, 5 bar). Test n°4 : point retour en conditions de méthanation de CO <sub>2</sub> (5 000 h <sup>-1</sup> , 280 °C, 5 bar).	218
<hr/>		
Figure A1.1 :	(a) isotherme de physisorption d'azote et (b) distribution de la taille des pores, du support commun et des imprégnations 1-4.	225
Figure A1.2 :	Diffractogrammes RX du support commun et des catalyseurs 1-4.	226
Figure A1.3 :	Profils TPR du support commun et des catalyseurs 1-4.	227
Figure A1.4 :	Profils TPD-H <sub>2</sub> des catalyseurs 1-4.	228
Figure A1.5 :	Résultats catalytiques des catalyseurs 1-4, (a) en méthanation CO/CO <sub>2</sub> (45 000 h <sup>-1</sup> ) et (b) en mélange réactionnel post co-électrolyse (50 000 h <sup>-1</sup> ), à pression atmosphérique.	229
Figure A2.1 :	Profils TPR des oxydes CeO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub> (abscisse à gauche) et NiO (abscisse à droite).	230

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 :	Evolution du coût de l'électricité (€/MWh) en fonction de la maîtrise de la consommation et du taux d'EnR. (Adapté de ADEME « Vers Un mix électrique 100 % renouvelable En 2050 » <sup>7</sup> )	3
Tableau I.2 :	Classification des systèmes de stockage de l'énergie électrique.	7
Tableau I.3 :	Composition des différents flux de l'unité de méthanation Lurgi. <sup>26</sup>	17
Tableau I.4 :	Composition des différents flux de l'unité de méthanation TREMP. <sup>33</sup>	19
Tableau I.5 :	Dimensions de réacteurs-échangeurs pour un contrôle de la température. <sup>25</sup>	21
Tableau I.6 :	Projets en démonstration et unités commerciales mondiaux pour la méthanation de CO <sub>2</sub> . <sup>40</sup>	24
Tableau I.7 :	Résumé des principaux paramètres opérationnels de l'électrolyse alcaline, PEM et SOEC. ( <sup>a</sup> ) Rendement = débit H <sub>2</sub> (Nm <sup>3</sup> /h) x PCS H <sub>2</sub> (3,55 kWh/Nm <sub>3</sub> ) / Puissance électrique (kW)).	27
Tableau I.8 :	Conditions opératoires proposées par le CEA pour un scénario permettant 64% de conversion sans formation de méthane.	29
Tableau I.9 :	Composition du flux gazeux post co-électrolyse retenue dans CHOCHCO.	29
Tableau I.10 :	Méthanation de CO <sub>2</sub> par deux mécanismes dissociatifs type Langmuir-Hinshelwood : (a) (dissociation de CO) et (b) (dissociation de CO assistée par l'hydrogène). <sup>58</sup> (* : site actif)	34
Tableau I.11 :	Mécanismes de désactivation catalytique.	44
Tableau I.12 :	Aperçu des modèles cinétiques présentés dans la littérature.	48
Tableau II.1:	Définitions des conversions de CO, CO <sub>2</sub> et CO <sub>x</sub> , de la sélectivité et du rendement en CH <sub>4</sub> (avec F un débit molaire).	63
Tableau II.2 :	Composition molaire gazeuse et débit volumique en conditions de co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> (45 000 h <sup>-1</sup> ).	67
Tableau II.3 :	Composition molaire gazeuse et débit volumique en conditions mélange post co-électrolyse (50 000 h <sup>-1</sup> ).	69
Tableau II.4 :	Identification et caractéristiques des phases principales.	78
Tableau III.1:	Nomenclature des supports CZP préparés par les méthodes pseudo sol-gel CZP-SG, coprécipitation CZP-CP(Na) et combustion colloïdale CZP-CC et des catalyseurs correspondants Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CC.	91
Tableau III.2:	Propriétés texturales des supports CZP-SG, CZP-CP(Na), et CZP-CC et des catalyseurs Ni/ CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na), Ni/ CZP-CC ; densité apparente des catalyseurs. (/ : donnée manquante).	93
Tableau III.3 :	Résultats de l'analyse EDX (réalisée sur les régions marquées d'un rectangle vert sur la Figure III.2, sauf composite CZP-CC-SiO <sub>2</sub> ) des supports CZP-SG, CZP-CP(Na), CZP-CC et du composite CZP-CC-SiO <sub>2</sub> . (- : non présent).	95



Tableau III.4 :	Caractéristiques DRX des supports CZP-SG, CZP-CP(Na), CZP-CC et des catalyseurs Ni/ CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CC. (- : non présent).	97
Tableau III.5 :	Consommation totale d'hydrogène (TPR) et pourcentage de réduction de la cérine des supports CZP-SG, CZP-CP(Na), CZP-CC et des catalyseurs correspondants.	99
Tableau III.6 :	Quantité totale d'hydrogène désorbé (TPD-H <sub>2</sub> ), surface de Ni <sup>0</sup> , taille des particules de Ni <sup>0</sup> et dispersion de Ni <sup>0</sup> des catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CC.	101
Tableau III.7 :	Densité apparente des catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CC ; masse de catalyseur utilisée pour les tests catalytiques en co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> (45 000 h <sup>-1</sup> ) et en mélange post co-électrolyse (50 000 h <sup>-1</sup> ) et surface de NiO associée (calculée à partir de S <sub>Ni<sup>0</sup></sub> , TPD-H <sub>2</sub> <sup>2</sup> ).	102
Tableau III.8 :	Tailles des cristallites de nickel et paramètres de maille des phases du support des catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CC après réduction et après test. (- : non présent).	105
Tableau III.9 :	Nomenclature des supports synthétisés en fonction du sel de carbonates utilisé et de la méthode de lavage, CZP-CP(Na, faible lavage), CZP-CP(Na), CZP-CP(NH <sub>4</sub> , aucun lavage), CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et des catalyseurs correspondants Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> , aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ).	107
Tableau III.10 :	Composition de surface des supports CZP-CP(Na, faible lavage) et CZP-CP(Na).	109
Tableau III.11 :	Propriétés texturales des supports CZP-CP(Na, faible lavage), CZP-CP(Na), CZP-CP(NH <sub>4</sub> , aucun lavage), CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) ; densité apparente des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> , aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> )	110
Tableau III.12 :	Paramètres de maille et tailles des cristallites des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> , aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ).	112
Tableau III.13 :	Consommation totale d'hydrogène (TPR) et pourcentage de réduction de la cérine des supports CZP-CP(Na, faible lavage), CZP-CP(Na, lavage), CZP-CP(NH <sub>4</sub> , aucun lavage), CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et des catalyseurs correspondants.	113
Tableau III.14 :	Quantité totale d'hydrogène désorbé (TPD-H <sub>2</sub> ), surface de NiO, taille des particules de NiO et dispersion de NiO des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> , aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ).	114
Tableau III.15 :	Densité apparente des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> , aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) ; masse de catalyseur utilisée pour les tests catalytique en co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> (45 000 h <sup>-1</sup> ) et en mélange post co-électrolyse (50 000 h <sup>-1</sup> ) et surface de Ni <sup>0</sup> associée (calculée à partir de S <sub>Ni<sup>0</sup></sub> , TPD-H <sub>2</sub> ).	116
Tableau III.16 :	Tailles des cristallites de nickel des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na, faible lavage) et Ni/CZP-CP(Na) après réduction et après test. (- : non présent).	119
Tableau III.17 :	Compositions gazeuses en méthanation de CO, de CO <sub>2</sub> et en co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> pour le test complémentaire réalisé sur le catalyseur	120

	Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), à pression atmosphérique.	
Tableau III.18 :	Nomenclature des supports synthétisés en fonction de la méthode de préparation, CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), CZP-CP(NH <sub>4</sub> ,T) et CZP-com, et des catalyseurs correspondants Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ,T) et Ni/CZP-com.	124
Tableau III.19 :	Propriétés texturales des supports CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), CZP-CP(NH <sub>4</sub> ,T) et CZP-com et des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ,T) et Ni/CZP-com ; densité apparente des catalyseurs. (/ : donnée manquante).	126
Tableau III.20 :	Caractéristiques DRX des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ,T) et Ni/CZP-com. (- : non présent).	127
Tableau III.21 :	Quantité totale d'hydrogène désorbé (TPD-H <sub>2</sub> ), surface de NiO, taille des particules de Ni <sup>0</sup> et dispersion de Ni <sup>0</sup> des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ,T) et Ni/CZP-com.	128
Tableau III.22 :	Densité apparente des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ,T) et Ni/CZP-com ; masse de catalyseur utilisée pour les tests catalytiques en co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> (45 000 h <sup>-1</sup> ) et en mélange post co-électrolyse (50 000 h <sup>-1</sup> ) et surface de Ni <sup>0</sup> associée (calculée à partir de S <sub>Ni<sup>0</sup></sub> , TPD-H <sub>2</sub> ).	129
Tableau III.23 :	Tailles des cristallites de nickel après réduction et après test pour les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ,T) et Ni/CZP-com.	131
Tableau III.24 :	Nomenclature des supports préparés avec praséodyme, CZP-CP(NH <sub>4</sub> ), et sans praséodyme, CZ-CP(NH <sub>4</sub> ), et des catalyseurs correspondants CZP-Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> ).	134
Tableau III.25 :	Propriétés texturales des supports CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et CZ-CP(NH <sub>4</sub> ) et des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> ) ; densité apparente des catalyseurs.	135
Tableau III.26 :	Caractéristiques DRX des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> ).	136
Tableau III.27 :	Consommation totale d'hydrogène (TPR) et pourcentage de réduction de la cérine des supports Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> ) et des catalyseurs correspondants.	137
Tableau III.28 :	Quantité totale d'hydrogène désorbé (TPD-H <sub>2</sub> ), surface de Ni <sup>0</sup> , taille des particules de Ni <sup>0</sup> et dispersion de Ni <sup>0</sup> des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> ).	138
Tableau III.29 :	Densité apparente des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ) et Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> ) ; masse de catalyseur utilisée pour les tests catalytiques en co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> (45 000 h <sup>-1</sup> ) et en mélange post co-électrolyse (50 000 h <sup>-1</sup> ) et surface de NiO associée (calculée à partir de S <sub>Ni<sup>0</sup></sub> , TPD-H <sub>2</sub> ).	139
Tableau III.30 :	Nomenclature des supports oxyde mixte, CZP-CP(Na,T)OM, et oxyde partiellement démixé CZP-CP(Na,T)OPD, et des catalyseurs correspondants Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD.	143
Tableau III.31 :	Caractéristiques DRX des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD. (- : non présent).	144
Tableau III.32 :	Propriétés texturales des supports des supports CZP-CP(Na,T)OM et CZP-CP(Na,T)OPD et des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD ; densité apparente des catalyseurs. (/ : donnée manquante).	146
Tableau III.33 :	Consommation totale d'hydrogène (TPR) et pourcentage de réduction de	147

la cérine des supports CZP-CP(Na,T)OM et CZP-CP(Na,T)OPD et des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD

Tableau III.34 :	Quantité totale d'hydrogène désorbé (TPD-H <sub>2</sub> ), surface de NiO, taille des particules de NiO et dispersion de NiO des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD.	148
Tableau III.35 :	Densité apparente des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD ; masse de catalyseur utilisée pour les tests catalytiques en co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> (45 000 h <sup>-1</sup> ) et en mélange post co-électrolyse (50 000 h <sup>-1</sup> ) et surface de Ni <sup>0</sup> associée (calculée à partir de S <sub>Ni<sup>0</sup></sub> , TPD-H <sub>2</sub> ).	150
Tableau III.36 :	Taille des cristallites de Ni <sup>0</sup> après réduction et après test du catalyseur Ni/CZP-CP(Na,T)OPD. (- : non présent).	151
<hr/>		
Tableau IV.1 :	Etapas élémentaires d'après le mécanisme proposé par Ussa Aldana <i>et al.</i> <sup>56</sup> (* : site actif)	162
Tableau IV.2 :	Mécanisme de WGS sur un métal noble d'après Wheeler <i>et al.</i> <sup>192</sup> (* : site actif sur la surface d'un métal).	164
Tableau IV.3 :	Mécanisme de WGS en présence de cérine d'après Wheeler <i>et al.</i> <sup>192</sup> (* : site actif sur la surface d'un métal).	164
Tableau IV.4 :	Paramètres cinétiques calculés à partir des données expérimentales à faibles conversions pour la méthanation de CO <sub>2</sub> .	175
Tableau IV.5 :	Paramètres cinétiques calculés à partir des données expérimentales à faibles conversions pour la réaction de RWGS d'après le modèle de Wheeler <i>et al.</i> <sup>192</sup>	178
Tableau IV.6 :	Paramètres cinétiques calculés à partir des données expérimentales à faibles conversions pour la réaction de RWGS d'après le modèle de Xu et Froment <sup>52</sup> .	179
Tableau IV.7 :	Paramètres cinétiques calculés à partir des données expérimentales à faibles conversions pour la méthanation de CO.	181
Tableau IV.8 :	Tableau récapitulatif des 16 paramètres cinétiques estimés sur le catalyseur de référence sans ajustement.	182
Tableau IV.9 :	Paramètres cinétiques finaux estimés sur le catalyseur de référence Ni/CZP-CP(Na) pour les réactions de méthanation de CO et de CO <sub>2</sub> et pour la réaction inverse du gaz à l'eau.	189
Tableau IV.10 :	Vu d'ensemble de quelques valeurs des énergies d'activation rapportées dans la littérature.	189
Tableau IV.11 :	Paramètres cinétiques réajustés estimés sur le catalyseur optimisé Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ,T) pour les réactions de méthanation de CO et de CO <sub>2</sub> et pour la réaction inverse du gaz à l'eau.	195
<hr/>		
Tableau V.1 :	Conditions des tests Start-Off.	201
Tableau V.2 :	Quantité totale de carbone convertible entrant (hors CH <sub>4</sub> entrant), quantité de carbone convertible converti en CH <sub>4</sub> , et quantité de carbone convertible non converti en CH <sub>4</sub> durant l'isotherme.	205

Tableau V.3 :	Surface de nickel métallique avant et après test en isotherme (250 °C, 200 000 h <sup>-1</sup> , 86,5 jours).	205
Tableau V.4 :	Quantité totale de carbone convertible entrant (hors CH <sub>4</sub> entrant), quantité de carbone convertible converti en CH <sub>4</sub> , quantité de carbone convertible converti en C <sub>s</sub> et quantité de carbone convertible non converti durant l'isotherme.	207
Tableau V.5 :	Masse de support CZP ancrée par unité de volume de mousse et nombre d'étape d'enduction pour chaque mousse.	211
Tableau V.6 :	Masse de nickel métallique par unité de volume de mousse et nombre d'étape d'enduction pour chaque mousse.	213
Tableau V.7 :	Conditions expérimentales des essais catalytiques en méthanation de CO <sub>2</sub> dans le réacteur-échangeur semi-pilote.	215
Tableau V.8 :	Conditions expérimentales des essais catalytiques en méthanation post co-électrolyse dans le réacteur-échangeur semi-pilote.	217
<hr/>		
Tableau A1.1 :	Nomenclature du support commun et des catalyseurs 1-4.	225
Tableau A1.2 :	Propriétés texturales du support commun et des catalyseurs 1-4 ; densité apparente des catalyseurs.	226
Tableau A1.3. :	Caractéristiques DRX du support commun et des catalyseurs 1-4.	226
Tableau A1.4 :	Consommation totale d'hydrogène et pourcentage de réduction de la cérine du support commun et des catalyseurs 1-4.	227
Tableau A1.5 :	Quantité totale d'hydrogène désorbé (TPD-H <sub>2</sub> ), surface de Ni <sup>0</sup> , taille des particules de NiO et dispersion de NiO des catalyseurs 1-4.	228
Tableau A1.6 :	Densité apparente des catalyseurs 1-4 ; masse de catalyseur utilisée pour les tests catalytiques en co-méthanation CO/CO <sub>2</sub> (45 000 h <sup>-1</sup> ) et en mélange post co-électrolyse (50 000 h <sup>-1</sup> ) et surface de Ni <sup>0</sup> associée (calculée à partir de S <sub>Ni<sup>0</sup></sub> , TPD-H <sub>2</sub> ).	229

## LISTE DES ÉQUATIONS

Équation I.1 :	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta_r H^0_{298\text{ K}} = -206 \text{ kJ/mol}$	15
Équation I.2 :	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \quad \Delta_r H^0_{298\text{ K}} = -165 \text{ kJ/mol}$	15
Équation I.3 :	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2 \quad \Delta_r H^0_{298\text{ K}} = -41 \text{ kJ/mol}$	15
Équation I.4 :	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$	28
Équation I.5 :	$\text{CO}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CO} + \text{O}^{2-}$	28
Équation I.6 :	$\text{O}^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	28
Équation I.7 :	$\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \quad \Delta_r H^0_{298\text{ K}} = -131 \text{ kJ/mol}$	28
Équation I.8 :	$2\text{CO}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{s})} + \text{CO}_{2(\text{g})} \quad \Delta_r H^0_{298\text{ K}} = -172 \text{ kJ/mol}$	28
Équation I.9 :	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O} \quad \Delta_r H^0_{298\text{ K}} = 41 \text{ kJ/mol}$	30
Équation I.10 :	$2\text{CO} + 5\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$	30
Équation I.11 :	$2\text{CO}_2 + 7\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$	30
Équation I.12 :	$\text{CeO}_2 \rightleftharpoons \text{CeO}_{2-x} + \frac{1}{2}x \text{O}_2$	41
Équation I.13 :	$\text{Ni}_{(\text{s})} + 4\text{CO}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{g})}$	44
Équation I.14 :	$\text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \quad \Delta_r H^0_{298\text{ K}} = -131 \text{ kJ/mol}$	45
Équation I.15 :	$\text{CO}_{2(\text{g})} + 2\text{H}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{C}_{(\text{s})} + 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \quad \Delta_r H^0_{298\text{ K}} = -90 \text{ kJ/mol}$	45
Équation I.16 :	$\text{C}_{(\text{s})} + \text{O}_{2(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{g})}$	45
Équation I.17 :	$\text{C}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons \text{CO}_{(\text{g})} + \text{H}_{2(\text{g})}$	45
Équation II.1 :	$\Delta G^0(T, P) = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -RT \cdot \ln K(T)$	61
Équation II.2 :	$G(n_i, T, P) = \sum_{i=0}^k \mu^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}$	62
Équation II.3 :	$GHSV (h^{-1}) = \frac{Q \times \rho}{m}$	67
Équation II.4 :	$\frac{1}{\left[ V_a \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right) \right]} = \frac{C - 1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$	75
Équation II.5 :	$S = \frac{V_m N a A}{V}$	75
Équation II.6 :	$\rho = \frac{\text{masse (g)}}{\text{volume apparent (cm}^3\text{)}}$	76
Équation II.7 :	$2d_{\text{hkl}} \sin \theta = n\lambda$	77
Équation II.8 :	$a_{\text{cubique à face centrée}} = d_{\text{hkl}} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	78
Équation II.9 :	$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$	78
Équation II.11 :	$\text{NiO}_{(\text{s})} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Ni}_{(\text{s})}^0 + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	79
Équation II.10 :	$2\text{CeO}_{2(\text{s})} + \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_{3(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$	79

Équation II.12 :	$\text{Pr}_6\text{O}_{11(s)} + 2\text{H}_2(g) \rightarrow 3\text{Pr}_2\text{O}_3(s) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$	79
Équation II.13 :	$K = \frac{n_0}{QC_0}$	79
Équation II.14 :	$P = \frac{\beta n_0}{QC_0}$	80
Équation II.15 :	$\frac{\varepsilon_B V \beta}{Q(T_f - T_0)}$	81

Équation IV.1 :	$r_{\text{métCO}_2} = \frac{k_{\text{métCO}_2} \cdot \sqrt{P_{\text{CO}_2}} \cdot P_{\text{H}_2}^{1,5}}{(\sqrt{P_{\text{H}_2}} + K_1 \cdot \sqrt{P_{\text{CO}_2}} + K_2 \cdot P_{\text{H}_2} \cdot \sqrt{P_{\text{CO}_2}})^2}$	161
Équation IV.2 :	$r_{\text{métCO}_2} = \frac{k_{\text{métCO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot \sqrt{P_{\text{H}_2}}}{(1 + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})^2}$	162
Équation IV.3 :	$r_{\text{métCO}_2} = \frac{k_{\text{métCO}_2} \cdot b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot b_{\text{H}_2\text{péri}} \cdot P_{\text{H}_2}}{(1 + b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}) \cdot (1 + b_{\text{H}_2\text{péri}} \cdot P_{\text{H}_2})}$	162
Équation IV.4 :	$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_{\text{RWGS}} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot k_{\text{réd}} \cdot b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{k_{\text{réd}} \cdot b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} + k_{\text{RWGS}} \cdot P_{\text{CO}_2} (1 + b_{\text{H}_2\text{péri}} \cdot P_{\text{H}_2}) \cdot (1 + b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2})}$	163
Équation IV.5 :	$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_{\text{RWGS}} \cdot b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{(1 + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} + b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} + b_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}} + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}})^2}$	164
Équation IV.6 :	$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_{\text{RWGS}} \cdot b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{(1 + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} + b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2})^2}$	164
Équation IV.7 :	$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_{\text{RWGS}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{(1 + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})^2}$	165
Équation IV.8 :	$r_{\text{métCO}_2} = \frac{k_{\text{métCO}_2} \cdot b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot b_{\text{H}_2\text{péri}} \cdot P_{\text{H}_2}}{(1 + b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} + b_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot (1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} + b_{\text{H}_2\text{péri}} \cdot P_{\text{H}_2})}$	174
Équation IV.9 :	$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_{\text{RWGS}} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot k_{\text{réd}} \cdot b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{k_{\text{réd}} \cdot b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} + k_{\text{RWGS}} \cdot P_{\text{CO}_2}^2 \cdot b_{\text{CO}_2}}$	177
Équation IV.10 :	$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_{\text{RWGS}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{(1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})^2}$	178
Équation IV.11 :	$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_{\text{RWGS}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{(1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})^2}$	179
Équation IV.12 :	$r_{\text{métCO}} = \frac{k_{\text{métCO}} \cdot b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{(1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})^2}$	180

Équation V.1 :	$\text{GHSV (h}^{-1}\text{)} = \frac{\text{Débit (Nl/h)}}{\text{Volume apparent des mousses (l)}}$	215
----------------	----------------------------------------------------------------------------------------------------	-----











# CHAPITRE I

## INTRODUCTION



Ce travail de thèse a été financé par l'ANR (n° ANR-13-SEED-0002-03) dans le cadre du projet CHOCHCO (CHaîne Optimisée flexible de Co-électrolyse de CO<sub>2</sub> et d'eau et d'Hydrogénation de CO en méthane de synthèse), porté par ENGIE-Crigen (Centre de Recherche et Innovation Gaz et Energies Nouvelles de ENGIE, Paris). Les collaborateurs du projet sont le CEA-Liten (Centre de l'Énergie Atomique, Laboratoire d'Innovations pour les Technologies des Energies nouvelles et les Nanomatériaux, Grenoble), EnerCat (issue du rapprochement entre l'IRMA et la CTI, Plœmeur), et l'ICPEES (Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé, Strasbourg).

L'objectif est de valoriser le CO<sub>2</sub> et de stocker la surproduction électrique issue des énergies renouvelables par transformation en un vecteur gaz, le méthane, filière appelée Power-to-Gas ou plus particulièrement Power-to-Methane.

## I.1 Contexte

### I.1.1 La production d'électricité d'origine renouvelable en France

En 2016, la production d'électricité en France métropolitaine a atteint 531,3 TWh, en recul de 2,7% par rapport à 2015 (546,0 TWh) (Figure I.1). Cette baisse de production est expliquée par l'arrêt de plusieurs centrales nucléaires en raison de contrôles demandés par l'Autorité de sûreté nucléaire en novembre 2016. Cependant, plus des deux tiers de la production proviennent toujours du parc nucléaire (384 TWh, 72,3%). À côté de cela, près de 20% de la production est couverte par les énergies renouvelables (EnR) qui ont généré 101,4 TWh sur l'année 2016, en hausse de 6,6% par rapport à l'année précédente. En 2016, la puissance installée totale progresse de 1 508 MW par rapport à 2015. Cette augmentation est portée par le développement des énergies renouvelables (+2 215 MW, +5,1%) qui compense largement la réduction du parc thermique à combustible fossile (charbon, fioul et gaz) (-707 MW, -3,1%).

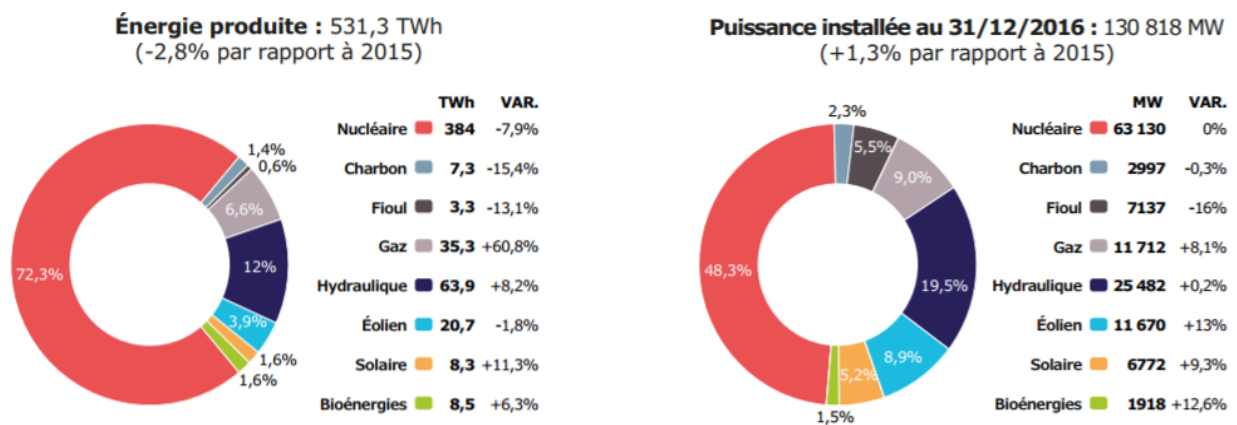


Figure I.1 : Structure et évolution de la production d'électricité et de la puissance installée en France en 2016 par rapport à 2015. (Source RTE<sup>1</sup>)

<sup>1</sup> RTE Synthèse de presse - Bilan électrique français 2016.

L'électricité renouvelable provient de six sources qui sont les énergies hydraulique, éolienne, solaire, géothermique, marine et les bioénergies (biogaz, déchets papeterie/carton, déchets urbains, bois-énergie et autres biocombustibles solides). L'hydroélectricité est la deuxième source d'électricité en 2016 (63,9 TWh, 12%) après le nucléaire, et montre une augmentation de 8,2 % par rapport à 2015. Dans le mix EnR, l'hydroélectricité représente 63,0% de l'énergie produite. L'énergie éolienne est la deuxième source EnR (20% de la production EnR) avec une production de 20,7 TWh en 2016. Malgré l'augmentation du parc installé, 2016 a connu une légère baisse de la production électrique éolienne causée par des conditions météorologiques défavorables en fin d'année. La production solaire a généré 8,3 TWh en 2016, en hausse de 11,3 % par rapport à 2015, bénéficiant de la concomitance entre l'augmentation de la capacité du parc solaire (+9,3%) et un bon ensoleillement durant l'été. L'énergie produite par les bioénergies est en augmentation (8,5 TWh en 2016, +6,3% par rapport à 2015) et représente 1,6% de la production électrique totale française. Aujourd'hui, le cumul de la puissance installée EnR se situe à 89 % de l'objectif des 51,7 GW fixés à l'horizon 2018 par le décret relatif à la Programmation Pluriannuelle de l'Energie<sup>2</sup> du 27 octobre 2016.

Le renouvelable est au cœur de nombreux scénarii de transition énergétique. Le « Paquet Energie-Climat »<sup>3</sup> adopté en 2008, a pour objectif de porter à 20% la part des énergies renouvelables dans la consommation d'énergie de l'Union Européenne (UE) d'ici 2020. En 2014 l'objectif a été prolongé, prévoyant que l'UE pousse la part de l'énergie produite à partir d'EnR à 27% en 2030.<sup>4</sup> La France s'est plus qu'alignée sur cet engagement à travers la *Loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte*<sup>5</sup> du 17 août 2015, qui a pour objectif de porter la part des EnR à 32% de la consommation finale d'énergie en 2030. A cet horizon, la production d'électricité de source EnR devra atteindre 40% du mix électrique et la part du nucléaire devra atteindre le seuil des 50%, contre 72% actuellement.

En France, l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME) souligne, dans son exercice de prospective énergétique « Visions 2030-2050 »<sup>6</sup>, la possibilité d'intégrer 100% d'EnR dans le mix électrique d'ici 2050. L'ADEME estime dans son cas de référence 100% EnR, que le coût de l'électricité d'origine 100% renouvelable s'élèverait, à cet horizon, à 119 €/MWh hors taxe contre un coût actuel de l'électricité de 91 €/MWh (Tableau I.1). Cette projection du coût est associée à des efforts supposés quant à la maîtrise de la demande électrique, fixant une consommation annuelle en 2050 à 422 TWh<sup>7</sup> (contre 531,3 TWh en 2016). Dans le scénario dit « moindre maîtrise de la

<sup>2</sup> Décret n° 2016-1442 du 27 octobre 2016 relatif à la Programmation Pluriannuelle de l'Energie.

<sup>3</sup> Rapport d'information déposé par la Commission Chargée des Affaires Européenne le 18 novembre 2018 sur le Paquet Energie-Climat.

<sup>4</sup> Communication du 22 janvier 2014 de la commission au Parlement Européen, au Conseil, au Comité Economique et Social Européen, et au Comité des Régions « Un cadre d'action en matière de climat et d'énergie pour la période comprise entre 2020 et 2030 ».

<sup>5</sup> LOI n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à « La transition énergétique pour la croissance verte ».

<sup>6</sup> Rapport ADEME de mai 2014. Contribution de l'ADEME à l'élaboration de visions énergétiques 2030-2050.

<sup>7</sup> Rapport ADEME d'avril 2015. Vers un mix électrique 100% renouvelable en 2050.

consommation », qui est une prolongation 2050 du scénario 2030 « Nouveau Mix » du Réseau de Transport et d'Électricité (RTE), la consommation annuelle augmenterait à 510 TWh,<sup>7</sup> induisant une hausse du coût de l'énergie électrique à 151 €/MWh. La variation du coût n'est pas linéaire car elle est liée aux hypothèses de coûts de combustibles et d'installation des différents moyens de production et de stockage considérés. Les différences de coûts totaux sont donc très certainement dans la marge d'erreur liée à l'incertitude sur ces hypothèses de coûts des énergies.<sup>7</sup> Ainsi, le coût de l'électricité issue d'un mix 100% EnR serait du même ordre de grandeur que celle d'un mix 40% EnR.

	<b>100% EnR cas de référence Ademe</b>	<b>100% EnR moindre maîtrise de la consommation</b>	<b>95% EnR</b>	<b>80% EnR</b>	<b>40% EnR</b>	<b>20% EnR actuel</b>
<b>Coût de l'énergie consommée (€/MWh HT)</b>	119	151	116	113	117	91

Tableau I.1 : Evolution du coût de l'électricité (€/MWh) en fonction de la maîtrise de la consommation et du taux d'EnR.  
(Adapté de ADEME « Vers Un mix électrique 100 % renouvelable En 2050 »<sup>7</sup>)

### I.1.2 Le besoin de stockage de l'électricité

Les EnR jouent un rôle dans la décarbonisation de l'économie. Elles sont un levier possible pour répondre aux problématiques environnementales, d'indépendance énergétique et d'épuisement des ressources. Cependant, une pénétration massive du renouvelable nécessite de transformer le système électrique et de repenser sa gestion. En effet, certaines sources EnR ont la particularité d'être souvent incontrôlables, bien qu'inépuisables, dépendantes des aléas météorologiques, plus ou moins prévisibles, et inégalement réparties sur le territoire français. Les ressources éolienne, photovoltaïque, hydraulique au fil de l'eau, géothermique et les énergies marines sont des énergies dites de « flux », par opposition aux énergies fossiles et nucléaires qui reposent sur des « stocks ». Parmi les EnR, seules la biomasse et l'hydraulique de barrage sont des énergies de stock. Contrairement aux moyens conventionnels de production d'électricité, les moyens de production utilisant ces sources d'énergie renouvelable de flux ne sont pas capables d'ajuster rapidement leur production à la demande réelle en électricité.

Comme exemples présentés dans la Figure I.2 pour 2016, les productions mensuelles d'électricité renouvelable en France fluctuent largement au fil des mois. Les profils éolien et solaire se caractérisent par une production variant du simple au double, ce qui marque leur caractère intermittent.

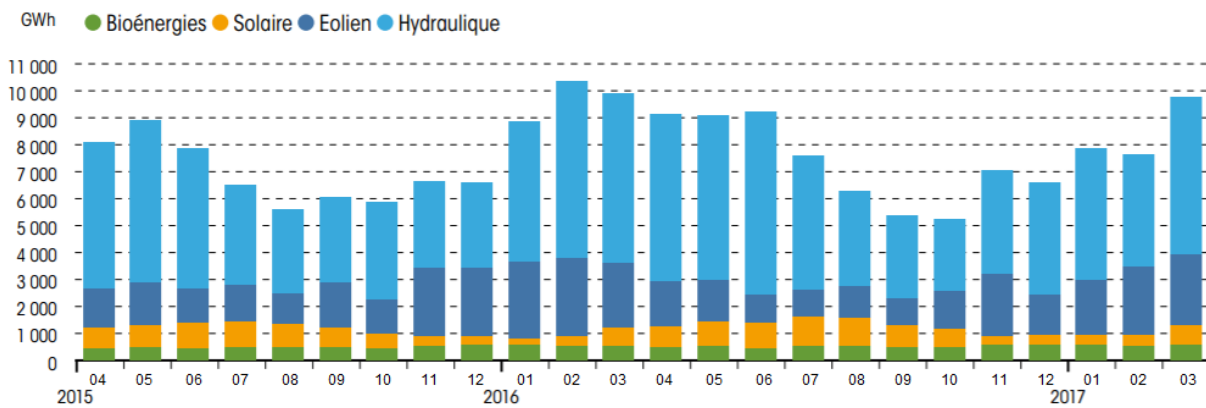


Figure I.2 : Productions éolienne, hydraulique, solaire et bioénergies mensuelles entre avril 2015 et mars 2017.  
(Source « Panorama de l'électricité renouvelable au 31 mars 2017 »<sup>8</sup>)

*Hydraulique.* Lorsqu'elle est associée à un réservoir, l'hydroélectricité est la seule énergie renouvelable modulable, qui a la possibilité d'augmenter très rapidement la production électrique en période de pointe. Les centrales hydrauliques se répartissent en différentes catégories en fonction de la durée de remplissage de leurs réservoirs. Les « centrales au fil de l'eau » dépendent du débit des fleuves. Elles sont situées principalement en plaine et ont de faibles capacités de modulations de par la capacité très réduite du réservoir en amont (durée de remplissage inférieure à 2 heures). Les « centrales éclusées », situées principalement dans les lacs en aval des moyennes montagnes, disposent d'un réservoir amont de taille moyenne (durée de remplissage comprise entre 2 et 400 heures). Les « centrales lacs » sont situées dans les lacs en aval des moyennes et hautes montagnes. La capacité du réservoir permet un stockage sur une plus longue période (durée de remplissage supérieure à 400 heures). Les centrales dites « STEP » (Stations de Transfert d'Énergie par Pompage), fonctionnent en cycles pompage-turbinage entre un réservoir inférieur et un réservoir. Le système de stockage STEP repose sur le principe de l'énergie potentiel gravitaire de deux réservoirs verticaux : l'eau est pompée d'un bassin inférieur vers un bassin supérieur lorsque l'électricité est produite en excès (période creuse), et en cas de besoin d'électricité, l'eau est reversée dans le bassin inférieur par gravité, en passant par une turbine qui produit l'électricité. L'électricité produite par les STEP est renouvelable à 70% dans la mesure où la remontée de l'eau préalable consomme de l'électricité.<sup>9</sup> Ce système de stockage contribue donc à utiliser au mieux la production d'énergie renouvelable lorsqu'elle est inutilisée faute de demande et de stockage (énergie dite fatale).

*Eolien.* La technologie éolienne transforme l'énergie du vent en énergie mécanique, par un rotor qu'il met en mouvement. La vitesse de rotation de l'éolienne entraînée par le mouvement des pales (5 à 15 tours par minute) peut être accélérée par un multiplicateur. Cette énergie mécanique est transmise au générateur qui la transforme en énergie électrique. Un parc éolien est constitué de plusieurs aérogénérateurs, espacés de plusieurs centaines de mètres, connectés par un réseau

<sup>8</sup> Rapport RTE. Panorama de l'électricité renouvelable au 31 mars 2017.

<sup>9</sup> Rapport RTE. Panorama de l'électricité renouvelable au 30 juin 2016.

interne souterrain ou sous-marin et raccordés au réseau public par l'intermédiaire d'un poste de livraison. Il n'existe pas de profil journalier type de production éolienne, que ce soit à l'échelle nationale ou régionale. La production éolienne peut être stable ou variable au cours d'une journée. Elle dépend de variables telles que la direction et la vitesse du vent, ou la technologie des éoliennes par exemple.

*Solaire.* La production solaire photovoltaïque se caractérise par un profil de production journalier ayant la forme d'une cloche centrée sur le midi solaire. Même si la production d'une installation peut subir des variations brusques, les variations nationales sont lissées par l'effet de foisonnement.

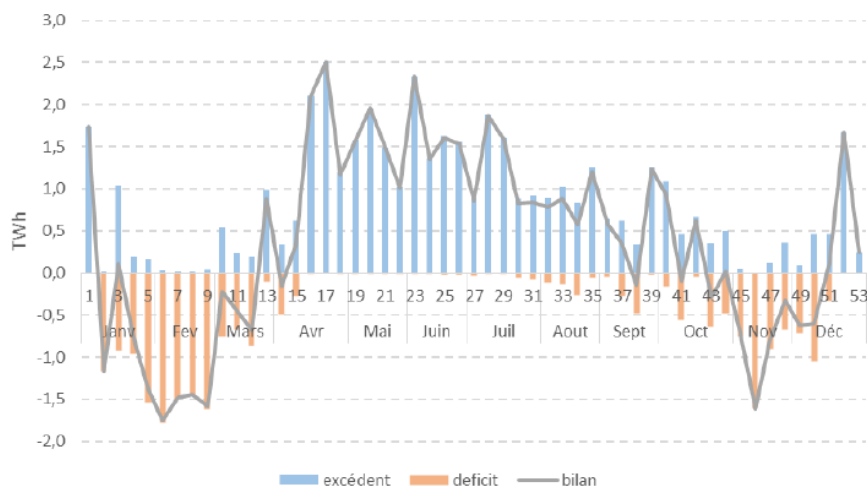
*Bioénergies.* Les bioénergies désignent l'ensemble des énergies tirées de la biomasse transformée, en électricité, en chaleur, en biogaz injecté dans les réseaux de gaz naturel gaz, ou en biocarburants. Le terme de biomasse regroupe toutes les matières organiques. Les ressources en biomasse peuvent être classées en plusieurs catégories selon leur origine : le bois (sous forme de bûches), les co-produits de bois (déchets produits par diverses transformations du bois), les sous-produits de l'industrie, les produits issus de l'agriculture et les sous-produits organiques (déchets urbains). Contrairement aux EnR qui dépendent des conditions climatiques, la filière bioénergies permet une production prévisible, disponible et modulable, ce qui facilite son insertion sur le réseau électrique.

Une étude ADEME<sup>10</sup> présente une modélisation simplifiée des excédents et déficits de production d'électricité vis-à-vis de la demande en France en 2050 (Figure I.3). Elle se fonde sur les hypothèses du scénario médian issu de l'exercice de prospective « Visions 2030-2050 » de l'ADEME, qui prévoit en 2050 une part d'EnR à 50% du mix électrique et une part de nucléaire qui ne représente plus que 25% du mix. L'étude estime que sur l'année 2050, la forte pénétration des EnR intermittentes dans le mix électrique conduira à des excédents résiduels, hors STEP, compris entre 44 et 91 TWh. Un équilibrage hebdomadaire, par le biais de technologies de stockage/déstockage à court terme, permettrait de diminuer les surplus mais ces derniers seraient toujours de 34 à 67 TWh en 2050. Ainsi, environ 7 à 16% de la production d'électricité en 2050 serait perdue (pour une production du mix électrique entre 422 et 510 TWh) si ces excédents ne sont pas valorisés par un système de stockage à long terme.

---

<sup>10</sup> Rapport ADEME de septembre 2014. Etude portant sur l'hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l'électricité excédentaire.





*Principales hypothèses :*

- Demande horaire
- Profils ENRe variables basées sur météo 2012
- Nucléaire : mini technique / disponibilité saisonnière / contrainte variation de charge +/-5%/h
- Part du mini technique des autres ENR
- Pas d'échanges d'électricité aux interconnexions
- STEP pris en compte (5,4 Gwe de pompage, 100 GWh – réservoir bas)
- Les contraintes locales liées au réseau ne sont pas prises en compte

Figure I.3 : Excédents et déficits de production hebdomadaire en 2050, scénario ADEME Vision.<sup>10</sup>

Les systèmes photovoltaïques et éoliens rendent l'équilibre entre l'offre et la demande plus difficile à obtenir, car ils augmentent le besoin de flexibilité au sein du système. L'intérêt économique du stockage de l'électricité provient de la diversité du mix électrique, où l'augmentation de la part des EnR intermittentes provoque fatalement une surproduction temporaire d'électricité. Récemment apparue comme un enjeu en France, notamment au sein des scénarii « Vision 2030-2050 » de l'ADEME, « négaWatt 2011 » on encore « GrDF 2050 », la conversion d'excédents de production d'électricité renouvelable en hydrogène (H<sub>2</sub>) ou méthane (CH<sub>4</sub>) pour leur injection dans l'infrastructure gazière semble une solution innovante.

### 1.1.3 Vers le stockage de l'électricité sur méthane de synthèse

#### 1.1.3.1 Technologies de stockage de l'électricité

Le stockage de l'électricité consiste à convertir l'énergie électrique en une autre forme d'énergie plus facilement stockable pour une utilisation ultérieure. De nombreuses technologies de stockage de l'énergie électrique ont été développées ces dernières décennies et se déclinent selon cinq catégories (Tableau I.2).

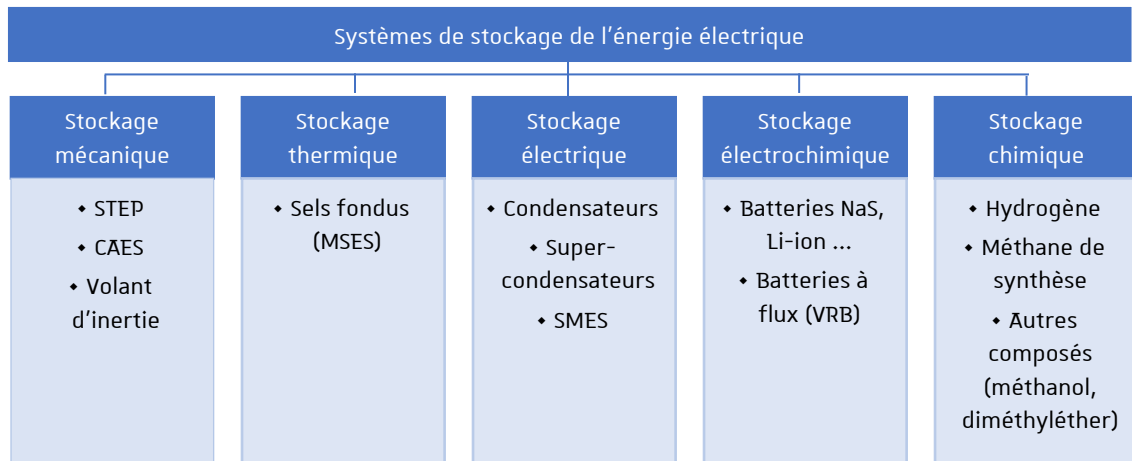


Tableau I.2 : Classification des systèmes de stockage de l'énergie électrique.

*Stockage mécanique.* Cette catégorie regroupe tout type de stockage d'énergie potentielle ou cinétique. Les voies les plus appropriées de stockage à grande échelle sont les Stations de Transfert de l'Énergie par Pompage (STEP, ou Pump Hydro Storage (PHS) en anglais), décrit paragraphe I.1.2, et le stockage par air comprimé (Compressed Air Energy Storage (CAES) en anglais). Le principe du CAES repose sur l'élasticité de l'air : l'électricité est utilisée pour comprimer l'air à très haute pression (100-300 bars) qui sera stocké dans un réservoir (cavité souterraine par exemple). Le déstockage de cette énergie s'effectue par détente de l'air dans une turbine qui entraîne un alternateur et produit de l'électricité. En France le projet ANR SEARCH (Stockage d'Électricité par Air comprimé avec Récupération de la Chaleur de compression) a pour objectif d'étudier un CAES adiabatique (partenaires : ENGIE-Crigen, Saint-Gobain, CEA-Liten, et ARMINES (Association pour la recherche et le développement des méthodes et processus industriels, Mines de Paris)). En France, compte tenu du bon équipement en barrages hydroélectriques et d'une topographie avantageuse avec de nombreux massifs montagneux, le choix a été fait de privilégier les STEP, alors que le CAES est plus privilégié en Allemagne par exemple. Le stockage mécanique inclut également les volants d'inertie (Flywheel) et les accumulateurs hydrauliques. Le volant d'inertie permet de stocker de l'énergie en convertissant de l'énergie cinétique de rotation en électricité et inversement. Une application des volants d'inertie se trouve dans les bus, métros, et voitures, pour récupérer l'énergie en phase de freinage et la restituer sous forme d'électricité durant l'accélération.

*Stockage thermique.* Cette catégorie représente les technologies capables de stocker et de libérer l'énergie *via* un transfert thermique par chaleur sensible (changement de la température du matériau) ou par chaleur latente (changement de phase du matériau). Il s'agit du stockage du froid (liquides cryogéniques, glace) et du chaud (accumulateur de vapeur, sels fondus). Le projet SETHER (Stockage d'Électricité sous forme THERmique) de l'ANR, auquel participe le CEA, s'inscrit dans cette logique de stockage thermique.

*Stockage électrique.* Il s'agit des condensateurs, des super-condensateurs et des super-condensateurs magnétiques (Superconducting Magnetic Energy Storage (SMES) en anglais). Un

condensateur est un composant électronique constitué de deux armatures conductrices (électrodes) séparées par un isolant polarisable (ou milieu diélectrique), qui permet d'accumuler les électrons. À la différence d'un condensateur, un super-condensateur est doté d'une double électrode. Sa charge est beaucoup plus rapide et il souffre moins de l'usure liée aux cycles de charge et de décharge. En revanche, à taille égale et bien qu'offrant une plus grande puissance, ils ne peuvent pas stocker autant d'énergie électrique que les batteries.<sup>11</sup> Dans le cas des SMES, un courant électrique, envoyé dans une bobine supraconductrice, est emprisonné dans l'enroulement ce qui constitue une réserve d'énergie électromagnétique.

*Stockage électrochimique.* Cette voie représente les batteries (ou accumulateurs), ayant de nombreuses applications quotidiennes (ordinateurs, véhicules, téléphones portables...). Les batteries sont le siège de réactions électrochimiques d'oxydoréduction. Elles sont constituées de deux électrodes, l'une positive (la cathode) et l'autre négative (l'anode), séparées par un électrolyte. Les technologies des batteries sont multiples et diffèrent en fonction des types d'électrodes et d'électrolytes utilisés. Les batteries sodium-sulfure (NaS) et lithium-ion (Li-ion) sont les plus développées. Mis à part les batteries conventionnelles, les recherches se focalisent également sur les batteries à circulation d'électrolyte, telles que les VRB (vanadium-brome ou vanadium redox batteries) ou les ZnBr (zinc-brome), qui utilisent deux électrolytes séparés dans un réservoir électrolytique cathodique externe et un réservoir électrolytique anodique externe. Le contenu des réservoirs est pompé à l'extérieur de la cellule électrochimique et les électrolytes s'écoulent à travers des électrodes poreuses séparées par une membrane qui permet le passage des protons.

*Stockage chimique.* L'hydrogène (H<sub>2</sub>) peut devenir un vecteur de stockage selon le schéma où l'électricité excédentaire est utilisée pour électrolyser de l'eau (*via* un électrolyseur) ; elle est ainsi convertie en hydrogène stockable sous forme gazeuse, liquide ou solide. En périodes de forte consommation d'électricité, cette énergie peut être restituée *via* une pile à combustible, qui reconvertit l'hydrogène et l'oxygène en électricité et en eau. Il est également possible d'utiliser l'hydrogène en l'injectant dans le réseau de gaz naturel mais sa teneur ne devra pas dépasser quelques pourcents pour diverses raisons (sécurité, fuites, compatibilité avec les utilisateurs finaux, compatibilité avec les conduites). La Station SAGES (Smart Autonomous Green Energy System) développée par PowiDian et mise en place en 2016 sur l'île de la Réunion par le SIDELEC et Engie, utilise l'électricité issue de panneaux solaires et la stocke à court terme (1 à 2 jours) par des batteries Li-ion et à long terme *via* la production d'hydrogène par électrolyse de l'eau.

Pour aller plus loin, il est possible de passer par le méthane (CH<sub>4</sub>) de synthèse (ou SNG Synthetic Natural Gas). Celui-ci est produit par la réaction de méthanation qui repose sur la combinaison de l'hydrogène, obtenu par électrolyse, avec du dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). La méthanation peut aussi se faire par hydrogénation du monoxyde de carbone (CO), où le syngaz utilisé (H<sub>2</sub>+CO) est alors obtenu

<sup>11</sup> CNRS Communiqué de presse du 17 février 2013. Explorer la structure d'un supercondensateur ... et l'améliorer !

directement par la co-électrolyse d'un mélange H<sub>2</sub>O+CO<sub>2</sub>. Ainsi, l'énergie électrique initiale n'est pas restituée sous forme d'électricité mais de gaz. On parle alors de Power-to-Gas ou plus spécifiquement Power-to-Hydrogen ou Power-to-Methane.

Les propriétés des systèmes de stockage déterminent la gamme des applications pour lesquelles ils peuvent servir et ainsi faire ressortir le plus pertinent pour un usage en particulier. Ici le but est donc de mettre en évidence la voie de stockage qui semble être la plus intéressante pour le stockage à long terme de l'électricité excédentaire renouvelable, tel que le prévoit le scénario Ademe Vision pour 44 à 91 TWh en 2050.

### I.1.3.2 Niveau de maturité des systèmes de stockage

Le niveau de maturité de diverses technologies de stockage est représenté dans la Figure I.4 en fonction de l'investissement requis et du risque technologique, par rapport à la phase actuelle de développement, pour leur déploiement jusqu'à une technologie mature. Fin 2012, la capacité installée des technologies de stockage d'électricité s'élevait à plus de 128 GW dans le monde, avec toutefois un développement limité à une seule technologie : STEP (ou PHS), qui représente 99% de la capacité installée mondiale et 78% des futurs projets de stockage.<sup>12</sup> Les systèmes CAES conventionnels ne sont pas aussi matures que les STEP, surtout car leur efficacité est inférieure (50% contre 70-85% respectivement) en raison de l'énergie dissipée sous forme de chaleur. Toutefois ce système CAES, qui représente une puissance installée en 2012 de 440 MW, tend à se développer avec la construction de deux grandes installations, d'une puissance de 300 MW et 150 MW, aux Etats-Unis. Les volants d'inertie et les batteries (NaS, Li-ion) sont au stade de déploiement. La sécurité et le coût du système des

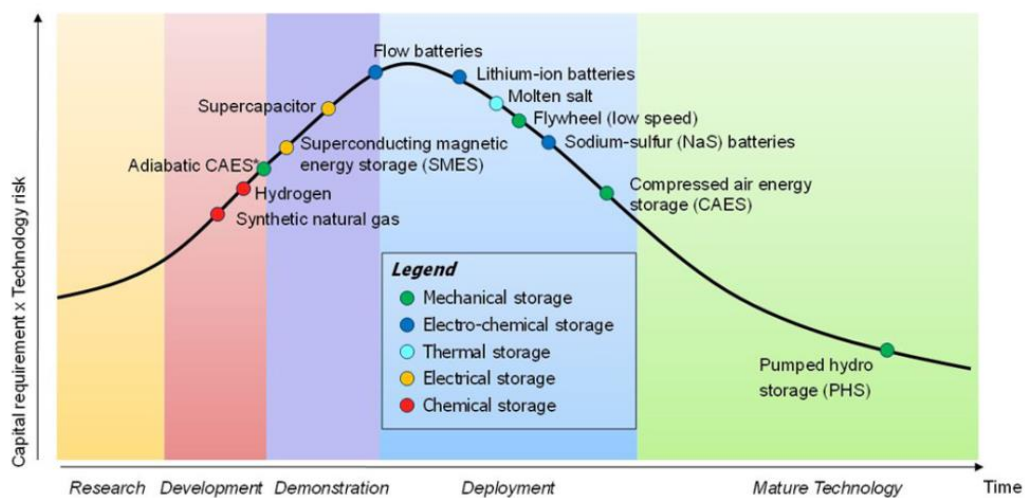


Figure I.4 : Niveaux de maturité des systèmes de stockage de l'électricité. (Source : SBC Energy Institute Analysis).<sup>12</sup>

<sup>12</sup> Decourt D., Debarre R. Factbook SBC Energy Institute. Electricity Storage. Septembre 2013.

batteries restent un frein à leur développement. Malgré tout, les batteries sont en cours de développement, avec une puissance installée de près de 750 MW. Fortes de leur développement au Japon, les batteries NaS représentent près de 60% des batteries stationnaires installées.<sup>12</sup> Au milieu de leur maturité technologique, les batteries Li-ion sont devenues plus populaires, notamment avec le véhicule « tout électrique », et représentent la majorité des projets de batteries prévus. Les piles à flux, les supercondensateurs et les SMES restent au stade de démonstration. Les CAES adiabatiques et le stockage chimique au moyen de l'hydrogène et du méthane sont en cours de développement. Le système de stockage *via* le méthane de synthèse est cependant la deuxième technologie de stockage, après les STEP, à avoir un capital d'investissement associé au risque technologique le plus faible, ce qui en fait une technologie d'intérêt à développer.

Le stockage de l'électricité est un processus en trois étapes qui consiste à retirer l'électricité du réseau (charge), à la stocker puis à la réinjecter (décharge) (Figure I.5). Les trois dimensions qui composent donc un processus de stockage d'électricité sont : la puissance installée (W) de la phase de stockage, qui mesure la puissance maximale qui peut être stockée ; la capacité énergétique (Wh) qui définit l'énergie utile que le système stocke pendant un temps limité ; et le temps de décharge (h) du système de stockage. Le temps de décharge est le temps pendant lequel une technologie de stockage peut restituer l'énergie stockée. Par exemple, comme il est possible de le lire sur la Figure I.6, une batterie d'1 MW qui a un temps de décharge de vingt-quatre heures peut fournir 24 MWh d'énergie.

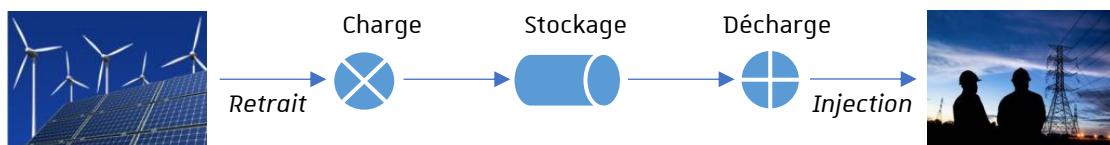


Figure I.5 : Propriétés d'un système de stockage.

La Figure 6 cartographie les technologies de stockage de l'électricité selon leur puissance installée (W), leur capacité énergétique (Wh) et leur temps de décharge (h).

Pour les temps de décharge courts (quelques secondes à 1 minute) les technologies de stockage électrique comme les superconducteurs magnétiques et les volants d'inertie peuvent être utilisées. Ces systèmes disposent d'une faible capacité de stockage, jusqu'à 100 kWh. A temps de décharge moyen (quelques minutes à quelques heures) couvrant une gamme de capacité énergétique allant de 10 kWh à 100 MWh, plusieurs technologies de stockage en phase de démonstration peuvent être utilisées : les batteries et les volants d'inertie. Actuellement les voies de stockage STEP (HPS) et CAES sont les seuls systèmes matures, à large capacité (60 MWh-10GWh), pour des temps de décharge d'une heure à quelques jours.

Pour un stockage à long terme (de quelques jours à quelques mois), le stockage par voie chimique se montre le plus intéressant, par le biais de la production d'hydrogène

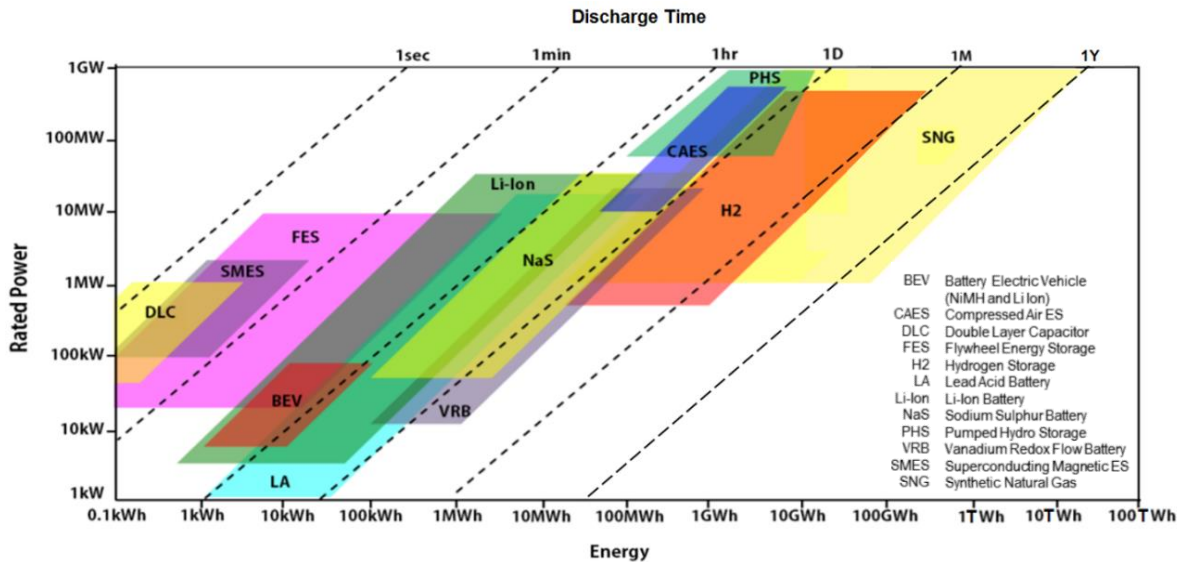


Figure I.6 : Comparaison de la densité de puissance (W) et de la densité énergétique (ou capacité de stockage, Wh) et du temps de décharge des technologies de stockage d'électricité. (Figure adaptée de Yoon et al.<sup>13</sup> et Schaaf et al.<sup>14</sup>)

mais surtout de gaz naturel de synthèse pour lequel le temps de décharge peut atteindre un an. Ces stockages gaz ont des capacités énergétiques très importantes allant de 10 MWh à plusieurs TWh dans le cas du stockage par gaz naturel de synthèse. De plus, un autre avantage important du stockage *via* la production de SNG, repose sur la densité énergétique volumique plus élevée pour le méthane que pour l'hydrogène :  $40,0 \text{ MJ/m}^3$  contre  $12,7 \text{ MJ/m}^3$  (à 1 bar et  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ).<sup>15</sup>

En France les capacités de stockage de gaz naturel sont 300 fois plus importantes que celles du réseau électrique (137 TWh contre 0,4 TWh).<sup>10</sup> De plus, le méthane de synthèse présente l'avantage d'être facilement stockable et transportable dans les réseaux de distribution de gaz naturel déjà existants<sup>16</sup> qui représentent une longueur totale de 32 456 km en France en 2016. Ce système de stockage par conversion en gaz de synthèse représente donc une option envisageable pour stocker de l'énergie pendant des mois, suffisamment longtemps pour traverser des périodes de chaleur ou de froid, de manque de vent ou de soleil. Comme la quantité d'hydrogène injectable dans le réseau de gaz naturel est limitée actuellement à quelques pourcents, la transition par le méthane reste une fois de plus la solution la plus attrayante.

Une exigence cruciale pour les technologies de stockage dans le contexte du Power-to-Gas est une capacité de stockage élevée combinée à des périodes de charge/décharge élevées. Seuls les fournisseurs d'énergie chimique répondent à cette exigence. Le stockage par le biais du méthane présente largement le plus fort potentiel. Dans cette perspective, la réaction de méthanation représente une étape supplémentaire permettant de combiner l'hydrogène avec des atomes de carbone (issus de  $\text{CO}_2$  ou de  $\text{CO}$ ) pour former du  $\text{CH}_4$ , 100% injectable dans le réseau de gaz naturel.

<sup>13</sup> Yoon A.K.Y., Noh H.S., Yoon Y.S. *Electrical and Electronic Engineering*. 2016, 6(1), 1-5.

<sup>14</sup> Schaaf T., Grünig J., Schuster M.R., Rothenfluh T., Orth A. *Energy, Sustainability and Society*. 2014, 4(1), 2-14.

<sup>15</sup> Bossel U., Eliasson B. *Energy and the hydrogen economy*. 2003

<sup>16</sup> Boulanger V. *Energies Plus*. 2012, 485, 21-23.

### I.1.3.3 Le CO<sub>2</sub> pour favoriser la transition énergétique : Power-to-Gas

Il est reconnu par les communautés scientifique, industrielle et politique du monde entier que les concentrations de gaz à effet de serre dans l'atmosphère de la terre, en particulier celle de CO<sub>2</sub>, sont en augmentation depuis le début de l'ère industrielle. Les gaz à effet de serre (GES) sont des constituants gazeux de l'atmosphère, tant naturels qu'anthropiques, qui absorbent et réémettent le rayonnement infrarouge émis par le soleil. L'augmentation des émissions anthropiques de GES dans l'atmosphère accroît le renvoi d'énergie vers le sol et provoque l'élévation de la température terrestre. Le réchauffement climatique est sans équivoque, comme en atteste la Figure I.7 avec l'augmentation observée des températures moyennes mondiales de l'air et des océans, l'augmentation du niveau de la mer causée par la dilatation thermique et par la fonte de réservoirs terrestres de glace (glaciers, calottes glaciaires et les calottes polaires). Même si le dioxyde de carbone présente un pouvoir de réchauffement très inférieur à celui du CH<sub>4</sub>, du N<sub>2</sub>O et des halogénés,<sup>17</sup> les volumes émis en font le gaz responsable de la plus grosse partie de l'effet de serre actuellement. Comme à l'échelle mondiale, l'évolution des températures moyennes annuelles en France métropolitaine montre un réchauffement net depuis 1980.

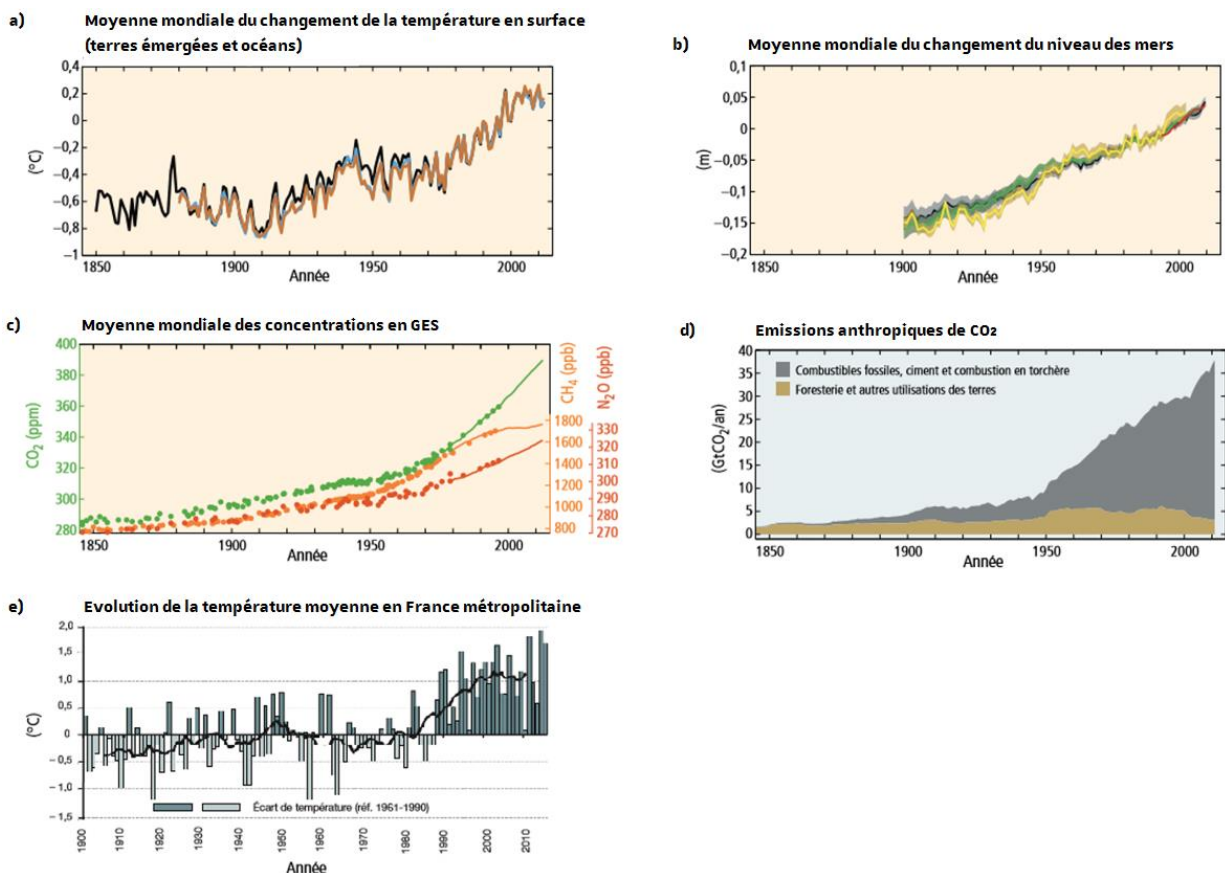


Figure I.7 : Evolution depuis 1850 : (a) des températures moyennes en surface, (b) du niveau de la mer, (c) des concentrations atmosphériques en GES, (d) des émissions anthropogéniques de CO<sub>2</sub>,<sup>18</sup> et (e) évolution de la température moyenne annuelle en France métropolitaine<sup>19</sup>.

<sup>17</sup> Lecomte F., Broutin P., Lebas E. Livre : Le captage du CO<sub>2</sub>. Technip. IFP Publications, 2010.

<sup>18</sup> GIEC, 2014 : Changements climatiques 2014 : Rapport de synthèse.

<sup>19</sup> Rapport du Commissariat général au Développement durable. Chiffres clés du climat France et Monde - Édition 2017.

Outre l'objectif d'augmentation de la part des EnR dans le mix, le « Paquet Energie-Climat » prévoit également à l'horizon 2020 de réduire de 20% les émissions de gaz à effet de serre par rapport à 1990. En 2014 l'Union Européenne a prolongé cet objectif, prévoyant pour 2030 une réduction de ses émissions de gaz à effet de serre de 40% par rapport au niveau de 1990.<sup>4</sup> Actuellement, environ 11% des émissions mondiales de GES proviennent de l'UE.

A côté de solutions comme augmenter l'efficacité énergétique, le recours au captage et au stockage de CO<sub>2</sub> (CSC) pour son utilisation ultérieure en tant que source de carbone reste une option prometteuse pour limiter les émissions de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère, et a fait l'objet de nombreux travaux de recherche.<sup>20</sup> Son principe consiste à stocker le CO<sub>2</sub> au niveau des installations industrielles de grande taille dans le sous-sol. Cependant, ce stockage est loin d'être exempt de défauts (fuites, capacité réduite dans certains pays...)<sup>18</sup>. Avec les préoccupations environnementales actuelles, la conversion de CO<sub>2</sub> en tant que matière première chimique et son utilisation semble être une solution attractive et prometteuse. En 2014, la France a émis 459 millions de tonnes de CO<sub>2</sub> hors UCTF (Utilisation des Terres, leur Changement et la Forêt) dont 69,7% sont liées à l'utilisation de l'énergie et 30,3% sont liées aux émissions de CO<sub>2</sub> provenant de procédés industriels, de l'agriculture et des déchets (Figure I.8). L'industrie de l'énergie et l'industrie manufacturière cumulent près de 100 millions de tonnes émises de CO<sub>2</sub> en 2014.

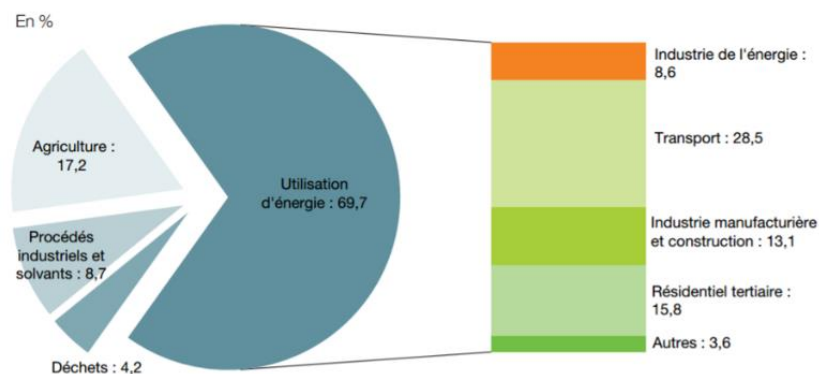


Figure I.8 : Répartition par source des émissions de GES en France (hors UCTF) en 2014.<sup>17</sup>

La Figure I.9 présente les profils d'émissions de CO<sub>2</sub> au cours de l'année 2012 pour différentes grandes entreprises françaises : l'entreprise de sidérurgie Arcelor à Fos sur Mer, la cimenterie Lafarge du Havre, l'entreprise chimique Kem One à Fos sur Mer, la raffinerie à Port Jérôme et la centrale thermique du Havre. L'ensemble de ces profils montre que le CO<sub>2</sub> est disponible toute l'année et les débits d'émissions sont très supérieurs au débit théorique pouvant être traité par une unité de Power-to-Gas réaliste. Bien que l'effort d'efficacité énergétique tende à diminuer les émissions globales de CO<sub>2</sub> depuis 2008, ce dernier reste très disponible aujourd'hui et durant les prochaines années.

<sup>20</sup> Rapport ADEME de juin 2010. Panorama des voies de valorisation du CO<sub>2</sub>.



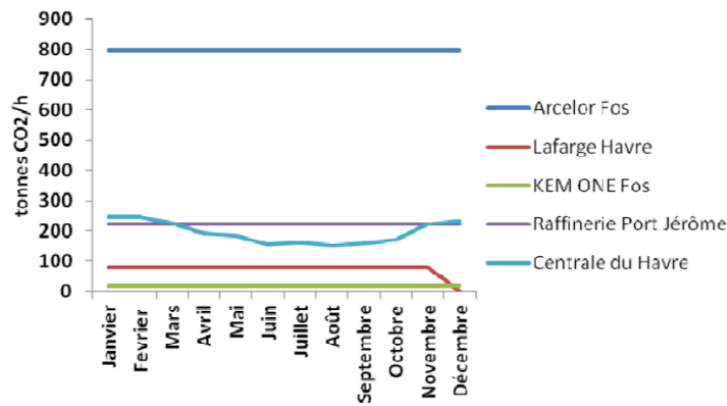


Figure 1.9 : Profils d'émissions de CO<sub>2</sub> pour divers sites industriels français en 2012.<sup>21</sup>

L'option qui permettra la transition énergétique semble être le couplage des réseaux d'électricité et de gaz naturel. Par ce biais, il est possible de tirer parti du prix bas d'électricité sur les marchés, engendrés par des surproductions intermittentes d'électricité à faible coût, pour produire des gaz combustibles (hydrogène ou méthane de synthèse). Le stockage chimique *via* le méthane réutilise un CO<sub>2</sub> d'origine industrielle permettant ainsi de réduire l'empreinte carbone en incluant un carbone neutre, par rapport à un carbone fossile, dans le réseau de gaz naturel. La possibilité de produire du gaz naturel synthétique par l'électrolyse et la synthèse chimique a déjà été étudiée.<sup>22</sup> L'excédent d'électricité à bas prix est utilisé pour alimenter les électrolyseurs qui sont capables de produire un gaz de synthèse consistant soit en hydrogène pur, soit en mélange de H<sub>2</sub> et de CO, à partir d'un mélange de H<sub>2</sub>O et de CO<sub>2</sub> en tant que gaz réactifs d'alimentation. A la suite, la conversion catalytique du gaz de synthèse permet de produire du gaz naturel synthétique. La voie co-électrolyse H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> pour la production de SNG présente d'intéressantes propriétés technico-économiques. En effet, ce dernier point est expliqué par le fait que de nombreux procédés industriels fonctionnent à haute température, tel que le nucléaire, générant ainsi de la chaleur non utilisée. Cette chaleur fatale pourrait donc aussi être valorisée en étant couplée à une unité de méthanation de CO/CO<sub>2</sub> *via* la co-électrolyse de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub>, fonctionnant à haute température. De plus, les procédés industriels pétrochimiques ou de valorisation de la biomasse, par exemple, ne rejettent non pas de la vapeur d'eau pure mais un mélange principalement composé de H<sub>2</sub>O, CO et CO<sub>2</sub>. Ce mélange pourrait donc être utilisé directement en co-électrolyse.

<sup>21</sup> Nguyen J., Capela S. Engie-Grigen. Rapport interne juin 2014 projet CHOCHCO, ANR TENERDIS. Livrable 1-1 : Premier cahier des charges fonctionnel.

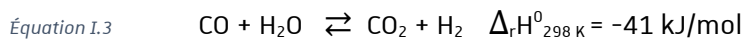
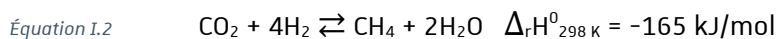
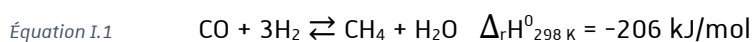
<sup>22</sup> Giglio E., Lanzini A., Santarelli M., Leone P. Synthetic natural gas via integrated high-temperature electrolysis and methanation: Part I—Energy performance. *Journal of Energy Storage*. 2015, 1, 22-37.

## I.2 Les procédés de méthanation

La réaction catalytique de méthanation est connue depuis 1902.<sup>23</sup> L'origine, et la plus importante application de la méthanation de CO, est l'élimination des traces de monoxyde de carbone, poison des catalyseurs, dans les installations de synthèse d'ammoniac.<sup>24</sup> Avec l'augmentation de la part du gaz naturel comme source d'énergie primaire, la méthanation de CO avait regagné de l'intérêt pour la production de SNG durant le choc pétrolier des années 1970, couplé aux interrogations naissantes quant à une possible pénurie<sup>25</sup>. Le but était de produire un SNG, injectable dans le réseau, à partir d'un syngas obtenu par gazéification du lignite et du charbon.<sup>26,27</sup>

La chute rapide du prix du gaz naturel, intimement lié au prix du baril de pétrole brut, dans les années 1980 est à l'origine de l'arrêt de la majorité des projets initiés.<sup>25</sup> L'augmentation de ce prix dans les années 2000 explique en partie le regain d'intérêt pour la méthanation avec notamment le développement de procédés de production de SNG à partir du charbon, principalement en Chine, en Inde et aux USA, pour des raisons d'indépendance énergétique. Parallèlement, les procédés de méthanation de CO et de CO<sub>2</sub> à partir de la biomasse ont à nouveau gagné l'attention des chercheurs, notamment en Europe pour diminuer la part des sources primaires d'énergie fossile et en raison du besoin croissant de stockage d'électricité discuté dans les sections précédentes. Dès les années 1990, Hashimoto *et al.*<sup>28</sup> proposent une combinaison électrolyse de l'eau de mer / méthanation de CO<sub>2</sub> afin de recycler le CO<sub>2</sub> et de prévenir le réchauffement climatique mondial.

Les réactions clés mises en jeu dans les procédés de méthanation sont la méthanation de CO (Equation I.1), la méthanation de CO<sub>2</sub> (Equation I.2) et la réaction du gaz à l'eau (en anglais Water Gas Shift, WGS, Equation I.3) :



La méthanation des CO<sub>x</sub> est hautement exothermique, en particulier la méthanation de CO. Par conséquent, la mise en œuvre de cette réaction dans un procédé commercial est très exigeante. Pour ces réactions de méthanation, en accord avec le principe de Le Chatelier, une baisse de température de réaction et/ou une augmentation de la pression déplace l'équilibre vers la formation des produits.

<sup>23</sup> Sabatier P., Senderens J.B. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*. 1902, 134, 514-5166.

<sup>24</sup> Christiansen L.J. Livre : Ammonia : Catalysis and Manufacture. In: Nielsen A. (eds) Ammonia. Springer, Berlin, Heidelberg. 1995.

<sup>25</sup> Bouallou C. Livre : Le stockage d'énergie : Conversion d'énergie en gaz combustible. Presses des mines. 2015.

<sup>26</sup> Kopyscinski J., Schildhauer T.J., Biollaz S.M.A. *Fuel*. 2010, 89(8), 1763-1783.

<sup>27</sup> Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr S. *Fuel*. 2016, 166, 276-296.

<sup>28</sup> Hashimoto K., Yamasaki M., Fujimura K., Matsui T., Izumiya K., Komori M., El-Moneim A.A., Akiyama E., Habazaki H., Kumagai N., Kawashima A., Asami K. *Materials Science and Engineering : A*. 1999, 267(2), 200-206.

### I.2.1 Aperçu des procédés antérieurs

Le schéma global des procédés de méthanation à partir de sources de carbone solides (Figure 1.10) inclut une unité de gazéification du charbon ou de la biomasse, une unité de nettoyage et conditionnement du gaz de synthèse obtenu, une unité de méthanation et une unité de mise aux spécifications du méthane.

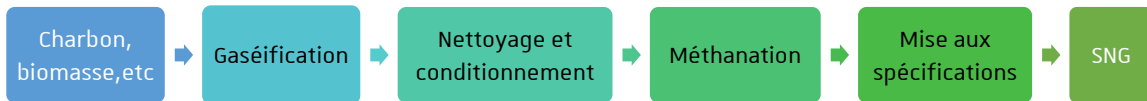


Figure I.10 : Schéma général des procédés de méthanation à partir de sources de carbone solide.

La composition du gaz de synthèse dépend de l'agent de gazéification utilisé (vapeur d'eau ou  $O_2$ ), du type de réacteur utilisé, des conditions opératoires et de la source de carbone. Le gaz produit est déficitaire en hydrogène par rapport à la stœchiométrie des réactions de méthanation. L'unité de nettoyage a pour but d'empêcher l'empoisonnement du catalyseur de méthanation ( $H_2S$ ,  $CO_S$ ,  $HCN$  et d'autres impuretés). Le conditionnement consiste principalement en une unité de Water Gas Shift pour augmenter le rapport  $H_2/CO$  en vue de la méthanation. L'excédent de  $CO_2$  est généralement éliminé avant l'unité de méthanation. La purification vise à éliminer  $H_2O$  et satisfaire aux spécifications des réseaux de gaz (indice de Wobbe notamment).<sup>25</sup> Dans le cas où  $CO_2$  n'est pas éliminé avant la méthanation, la purification comprend également l'élimination de  $CO_2$ .

La problématique majeure de l'unité de méthanation, qui met en jeu un mélange gazeux riche en réactifs, est de gérer les flux de chaleur générés par la forte exothermicité de la réaction. Le but est de rester dans des conditions thermodynamiques favorables et de préserver les catalyseurs des voies de désactivation induites thermiquement. A cet effet, les différents procédés adoptent différents types de réacteurs et différentes stratégies pour la méthanation telles que l'utilisation de réacteurs adiabatiques à lit fixe en série avec refroidissement intermédiaire et/ou recycle partiel des gaz pour limiter la température des gaz en sortie de réacteur.

Dans les années 1960-1970, le procédé de gazéification du charbon de Lurgi (entreprise allemande rachetée par Air Liquide en 2007), développé entre 1930 et 1950, était la seule technologie commercialement viable applicable à la production SNG dans une qualité injectable dans le réseau.<sup>26</sup> Deux installations pilotes ont fonctionné pendant 18 mois sous pression (18 bars) et étaient équipées pour l'une d'un catalyseur commercial  $Ni/Al_2O_3$  (20% en masse de Ni) et pour l'autre d'un catalyseur développé par BASF (G-185) (20 à 30% en masse de Ni). L'expérience avec le premier catalyseur a montré une désactivation rapide corrélée à un grossissement des cristallites de Ni de 40 Å à 75 Å. Le deuxième catalyseur a fonctionné pendant 4 000 h, et le front réactionnel, qui s'avance dans le lit au cours du temps, était à ce stade à 30% de hauteur du lit.

L'unité de méthanation Lurgi (Figure I.11) est composée de deux réacteurs adiabatiques à lit fixe en série, avec recycle interne sur le premier réacteur et refroidissement intermédiaire. Le taux de recycle très élevé permet de diluer fortement le gaz en sortie du premier réacteur afin de limiter la température du gaz en sortie de ce dernier à 450 °C, pour une température de 300 °C en entrée. Le deuxième réacteur opère à une température d'entrée de 260 °C et conduit à une faible température de sortie des effluents à 315 °C, permise par la faible concentration en réactifs (0,4% CO et 7,7% H<sub>2</sub>). Les températures et les compositions des différents flux sont présentés dans le Tableau I.3.

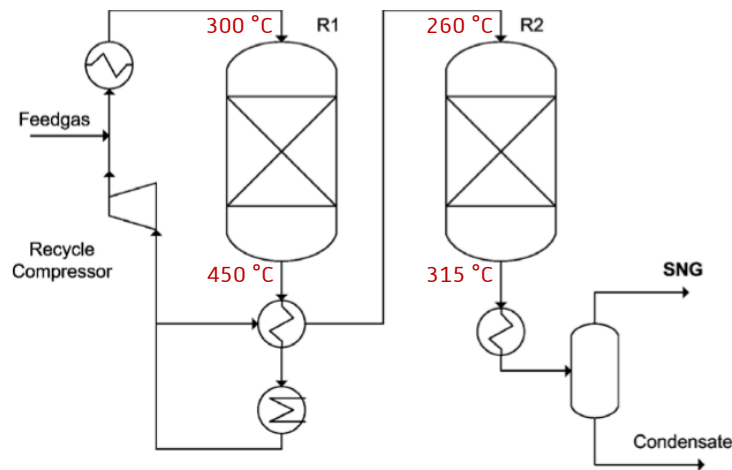


Figure I.11 : Schéma de l'unité de méthanation du procédé Lurgi.<sup>26</sup>

		Gaz d'alimentation	Réacteur à lit fixe R1		Réacteur à lit fixe R2	
			Entrée	Sortie	Entrée	Sortie
<b>Température (°C)</b>		270	300	450	260	315
<b>Débit gazeux humide (Nm<sup>3</sup>/h)</b>		18,2	96,0	89,6	8,2	7,9
<b>Composition gaz. (% vol.)</b>	H <sub>2</sub>	60,1	21,3	7,7	7,7	0,7
	CO	15,5	4,3	0,4	0,4	0,05
	CO <sub>2</sub>	13,0	19,3	21,5	21,5	21,3
	CH <sub>4</sub>	10,3	53,3	68,4	68,4	75,9
	C <sub>2</sub> <sup>+</sup>	0,2	0,1	0,05	0,05	0,05
	N <sub>2</sub>	0,9	1,7	2,0	2,0	2,0

Tableau I.3 : Composition des différents flux de l'unité de méthanation Lurgi.<sup>26</sup>

Il est à noter que le gaz d'alimentation est très déficitaire en hydrogène par rapport à la stœchiométrie des réactions de méthanation (60% d'H<sub>2</sub> pour 16% de CO et 13% de CO<sub>2</sub>). L'objectif est donc la conversion optimale de l'hydrogène et du monoxyde de carbone. Ainsi, une partie importante du carbone solide gazéifié n'est pas méthané. Le premier réacteur assure une conversion de CO de 91% et une conversion d'H<sub>2</sub> de 66%. En sortie du premier réacteur, 90% du flux est recyclé et 10% est envoyé dans le réacteur R2 qui permet les conversions ultimes de CO et de H<sub>2</sub> en méthane.

Basée sur ces bons résultats, l'usine Great Plains Synfuels (Dakota du Nord, États-Unis) a été construite en 1984, dont le schéma global est présenté dans la Figure I.12. Toujours en fonctionnement, l'usine reste la seule installation de production de SNG à partir de charbon aux États-Unis. Dans ce procédé, le lignite et le charbon sont utilisés comme matière première pour le gazéifieur à hauteur de 18 000 tonnes par jour. Après refroidissement, le syngas (38% H<sub>2</sub>, 32% CO<sub>2</sub>, 15% CO, 12% CH<sub>4</sub>, 0,7% H<sub>2</sub>S, 0,8% C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) est débarrassé d'une partie de son eau par condensation, puis envoyé dans une unité de Water Gas Shift où il est enrichi en hydrogène et appauvri en monoxyde de carbone. Cette transformation permet d'ajuster le rapport H<sub>2</sub>/CO à 3, en vue de la méthanation. Le gaz est ensuite nettoyé dans une unité Rectisol qui permet l'élimination des composés soufrés H<sub>2</sub>S et du CO<sub>2</sub>. Le syngas est alors envoyé dans l'unité de méthanation Lurgi décrite plus haut. L'usine permet une production de  $4,8 \cdot 10^6$  Nm<sup>3</sup> de méthane par jour actuellement.

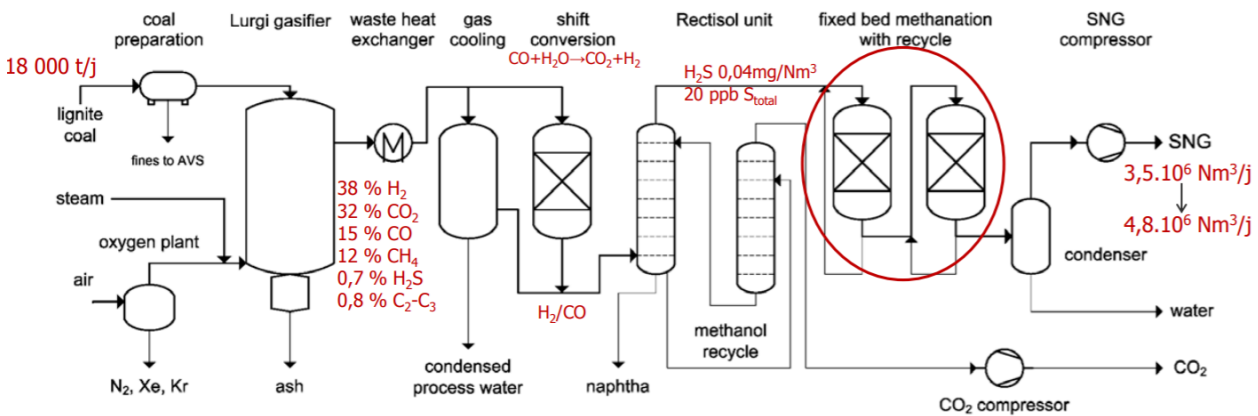


Figure I.12 : Schéma du procédé de l'usine Great Plains Synfuels Plant.<sup>25</sup>

Un autre concept de méthanation encore disponible commercialement vient de la société danoise Haldor Topsøe. Le procédé appelé TREMP (Topsøe Recycle Energy-efficient Methanation Plant) est globalement similaire au procédé Lurgi mais est plus efficace énergétiquement. Un taux de recycle assez bas (50% environ) sur le premier réacteur induit une température des gaz en sortie de 600 °C, bien supérieure à celle du premier réacteur du procédé Lurgi (Figure I.13(a)).<sup>29</sup> Ici, un échangeur en sortie de ce réacteur permet de récupérer une grande partie de la chaleur dégagée par les réactions exothermiques de méthanation en sortie du premier réacteur pour générer de la vapeur surchauffée sous pression (100 bar-540 °C)<sup>30</sup>, qui est valorisée en électricité. Haldor Topsøe a investi son savoir dans un catalyseur au nickel supporté et a développé un nouveau catalyseur de méthanation stable à haute température (700 °C) appelé MCR-2X (Figure I.13(b)).

<sup>29</sup> Jensen J.H., Poulsen J.M., Andersen N.U. From coal to clean energy. *Substitute Natural Gas*. 2010, 310 (Nitrogen + Syngas).

<sup>30</sup> De Falco M., Iaquaniello G., Centi G. CO<sub>2</sub> : A Valuable Source of Carbon. Springer Science & Business Media. 2013. 202 p.

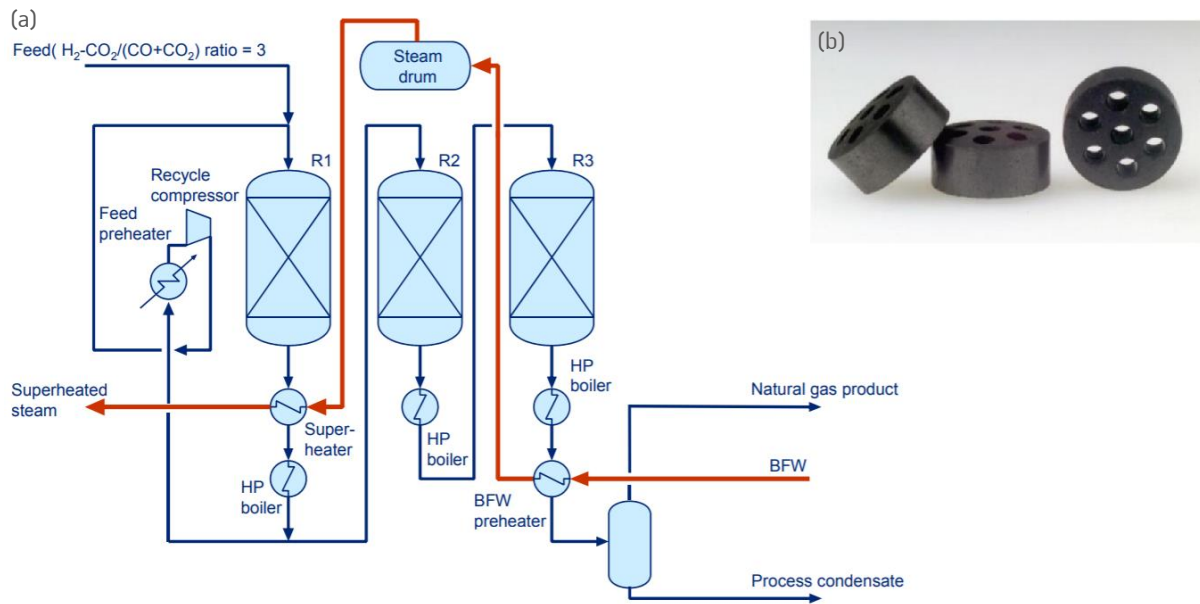


Figure I.13 : (a) Technologie SNG TREMP<sup>31</sup> et (b) catalyseur de méthanation haute température MCR-2X<sup>32</sup>.

		Gaz d'alimentation	R1		R2	R3	SNG
			Entrée	Sortie	Sortie	Sortie	
<b>Température (°C)</b>		15	290	600	438	303	17
<b>Pression (bar)</b>		27,6	27,41	27,26	27,13	27,11	26,99
<b>Débit gazeux (Nm<sup>3</sup>/h)</b>		603	1517	1337	395	384	217
<b>Composition gaz. (% mol.)</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	64,98	38,00	19,13	6,65	1,57	2,78
	<b>CO</b>	8,79	4,14	0,95	0,00	0,00	0,00
	<b>CO<sub>2</sub></b>	10,32	7,25	5,00	2,42	1,39	2,45
	<b>CH<sub>4</sub></b>	11,88	27,38	38,14	44,75	47,20	83,39
	<b>H<sub>2</sub>O</b>	0,00	18,27	30,99	39,88	43,43	0,07
	<b>N<sub>2</sub></b>	3,96	4,96	5,80	6,31	6,40	11,31

Tableau I.4 : Composition des différents flux de l'unité de méthanation TREMP.<sup>33</sup>

Les paramètres opératoires, résumés dans le Tableau I.4, correspondent au prototype du projet ADAM (1 500 h, catalyseur MCR-2X) du projet NFE ("Nukleare Fernenergie") destiné à démontrer la faisabilité du transport sur une longue distance de la chaleur générée par un réacteur nucléaire sous la forme de gaz de synthèse obtenu par réformage de gaz naturel. Le flux entrant dans l'unité de méthanation TREMP présente un rapport  $H_2/CO_x$  plus élevé que dans le procédé Lurgi, respectivement de 3,5 et 2,1. Les réactifs entrant dans le système sont dilués avec une partie des gaz sortant du premier étage de méthanation et représentent alors environ 50 % du mélange. La réaction

<sup>31</sup> Perregaard J., Bakkerud P., Hojlund-Nielsen P.E. Efficient Technologies for Down Stream Gasification Process and Integration with IGCC Power Production, Haldor Topsøe A/S Denmark. GTC Conference 14-17 October 2007, San Francisco, US.

<sup>32</sup> Nguyen T.T.M., Wissing L., Skjøth-Rasmussen M.S. *Catalysis Today*. 2013, 215, 233-238.

<sup>33</sup> Höhle B., Menzer R., Range J. *Applied Catalysis*. 1981, 1(3), 125-139.

adiabatique dans le réacteur R1 conduit à une élévation de la température de 290 °C à 600 °C et assure une conversion d'hydrogène de 55%, une conversion apparente de CO de 80% et une conversion apparente de CO<sub>2</sub> de 39%. En sortie du réacteur R1, les produits sont refroidis jusqu'à 350 °C. Le réacteur R2 assure la conversion totale de CO et la conversion apparente partielle de CO<sub>2</sub> (85% du CO<sub>2</sub> restant). En sortie du réacteur R2, les produits sont refroidis jusqu'à 250 °C et le réacteur R3 implique l'utilisation d'un catalyseur actif à basse température (250-300 °C). Le dernier réacteur assure la conversion ultime de CO<sub>2</sub> (44% du CO<sub>2</sub> restant, 95% du CO<sub>2</sub> entrant) et de l'hydrogène (77% d'H<sub>2</sub> restant, 99% d'H<sub>2</sub> total).

Les procédés Lurgi et TREMP permettent une maîtrise de la température au prix d'une forte dilution en entrée du premier réacteur. Cependant, à la température de 600 °C dans le cas du procédé TREMP, la conversion, limitée par la thermodynamique, n'est pas assez importante pour atteindre une concentration élevée en méthane dans le mélange de produits sec. L'abaissement progressif de la température dans les réacteurs successifs permet alors d'obtenir des taux de conversion élevés. La stratégie de gestion de la température de réaction dans le procédé TREMP est représentée dans la Figure 1.14.

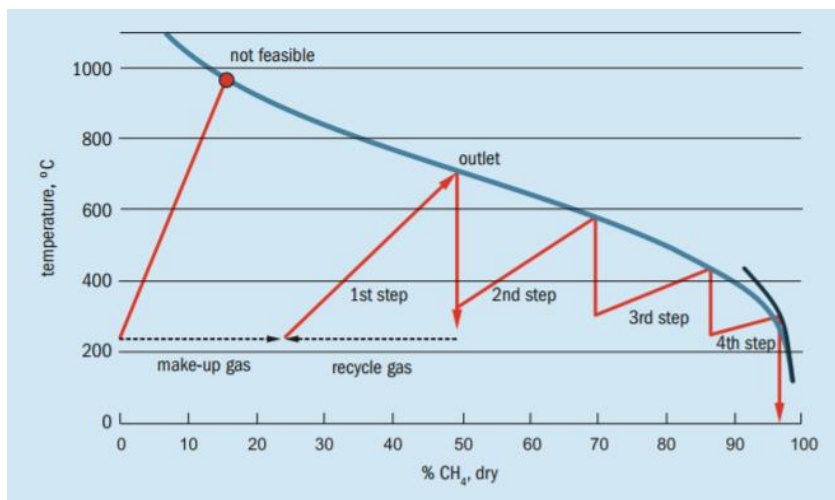


Figure I.14 : Courbe d'équilibre du procédé de méthanation TREMP.<sup>29</sup>

En résumé, le taux de recycle élevé et les échangeurs de chaleurs, qui permettent de gérer efficacement les flux de chaleur de méthanation, impliquent des coûts de CAPEX (capital expenditure, en français dépenses d'investissement ; ici dimensionnement des réacteurs, échangeurs supplémentaires, compresseurs de recycle) et d'OPEX (operational expenditure, en français dépenses d'exploitation ; ici coût de compression principalement) très élevés.<sup>25,34</sup> Le développement de nouvelles technologies de réacteurs, adaptées à la méthanation de CO/CO<sub>2</sub>, permettant une bonne gestion thermique afin de réduire les coûts, la taille des installations et d'améliorer leur modularité, est donc une évidence dans le cadre de procédés Power-to-Gas.

<sup>34</sup> Ducamp J., Bengaouer A., Baurens P., Fechete I., Turek P., Garin F. *Comptes Rendus Chimie*. 2017, 1-43.

## I.2.2 Vers les réacteurs réacteurs-échangeurs

Comme les réacteurs à lit fixe ne permettent pas d'évacuer la chaleur de réaction pour des réactifs concentrés et engendrent alors une complexité du système, une alternative prometteuse est de concevoir des réacteurs milli-structurés ou micro-structurés ou encore des réacteurs à insert catalytique. La réduction des dimensions caractéristiques des canaux réactifs et des grains de catalyseurs de ces réacteurs-échangeurs permet d'assurer un meilleur contrôle thermique de la réaction (réduisant ainsi la formation de points chauds) afin de s'affranchir de la dilution des réactifs.<sup>25,35</sup> Les dimensions des trois architectures de réacteurs-échangeurs sont décrites dans le Tableau I.5 ci-dessous.

	<b>Lit fixe milli-structuré</b>	<b>Micro-réacteur</b>	<b>Insert catalytique</b>
<b>Canaux réactifs (mm)</b>	2-10	~0,2-1	10-20
<b>Canaux de refroidissement (mm)</b>	~5	~5	~5
<b>Diamètre de poudre (mm) ou épaisseur de dépôt (μm)</b>	Diamètre de poudre ~0,2-1	Epaisseur de dépôt ~0,01-0,06	Epaisseur de dépôt ~0,01-0,06

Tableau I.5 : Dimensions de réacteurs-échangeurs pour un contrôle de la température.<sup>25</sup>

L'utilisation d'un catalyseur en poudre dans des canaux réactifs de l'ordre du millimètre au centimètre conduit à un réacteur-échangeur à lit fixe milli-structuré. Ces réacteurs se présentent sous la forme de plaques gravées et empilées, en alternant des nappes de canaux réactifs et des nappes de canaux réservés au fluide caloporteur (Figure I.15). Bien que les réacteurs milli-structurés soient relativement facile d'utilisation avec un catalyseur présent sous forme de grains, ce système peut entraîner des pertes de charge élevées, comme dans le cas des lit fixes non structurés.

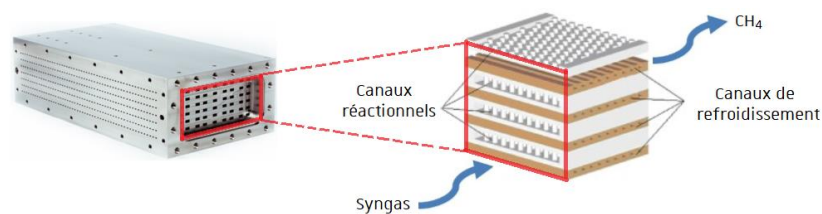


Figure I.15 : Schéma d'un réacteur milli-structuré à lit fixe. (Figure adaptée d'après Bouallou<sup>25</sup>).

L'intensification des transferts de chaleur et de masse au sein des réacteurs-échangeurs a conduit à l'élaboration de micro-réacteurs. Comme pour les milli-réacteurs, ces réacteurs sont constitués d'un empilement de plaques portant les canaux réactifs et les canaux destinés au fluide

<sup>35</sup> Ducamp J. Thèse : Conception et optimisation d'un réacteur-échangeur structuré pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane de synthèse dédié à la filière de stockage d'énergie électrique renouvelable. Université de Strasbourg, 2015.



caloporteur. Cependant, la taille des canaux réactifs est ici plus faible, généralement inférieure au millimètre. Le catalyseur se présente sous forme d'un dépôt dont l'épaisseur est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres (washcoat) sur la paroi de ces canaux (Figure I.16). L'échange de chaleur au sein des canaux de réactif s'effectue donc directement entre le catalyseur et la paroi et non *via* des échanges entre les grains de catalyseurs et le fluide réactif. Étant donné les petits diamètres des canaux réactifs, les résistances au transfert de masse et de chaleur sont fortement diminuées. La tenue mécanique du catalyseur dans le temps est encore à démontrer.<sup>25,35</sup>

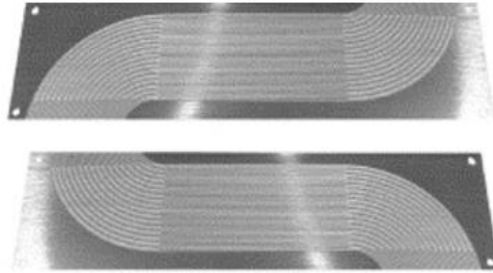


Figure I.16 : Plaques micro-structurées pour réacteurs micro-canaux.<sup>36</sup>

Il est également possible de déposer directement le catalyseur sur une structure monolithique chimiquement inerte (Figure I.17). Ces structures peuvent se présenter sous différentes formes comme le nid d'abeille ou encore sous la forme de structures cellulaires, plus couramment appelées mousses.<sup>35</sup> Du fait de leur forte porosité, typiquement entre 70 et 95%, les pertes de charge sont très faibles par rapport aux catalyseurs en lit fixe.<sup>34,35</sup> Parmi les structures cellulaires deux types de familles peuvent être distinguées, d'une part les mousses céramiques (alumine, SiC) et d'autre part les mousses métalliques (aluminium, cuivre) présentant de meilleures conductivités thermiques que

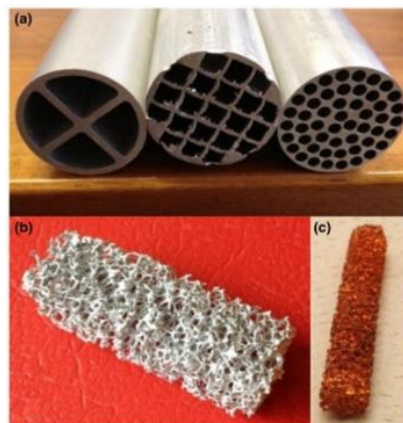


Figure I.17 : Exemples de substrats structurés conducteurs : (a) monolithes en nid d'abeille en aluminium, (b) mousse à cellules ouvertes en aluminium (c) mousse à cellules ouvertes de cuivre.<sup>37</sup>

<sup>36</sup> Kiwi-Minsker L., Renken A. *Catalysis Today*. 2005, 110(1), 2-14.

<sup>37</sup> Tronconi E., Groppi G., Visconti C.G. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2014, 5, 55-67.

les précédentes.<sup>38</sup> Les structures en céramiques poreuses peuvent permettre un plus grand chargement en catalyseur et une meilleure adhérence du dépôt à la paroi, au prix d'une conductivité thermique plus faible. Contrairement aux structures monolithiques en nid d'abeille où le profil d'écoulement est laminaire, les mousses cellulaires semblent particulièrement intéressantes car elles présentent un écoulement par brassage qui améliore les transferts de chaleur et de masse entre le fluide et le catalyseur. Bien que ce brassage génère des pertes de charge plus élevées qu'en monolithe à canaux rectilignes, celles-ci sont toujours nettement inférieures à celle d'un lit fixe.

Récemment, l'utilisation de mousses poreuses en SiC et la comparaison à un lit fixe en poudre a été étudiée par M. Frey<sup>38</sup>. Pour des volumes de réacteurs identiques, les conversions obtenues pour le catalyseur sous forme de poudre sont les meilleures car il présente une plus grande densité (masse de catalyseur par unité de volume). Rapporté à la masse de phase active utilisée, les performances sur les structures mousses sont nettement supérieures à celles du catalyseur en poudre.

Les contraintes sur la méthode de fabrication des réacteurs à insert catalytiques sont moins sévères que dans le cas des micro-réacteurs en raison d'une taille de canaux réactifs plus importante. De plus, la manutention et le remplacement du catalyseur sont facilités car il suffit de remplacer le monolithe dans les canaux du réacteur et le dépôt s'effectue donc indépendamment du réacteur. L'utilisation de ce type de structure pour la méthanation de CO<sub>2</sub> a déjà été étudiée, notamment par la NASA dans la perspective de missions habitées sur Mars : le CO<sub>2</sub> de Mars servirait à produire du CH<sub>4</sub> à partir d'hydrogène généré par l'électrolyse de l'eau embarquée.<sup>25,34</sup> Les résultats des essais, réalisés à 400 °C sous une faible pression, ont montré que ce type de structure monolithique permet d'atteindre le taux de conversion à l'équilibre thermodynamique pour des valeurs de GHSV inférieures à 9 000 h<sup>-1</sup>.<sup>34</sup> Les auteurs ont cependant mesuré des élévations de températures de l'ordre de 20 à 30 °C au sein du réacteur, signe de la forte exothermicité de la réaction. Ils ont également observé la désactivation du catalyseur avec le temps, attribuée aux phénomènes de frittage du catalyseur.<sup>34</sup> Puisque les températures élevées nuisent à la stabilité du catalyseur, le développement de catalyseurs actifs à plus basse température présente donc un intérêt pour ce type de structure.

### 1.2.3 Projets en démonstration et unités commerciales

De nombreuses technologies de réacteurs de méthanation ont été développées. Ces technologies dépendent du type d'utilisation comme l'élimination des traces de CO et de CO<sub>2</sub> en amont des réacteurs de synthèse de l'ammoniac ou des piles à combustible et la production de gaz naturel de synthèse à partir de la gazéification du lignite, du charbon ou de la biomasse, technologies développées depuis longtemps. L'intérêt porté à la méthanation de CO<sub>2</sub> est apparu récemment notamment avec l'émergence du concept de Power-to-Gas.

---

<sup>38</sup> Frey M. Thèse : Développement et optimisation de réacteurs structurés à base de mousses cellulaires pour l'intensification de la valorisation de CO<sub>2</sub> en méthane. Université de Strasbourg, 2016.

À l'heure actuelle dans le monde, il existe de nombreux types de projets de Power-to-Gas (PtG). Le Tableau I.6 présente un aperçu des projets pilotes actuels de méthanation de CO<sub>2</sub> et des opérations à l'échelle commerciale. Ces projets sont surtout initiés en Allemagne en raison de la transformation du système énergétique allemand vers un système 100% basé sur les énergies renouvelables « 100% EE (Erneuerbare Energien) durch PtG »<sup>39</sup>. Après plusieurs projets en démonstration entre 2009 et 2012, l'unité commerciale E-Gas a vu le jour en 2013. Cette dernière utilise de l'électricité « verte », de l'eau et du dioxyde de carbone (par capture sur une unité de méthanisation de la biomasse) dans un procédé en deux étapes : l'électrolyse à travers trois électrolyseurs alcalins de 2 MW chacun pour produire de l'hydrogène et la méthanation de CO<sub>2</sub> subséquente pour produire un méthane synthétique qui sera distribué dans le réseau gazier allemand (Figure I.18). L'unité commerciale E-Gas utilise un réacteur multitubulaire refroidi à différentes températures.<sup>35</sup>

Nom du projet	Lieu	Partenaires	Capacité	Statut
Projet PtG de l'Université de Chicago	Chicago, II, USA	Université de Chicago, Electrochaea	1 kW	Unité pilote 2013
Projet test PtG Papperswil	Rapperswil, Suisse	Erdgas Obersee, Etogas, HSR	25 kW	Unité pilote 2014
Projet PtG ALPHA Bad Hersfeld	Bad Hersfeld, Allemagne	ZSW, IWES	25 kW	Unité pilote 2012
Projet PtG ALPHA Morbach	Morbach, Allemagne	Juwi AG, ZSW, Etogas, Erbgas		Unité pilote 2011
Projet PtG ALPHA Stuttgart	Stuttgart, Allemagne	ZSW, Etogas	25 kW	Unité pilote 2009
Projet test PtG Stuttgart	Stuttgart, Allemagne	ZSW, IWES, Etogas	250 kW	Unité pilote 2012
Projet Copenhagen de PtG	Averdore Copenhagen, Danemark	Electrochaea, BCH	1 MW	Unité commerciale 2016
Projet E-Gas/PtG BETA	Werlte, Allemagne	ZSW, Audi, Etogas, EWE, IWES	6,3 MW	Unité commerciale 2013

Tableau I.6 : Projets en démonstration et unités commerciales mondiaux pour la méthanation de CO<sub>2</sub>.<sup>40</sup>



Figure I.18 : Unité commerciale E-Gas Audi à Werlte.<sup>41</sup>

<sup>39</sup> Schneider L., Kötter E. *Journal of Energy of Storage*. 2015, 1, 1-6.

<sup>40</sup> Younas M., Loong Kong L., Bashir M.J.K., Nadeem H., Shehzad A., Sethupathi S. *Energy & Fuels*. 2016, 30(11), 8815-8831.

<sup>41</sup> Rieke S. CO<sub>2</sub> reutilization in industrial projects – state of art and realization of concrete projects for the production of renewable methane and solid products based on CO<sub>2</sub>. ETOGAS GmbH. Regatec 2015, EMRS Spring Meeting, Lille.

### I.2.4 Le projet CHOCHCO

C'est dans ce cadre de stockage de l'électricité EnR en surplus qu'a vu le jour le projet CHOCHO (CHAîne Optimisée de Co-électrolyse de CO<sub>2</sub> et d'eau et d'Hydrogénation de CO en méthane de synthèse), financé par l'Agence Nationale de la Recherche (programme ANR : Systèmes Energétiques Efficaces et Décarbonés (SEED) 2013), s'inscrivant dans une logique de valorisation du CO<sub>2</sub> et de stockage d'énergie électrique par le méthane (Figure I.19). Ce projet, dans lequel se situe ce travail de thèse, est issu de la collaboration directe de quatre partenaires : ENGIE-Crigen, CEA-Liten, EnerCat, et l'ICPEES. EnerCat est une entreprise active dans le développement, la fabrication et la commercialisation de catalyseurs. EnerCat montre un haut niveau de compétence dans la caractérisation et l'application d'oxydes inorganiques tels que les zéolithes ou les oxydes de terres rares. Au cours des 10 dernières années, EnerCat s'est impliquée dans la conception et la mise en forme de catalyseurs de méthanation (CO ou CO<sub>2</sub>) pour la production de méthane à partir de ressources renouvelables, à travers différents programmes de R&D.

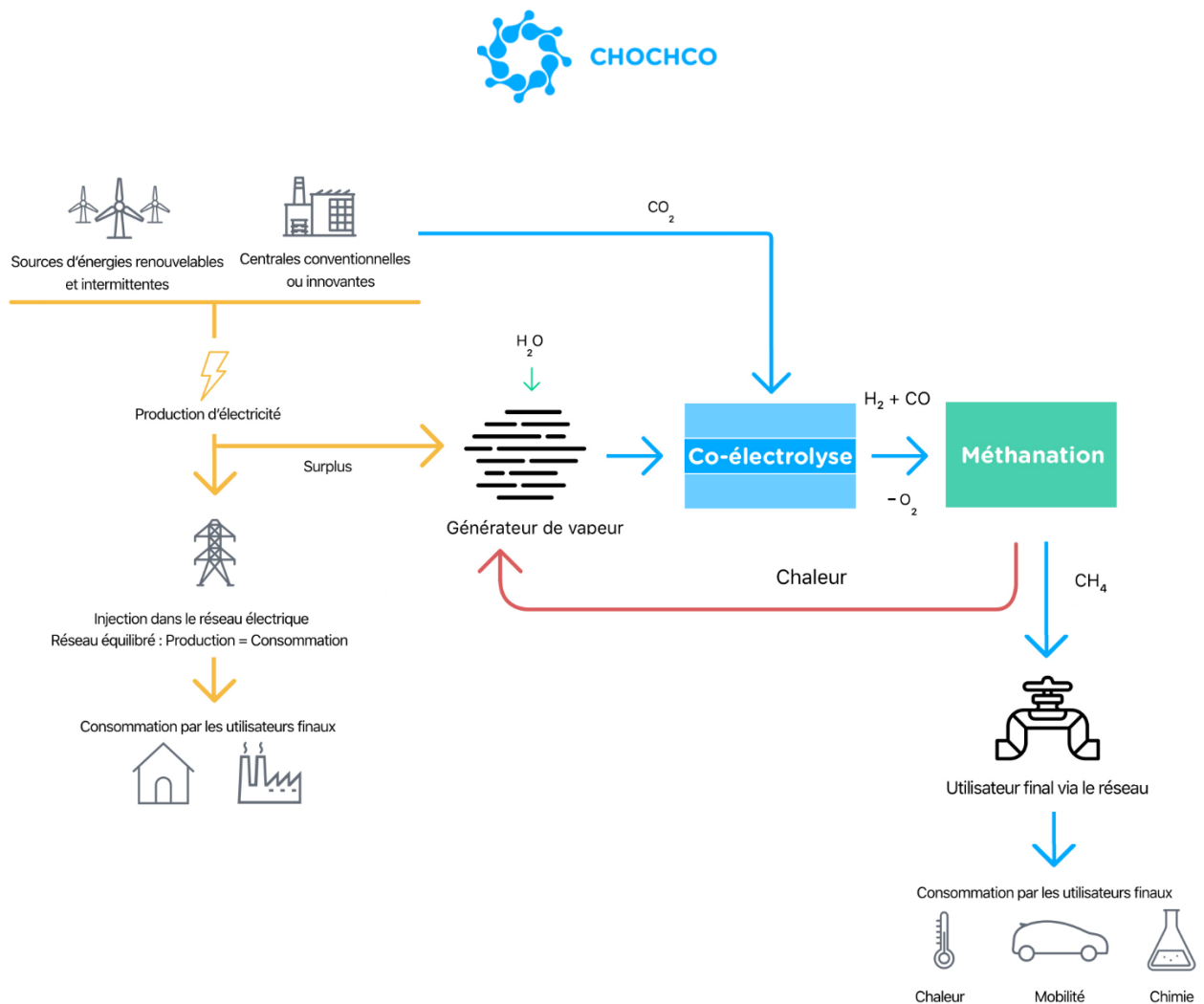


Figure I.19 : Schéma du principe Power-to-Methane du projet CHOCHCO ([www.chochco.fr](http://www.chochco.fr)).

Dans le projet CHOCHCO la chaîne Power-to-Methane est constituée de trois étapes principales :

- Une première unité de co-électrolyse à haute température dans laquelle est injecté un mélange constitué de vapeur d'eau et de  $\text{CO}_2$  permet de produire un syngas majoritairement composé de  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$
- Ce syngas est envoyé dans un réacteur de méthanation catalytique
- Le gaz résultant, majoritairement composé de  $\text{CH}_4$ , est enfin mis aux spécifications afin de permettre son injection dans le réseau de gaz naturel existant.

Trois voies de génération d' $\text{H}_2$  pour la méthanation subséquente de  $\text{CO}$  ou de  $\text{CO}_2$  sont envisageables et sont représentées dans la Figure I.20. La première voie se base sur l'électrolyse de l'eau suivie de l'hydrogénation de  $\text{CO}_2$ . Une deuxième voie ajoute une unité de RWGS afin de convertir le  $\text{CO}_2$  en  $\text{CO}$  et permettre la méthanation de  $\text{CO}$  en aval, où une quantité de chaleur plus importante est dégagée par rapport à la méthanation de  $\text{CO}_2$ . Cette chaleur peut être revalorisée de manière plus importante pour alimenter le générateur de vapeur. Le projet CHOCHCO se propose de développer la troisième voie qui passe par un étage de co-électrolyse  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$  permettant l'hydrogénation de  $\text{H}_2/\text{CO}$  en aval. Le système de co-électrolyse peut être auto-alimenté par la chaleur qu'il dégage. Lors du fonctionnement du co-électrolyseur, du  $\text{CH}_4$  est formé *in situ* et ce dernier peut absorber une partie de la chaleur dégagée au niveau du méthaneur et jouer le rôle de diluant.<sup>31</sup>

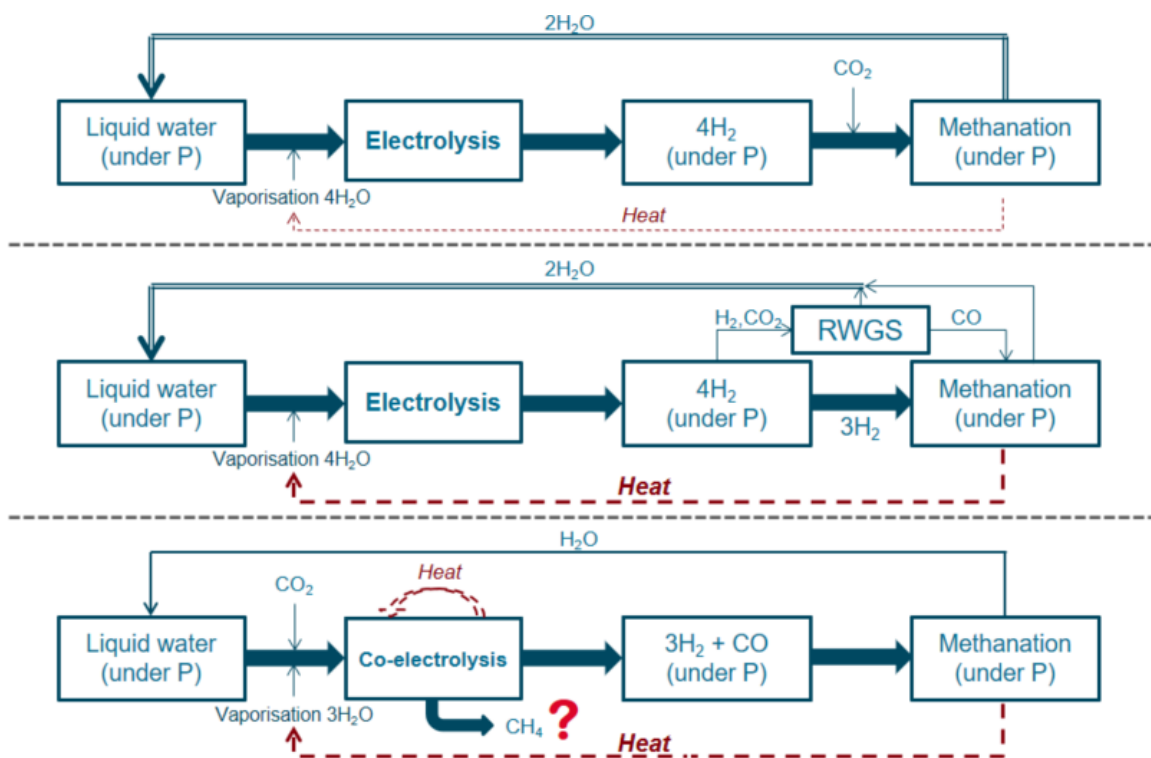


Figure I.20 : Les différentes voies de Power-to-Methane.<sup>42</sup>

<sup>42</sup> Bernardet L., Gousseau G., Chatroux A., Planque M., Laurencin J., Reyrier M., Mauvy F. Présentation CHOCHCO, 2016.

### I.2.4.1 Unité de co-électrolyse haute température

#### Principe

Pour produire de l'hydrogène, trois différentes technologies d'électrolyse sont intéressantes pour le Power-to-Gas : l'électrolyse alcaline (AEL), l'électrolyse acide PEM (en anglais Proton Exchange Membrane) et l'électrolyse à oxyde solide (en anglais Solid Oxid Electrolysis Cell, SOEC) (Tableau I.7).

	<b>Electrolyse AEL</b>	<b>Electrolyse PEM</b>	<b>Electrolyse SOEC</b>
<b>Stade de développement</b> <sup>43</sup>	Commercial	Commercial	Laboratoire
<b>Electrolyte</b> <sup>43</sup>	Solution alcaline (KOH ou NaOH)	Membrane polymère PEM conductrice de protons	Céramique ZrO <sub>2</sub> dopée avec Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<b>Transporteur de charge</b> <sup>43</sup>	OH <sup>-</sup>	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /H <sup>+</sup>	O <sup>2-</sup>
<b>Température de la cellule</b> <sup>43</sup>	40-90 °C	20-100 °C	800-1000 °C
<b>Tension de cellule</b> <sup>43</sup>	1,8-2,4 V	1,8-2,2 V	0,9-1,3 V
<b>Rendement<sup>(1)</sup> prévu pour 2030</b> <sup>10</sup>	79%	84%	100%

Tableau I.7 : Résumé des principaux paramètres opérationnels de l'électrolyse alcaline, PEM et SOEC.

(<sup>1</sup>) Rendement = débit H<sub>2</sub> (Nm<sup>3</sup>/h) x PCS H<sub>2</sub> (3,55 kWh/Nm<sup>3</sup>) / Puissance électrique (kW).

En termes de performance, le rendement (électricité → gaz) le plus élevé (100%) est obtenu avec l'électrolyseur SOEC.<sup>10</sup> L'électrolyse à oxyde solide, ou électrolyse haute température, est la technologie d'électrolyse la plus récemment développée et est encore au stade du laboratoire.<sup>43</sup> Réaliser l'électrolyse à haute température (800-1000 °C) permet de réduire fortement la consommation d'électricité.<sup>10,43</sup> L'apport de chaleur nécessaire peut, dans la majorité des cas, provenir de l'aval du procédé. L'électrolyse SOEC est basée sur une membrane de transport d'oxygène permettant d'électrolyser la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou le mélange des deux (co-électrolyse). Ainsi, les produits d'électrolyse ou de co-électrolyse sont l'hydrogène, ou le monoxyde de carbone, ou le mélange des deux. La capacité de co-électrolyse de la vapeur d'eau et du dioxyde de carbone est un avantage des systèmes SOEC par rapport aux autres technologies d'électrolyse.<sup>44</sup>

La cellule SOEC est composée d'au moins trois couches : une anode (ou électrode à oxygène/air), un électrolyte et une cathode (ou électrode à hydrogène/fuel) (Figure I.21). Les électrodes poreuses sont le siège des réactions d'oxydo-réductions. L'électrode à hydrogène la plus courante pour les SOEC est un cermet poreux (céramique-métal) Ni-YSZ fabriqué à partir de Ni et de zircon stabilisée yttrium (YSZ). La performance de l'électrolyte dépend de sa capacité à conduire les ions oxyde (O<sup>2-</sup>).

<sup>43</sup> Götz M., Lefebvre J., Mörs F., McDaniel-Koch A., Graf F., Bajohr S., Reimert R., Kolb T. *Renewable Energy*. 2016, 85, 1371-1390

<sup>44</sup> Stempien J.P., Liu Q., Ni M., Sun Q., Chan S.H. *Electrochimica Acta*. 2014, 147, 490-497.

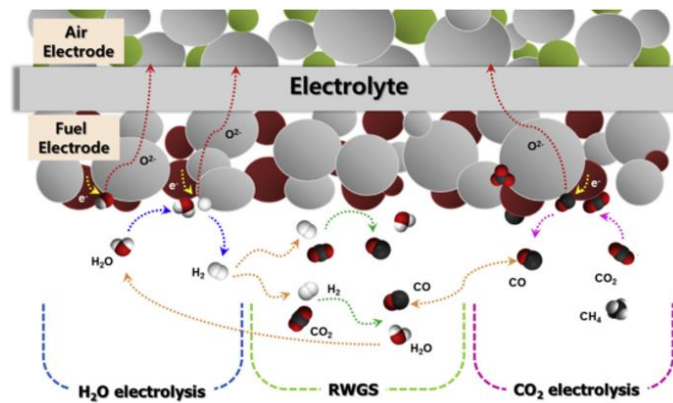
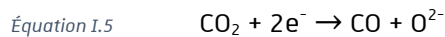
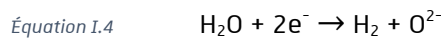
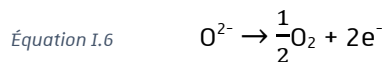


Figure I.21 : Principe de fonctionnement d'un co-électrolyseur.<sup>45</sup>

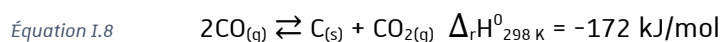
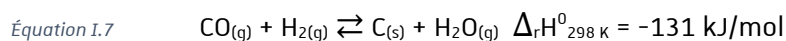
Les réductions électrochimiques de la vapeur d'eau (Equation I.4) et de  $\text{CO}_2$  (Equation I.4) se produisent à l'électrode à hydrogène :



L'électrolyte est un matériau isolant électrique et conducteur ionique qui permet la migration des ions  $\text{O}^{2-}$  de la cathode vers l'anode. Au niveau de l'électrode à oxygène, la réaction de transfert de charge (Equation I.6) prend place :



En co-électrolyse, les réactions électrochimiques sont couplées à des réactions parallèles, notamment car le nickel est un bon catalyseur pour la réaction de gaz à l'eau (Equation I.3). Aux hautes températures opératoires utilisées pour les systèmes SOEC, la réaction de WGS est cinétiquement rapide et atteint l'équilibre thermodynamique. Pour les systèmes SOEC fonctionnant sous pression ( $\approx 30$  bars) les réactions de méthanation (Equation I.1 et Equation I.2) doivent également être considérées. Les réactions de Boudouard (Equation I.7 et Equation I.8) peuvent également se produire à la cathode :



En co-électrolyse, des stacks (empilement de cellules) opératoires pressurisés ( $\approx 30$  bars) sont souvent utilisés, principalement car la réaction de méthanation est favorisée à haute pression. Par ce biais, la montée en pression des fluides se fait en phase liquide, ce qui permet d'éviter totalement ou partiellement le recours à un compresseur et de réduire en conséquence les coûts totaux de la production et de l'injection du flux gazeux en sortie de co-électrolyse vers le méthaneur

<sup>45</sup> Kim S.W., Kim H., Yoon K.J., Lee J.H., Kim B.K., Choi W., Lee J.H., Hong J. *Journal of Power Sources*. 2015, 280, 630-639.

pressurisé.<sup>10,46</sup> De plus, la compression du syngas en sortie des systèmes SOEC atmosphériques demande un refroidissement bien en dessous de température nécessaire au fonctionnement d'un réacteur de méthanation placé en aval.

### **Composition de flux post co-électrolyse**

Pour obtenir un débit de sortie ayant la teneur en méthane la plus élevée, il est important que le gaz d'alimentation de la section de méthanation ait une composition avec un rapport stœchiométrique approprié des réactifs.

Comme la durée de vie du co-électrolyseur dépend de ses conditions de fonctionnement, directement liées au taux de conversion imposé, un compromis doit être trouvé entre un rendement élevé et une durée de vie acceptable. Dans le projet CHOCHCO, le CEA a choisi de fixer la conversion de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> à 64% pour des proportions en entrée de co-électrolyseur en H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> de 65/25/10. Les conditions de fonctionnement décrites dans le Tableau I.8 impliquent la présence de CO<sub>2</sub> et d'eau non convertis en quantités importantes en sortie du co-électrolyseur et la proportion CO/CO<sub>2</sub> est alors de 60/40. Un défaut de stœchiométrie en H<sub>2</sub> apparaît alors pour la réaction de méthanation en aval (57% de la stœchiométrie). Il a alors été proposé par le CEA, d'ajouter des modules d'électrolyse pure pour augmenter la teneur en H<sub>2</sub> et éviter un défaut en hydrogène préjudiciable pour la méthanation. La teneur en eau en sortie de co-électrolyseur sera importante et atteindra 22%. Une condensation de l'eau en amont du méthaneur est envisageable et un simple condenseur à température proche de l'ambiante pourrait permettre d'abaisser rapidement la teneur en eau à moins de 1%.

#### **Composition molaire hors méthanation en sortie de co-électrolyse pour un rapport molaire H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> de 65/25/10 et 64% de conversion**

H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	Stœchiométrie
0,53	0,15	0,10	0,22	0,57

Tableau I.8 : Conditions opératoires proposées par le CEA pour un scénario permettant 64% de conversion sans formation de méthane.

Lors du fonctionnement du co-électrolyseur sous pression du CH<sub>4</sub> est formé *in situ* (Tableau I.9). Un léger excès d'hydrogène fixé permet alors de se placer à 103% de la stœchiométrie. Cette dernière composition sera celle retenue pour les essais catalytiques en conditions de méthanation post co-électrolyse dans le projet CHOCHCO.

#### **Composition molaire CHOCHCO en sortie de co-électrolyse (sous pression)**

H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	CH <sub>4</sub>	Stœchiométrie
0,70	0,12	0,08	0,05	0,05	1,03

Tableau I.9 : Composition du flux gazeux post co-électrolyse retenue dans CHOCHCO.

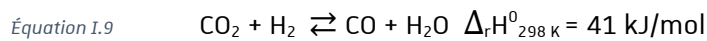
<sup>46</sup> Bauersfeld A., Brunhuber S., Pardemann C., Meyer R. Université Bergakademie Freiberg, Allemagne. Modelling of a Chemical Reactor for Simulation of a Methanisation Plant. Proceedings of the 8th Modelica Conference, Dresden, Allemagne, 2011. 572-578.



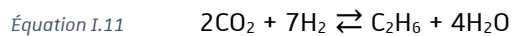
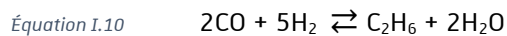
### I.2.4.2 Unité de méthanation

#### **Principe**

Les réactions de méthanation du monoxyde de carbone (Equation I.1) et du dioxyde de carbone (Equation I.2) ont été mises en évidence par Sabatier et Senderens<sup>23</sup> en 1902. La méthanation de CO<sub>2</sub> correspond à la somme de la réaction de méthanation de CO et de la réaction inverse de gaz à l'eau (en anglais Reverse Water Gas Shift, RWGS) (Equation I.9). La réaction inverse de gaz à l'eau accompagne toujours la réaction de méthanation CO<sub>2</sub> avec les catalyseurs à base de nickel.<sup>27</sup> Ainsi, l'argument d'une réaction de méthanation indirecte de CO<sub>2</sub> *via* sa transformation initiale en CO plus économique en termes de moles d'hydrogène consommées n'est donc plus valable et cette dernière, comme la réaction directe de méthanation de CO<sub>2</sub>, consomme 4 moles d'hydrogène pour une mole de méthane produit.



Les réactions secondaires pouvant intervenir sont des réactions de croissance de chaîne comme la formation d'éthane à partir de CO (l'Equation I.10) ou à partir de CO<sub>2</sub> (l'Equation I.11). Cependant, ces réactions sont uniquement favorisées à pressions relativement élevées et restent négligeables à pression atmosphérique.



Les réactions d'hydrogénation nécessitent tout de même un apport d'énergie car les molécules de CO<sub>2</sub> et CO sont très stables de par leurs liaisons multiples qui nécessitent beaucoup d'énergie pour pouvoir être dissociées. L'énergie nécessaire pour rompre ces dernières est apportée ici sous forme de chaleur. Bien que la réduction du dioxyde de carbone en méthane soit thermodynamiquement favorisée à pression atmosphérique entre 250 et 450 °C, celle-ci, qui comprend le transfert de huit électrons, est limitée cinétiquement. En l'absence de catalyseur, la vitesse de réaction n'est donc pas mesurable dans ces conditions.

Les catalyseurs de méthanation sont typiquement composés de particules métalliques actives dispersées sur des supports de type oxydes métalliques. Jusqu'à présent, un certain nombre de métaux actifs, y compris Ni, Fe, Ru, Rh, Pd, Pt et Co et divers supports oxydes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SiC, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> et C<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>), ont été soigneusement étudiés dans les réactions de méthanation de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone pour la production de SNG.

## Réacteur de méthanation innovant

Comme le flux de gaz post co-électrolyse à convertir contient un mélange d'oxydes de carbone CO/CO<sub>2</sub> dans les proportions 60/40 (voir Tableau I.9), la mise au point d'un catalyseur de méthanation assurant la conversion du CO et CO<sub>2</sub> est donc nécessaire. De plus, l'activité du catalyseur ne devra pas être affectée par la présence de H<sub>2</sub>O et de CH<sub>4</sub> dans le flux de réactif provenant du co-électrolyseur.

Un des axes de travail du projet CHOCHCO est la mise au point et le développement d'un catalyseur innovant de co-méthanation de CO et de CO<sub>2</sub>. Ce matériau doit :

- Être capable de produire du CH<sub>4</sub> (rendement > 90 %) à basse température (250-300°C)
- Résister à la désactivation par cokefaction ou vieillissement en particulier du fait du fonctionnement intermittent
- Permettre son dépôt sur les parois d'un réacteur-échangeur de méthanation.

Le développement d'un catalyseur comprend des phases d'évaluation des performances catalytiques, afin de définir la formulation et la méthode de synthèse optimales pour répondre aux caractéristiques décrites ci-dessus et représentées dans la Figure I.22. Cette méthodologie d'optimisation vers un catalyseur de méthanation innovant, qui comprend également le développement d'une loi cinétique, va constituer mon travail de thèse. Le projet prévoit également l'enduction du catalyseur sur des supports structurés, tels que des mousses d'aluminium.

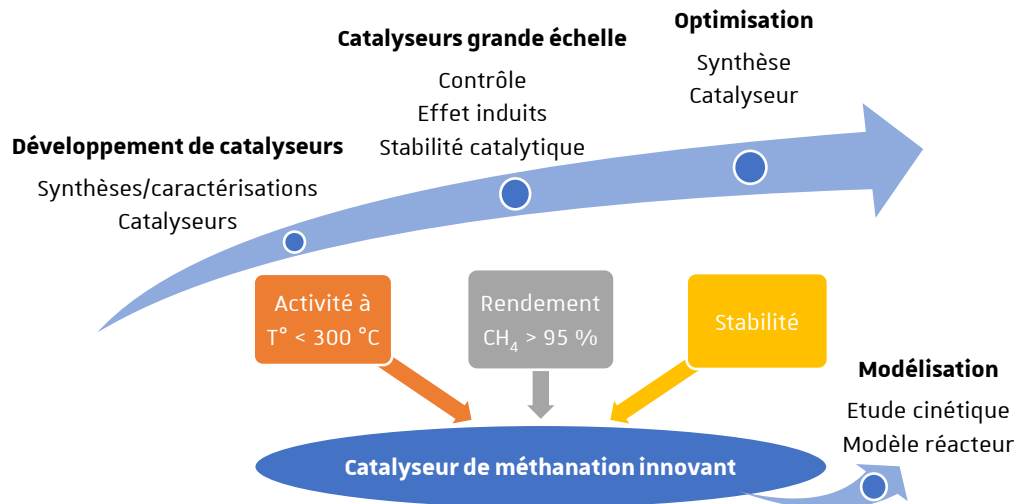


Figure I.22 : Méthodologie d'optimisation d'un catalyseur de méthanation innovant pour le projet CHOCHCO.

### I.3 Mécanismes

Une bonne compréhension des mécanismes de réactions de méthanation de CO et de CO<sub>2</sub> permet d'orienter la conception du catalyseur pour atteindre les propriétés catalytiques désirées. Une des deux divergences principales est de savoir si la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub> passe par la formation de CO comme intermédiaire. L'autre divergence concerne la méthanation de CO où deux mécanismes sont envisagés : soit la rupture de la liaison C-O est assistée par un atome H adsorbé (régime associatif), soit la liaison C-O est dissociée directement sur les sites actifs du catalyseur (régime dissociatif).

#### I.3.1 Les mécanismes de méthanation de CO<sub>2</sub>

Il existe de nombreuses études portant sur le mécanisme de la méthanation de CO<sub>2</sub>.<sup>47-57</sup> Pourtant, il reste encore des désaccords sur la nature des intermédiaires réactionnels impliqués. Ces désaccords ont été observés sur la base de recherches expérimentales ou de calculs théoriques. Les mécanismes peuvent être regroupés en deux catégories : (1) la méthanation "directe" sans intermédiaire CO, ou (2) des mécanismes comprenant un intermédiaire CO adsorbé, formé par la dissociation de CO<sub>2</sub> et la réaction subséquente identique à la méthanation de CO.

##### I.3.1.1 Méthanation « directe » de CO<sub>2</sub>

Suite à des travaux conjoints entre l'ICPEES de Strasbourg et le Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de Caen, Ussa Aldana *et al.*<sup>56</sup> ont publié des mécanismes de méthanation du dioxyde de carbone avec des catalyseurs de nickel sur support oxyde de cérium-zircone Ni-CZ (préparation par voie pseudo sol-gel) et Ni-silice. L'utilisation de la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) *operando* a permis la proposition d'un mécanisme où l'hydrogène se dissocie sur des sites métalliques Ni<sup>0</sup> tandis que le CO<sub>2</sub> est activé sur le support d'oxyde de cérium-

<sup>47</sup> Dew J.N., White R.R., Sliepcevich C.M. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1955, 47(1), 140-146.

<sup>48</sup> Weatherbee G.D., Bartholomew C.H. *Journal of Catalysis*. 1982, 77(2), 460-472.

<sup>49</sup> Chiang J.H., Hopper J.R. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. 1983, 22(2), 225-228.

<sup>50</sup> Inoue H., Funakoshi M. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1984, 17(6), 602-610.

<sup>51</sup> Kai T., Takahashi T., Furusaki S. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1988, 66(2), 343-347.

<sup>52</sup> Xu J., Froment G.F. *AIChE Journal*. 1989, 35(1), 88-96.

<sup>53</sup> Ibraeva Z.A., Nekrasov N.V., Gudkov B.S., Yakerson V.I., Beisembaeva Z.T., Golosman E.Z., Kiperman S.L. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 1991, 26(5), 584-588.

<sup>54</sup> Pan Q., Peng J., Wang S., Wang S. In situ FTIR spectroscopic study of the CO<sub>2</sub> methanation mechanism on Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. *Catalysis Science & Technology*. 2014, 4(2), 502-509.

<sup>55</sup> Yang-Lim J., McGregor J., Sederman A.J., Dennis J.S. *Chemical Engineering Science*. 2016, 141, 28-45.

<sup>56</sup> Ussa Aldana P.A., Ocampo F., Kobl K., Louis B., Thibault-Starzyk F., Daturi M., Thomas S., Roger A.C. *Catalysis Today*. 2013, 215, 201-207.

<sup>57</sup> Aziz M.A.A., Jalil A.A., Triwahyono S., Sidik S.M. *Applied Catalysis A : General*. 2014, 486, 15-22.

zircon (Figure I.23 a)). La voie principale de réaction ne comporte pas de CO comme intermédiaire. Le dioxyde de carbone est adsorbé sur les sites de faible basicité du support CZ et l'hydrogénation, par de l'hydrogène activé sur le nickel, des espèces carbonates ou hydrogénocarbonates constitue l'étape déterminante. Les espèces résultantes sont hydrogénées pour former des formiates et probablement des espèces de type formaldéhyde puis méthoxy (non observées), et permettre enfin la libération du méthane. Les résultats de Pan *et al.*<sup>54</sup>, obtenus par spectroscopie FTIR *in situ*, soutiennent également le mécanisme passant par l'intermédiaire hydrogénocarbonate ou carbonate monodenté sur un support CZ d'un catalyseur Ni/Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>.

Une voie parallèle peut exister lorsque CO est formé par un cycle d'oxydo-réduction sur la cérine réduite (Figure I.23 b)). Cette voie peut diminuer l'activité par adsorption compétitive de CO et H<sub>2</sub> sur les particules métallique Ni<sup>0</sup> et provoquer la désactivation de Ni par frittage, promu par la formation de di- ou tricarbonyles de nickel.

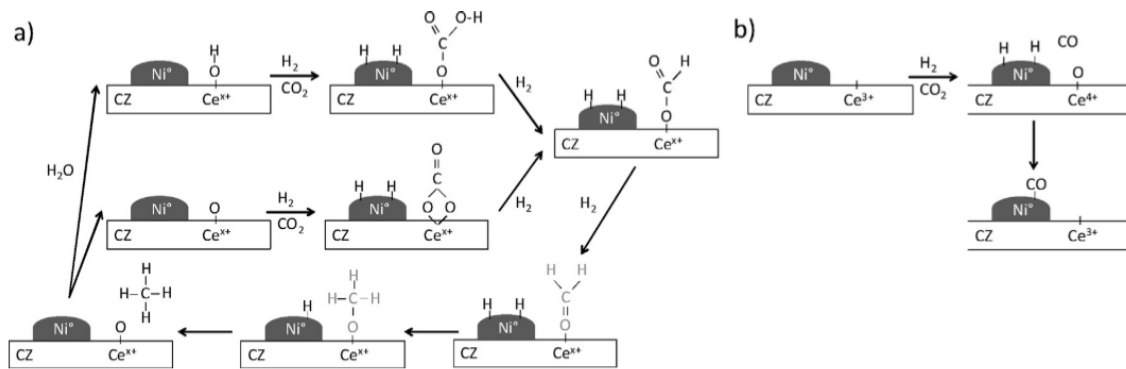


Figure I.23 : Mécanisme réactionnel d'un catalyseur Ni-CZ proposé par Ussa Aldana *et al.*<sup>56</sup> pour : a) la méthanation de CO<sub>2</sub> et b) la formation de CO.

### I.3.1.2 Méthanation « indirecte » de CO<sub>2</sub> via la formation de CO

Il est possible que le CO<sub>2</sub> soit directement dissocié en espèces intermédiaires carbonyle CO adsorbé (CO<sub>ads</sub>) et oxygène adsorbé (O<sub>ads</sub>) sur le nickel durant la réaction de méthanation. L'espèce CO<sub>ads</sub> est ensuite hydrogénée ou encore dissociée en espèces C<sub>ads</sub> et O<sub>ads</sub>.<sup>58</sup>

Dans le Tableau I.10, les exemples de mécanisme impliquent un clivage de la liaison carbone-oxygène du dioxyde de carbone menant à la formation de CO adsorbé. Le premier mécanisme supposé (Tableau I.10 a)) considère d'abord le clivage des liaisons carbone-oxygène et l'hydrogénation subséquente du carbone et des carbènes en méthane ainsi que l'hydrogénation de l'oxygène adsorbé en eau. Ce mécanisme est identique à celui considéré par Weatherbee et Bartholomew<sup>48</sup> dans une étude détaillée des cinétiques de méthanation sur un catalyseur 3%<sub>massique</sub> Ni/SiO<sub>2</sub> (préparé par

<sup>58</sup> Koschany F., Schlereth D., Hinrichsen O. *Applied Catalysis B : Environmental*. 2016, 181, 504-516.

a) Dissociation directe de CO					b) Dissociation de CO assistée par H				
1 :	CO <sub>2</sub>	+	2*	↔	CO*	+	O*		
2 :	H <sub>2</sub>	+	2*	↔	2H*				
3 :	CO*	+	*	↔	C*	+	O*		
4 :	C*	+	H*	↔	CH*	+	*		
5 :	O*	+	H*	↔	OH*	+	*		
6 :	OH*	+	H*	↔	H <sub>2</sub> O*	+	*		
7 :			H <sub>2</sub> O*	↔	H <sub>2</sub> O	+	*		
8 :	CH*	+	3H*	↔	CH <sub>4</sub> *	+	3*		
9 :			CH <sub>4</sub> *	↔	CH <sub>4</sub>	+	*		

Tableau I.10 : Méthanation de CO<sub>2</sub> par deux mécanismes dissociatifs type Langmuir-Hinshelwood : (a) (dissociation de CO) et (b) (dissociation de CO assistée par l'hydrogène).<sup>58</sup> (\* : site actif)

imprégnation). Le deuxième mécanisme (Tableau I.10 b)) est formulé par analogie avec un chemin réactionnel assisté par l'hydrogène dans la méthanation de CO.<sup>59,60</sup> Dans ce cas, l'hydrogène réagit avec du CO pour former une espèce carbone-hydroxyle COH ou formyle HCO, avant le clivage de la liaison carbone-oxygène.

Récemment, Aziz *et al.*<sup>57</sup> ont mis en évidence, par des études de spectroscopie FTIR *in situ*, la participation du support catalytique de nanoparticules de silice mésoporeuse (MSN) en méthanation de CO<sub>2</sub>. Ils ont montré que dans une première étape le CO<sub>2</sub> et l'H<sub>2</sub> sont adsorbés et dissociés sur des sites métalliques pour former du monoxyde de carbone, de l'oxygène et de l'hydrogène atomique qui migrent vers la surface du support MSN (Figure I.24). Le support permet alors la formation d'espèces intermédiaires carbonées en surface (carbonyle linéaire, carbonyle ponté et formiate bidentés) qui seront hydrogénées en CH<sub>4</sub>. Cependant, les formiates bidentés pourraient être la principale voie de formation du CH<sub>4</sub>, en accord avec les résultats de Ussa Aldana *et al.*<sup>56</sup> et d'Aziz *et al.*<sup>57</sup>. Il est possible que les sites basiques du support soient nécessaires à la formation des espèces carbonées en surface *via* le CO dissocié alors que ce sont les lacunes en oxygène qui réagissent avec l'oxygène atomique pour former, par des réactions successives, une molécule d'eau avec deux atomes d'hydrogène.

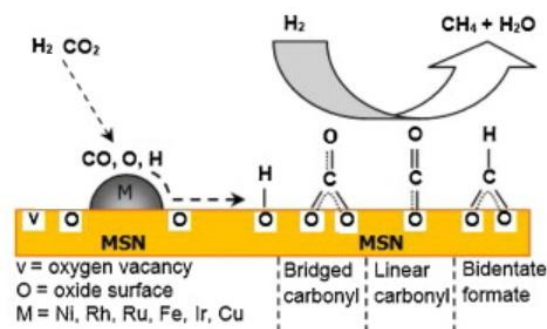


Figure I.24 : Mécanisme possible pour la méthanation de CO<sub>2</sub> sur un catalyseur M/MSN d'après Aziz *et al.*<sup>57</sup>

<sup>59</sup> Aparicio L.M. *Journal of Catalysis*. 1997, 165(2), 262-274.

<sup>60</sup> Andersson M.P., Abild-Pedersen F., Remediakis I.N., Bligaard T., Jones G., Engbæk J., Lytken O., Horch S., Nielsen J., Rostrup-Nielsen J.R., Nørskov J.K., Chorkendorff I. *Journal of Catalysis*. 2008, 255(1), 6-19.

### I.3.2 Les mécanismes de méthanation de CO

Les mécanismes et les cinétiques de méthanation de CO ont été largement étudiées.<sup>61-67</sup> En général, la dissociation de l'hydrogène se fait aisément sur des métaux de transition tels que le Ni, Fe, Ru etc. Le processus de méthanation du monoxyde de carbone est initié par la dissociation du monoxyde de carbone sur les particules métalliques. Il a été montré que la présence d'hydrogène préadsorbé conduit à l'augmentation de l'énergie d'adsorption de CO et de la diminution de la barrière d'énergie de dissociation.<sup>66</sup> Le monoxyde de carbone se dissocie par l'une des trois probables voies présentées dans la Figure 1.25.

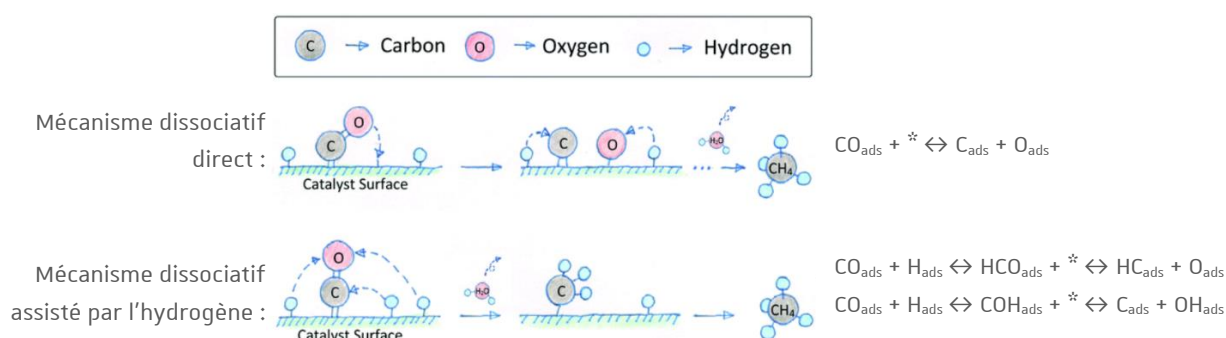


Figure 1.25 : Mécanismes de méthanation de CO (adaptée de Koshany et al.<sup>58</sup> et Elahifard et al.<sup>66</sup>) (\* : site actif).

Le mécanisme dissociatif suggère que CO se dissocie directement en  $\text{C}_{\text{ads}}$  et  $\text{O}_{\text{ads}}$  suivi de l'hydrogénation successive pour produire des espèces  $\text{CH}_x$ . Les autres mécanismes proposent que la dissociation de CO passe par des intermédiaires hydrogénés. Dans des conditions de haute pression d'hydrogène avec des surfaces métalliques largement occupées, la formation de  $\text{HCO}_{\text{ads}}$  et la dissociation subséquente en  $\text{HC}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}}$  peut rivaliser avec la dissociation directe. En d'autres termes, dans les conditions normales de méthanation, c'est la dissociation directe de CO en C et O atomique qui est favorisée.

Les mécanismes de dissociation de CO peuvent également faire intervenir différents sites d'adsorption selon la structure locale de la phase active de nickel et en particulier les sites dits de « terrasse » ou de « marche » d'un catalyseur. Il a été montré que les sites de marche sont plus favorables à la dissociation du CO.<sup>60,65</sup>

<sup>61</sup> Goodman D.W., Kelley R.D., Madey T.E., Yates J.T. *Journal of Catalysis*. 1980, 63(1), 226-234.

<sup>62</sup> Polizzotti R.S., Schwarz J.A. *Journal of Catalysis*. 1982, 77(1), 1-15.

<sup>63</sup> Alstrup I. *Journal of Catalysis*. 1995, 151(1), 216-225.

<sup>64</sup> Coenen J.W.E., Van Nisselrooy P.F.M.T., De Croon M.H.J.M., Van Dooren P.F.H.A., Van Meerten R.Z.C. *Applied Catalysis*. 1986, 25(1), 1-8.

<sup>65</sup> Sehested J., Dahl S., Jacobsen J., Rostrup-Nielsen J.R. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005, 109(6), 2432-2438.

<sup>66</sup> Elahifard M.R., Jigato M.P., Niemantsverdriet J.W. *Chemical Physics and Physical Chemistry*. 2012, 13(1), 89-91.

<sup>67</sup> Shetty S., Jansen A.P.J., Van Santen R.A. *Journal of American Chemical Society*. 2009, 131(36), 12874-12875.

Finalement, selon les propriétés du support, celui-ci peut interagir de manière significative avec certains réactifs et ainsi influencer le mécanisme de la réaction. Le support catalytique cérine-zircone est un support d'intérêt en méthanation de CO<sub>2</sub> en raison de sa capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub>. La faible basicité du support permet de favoriser les échanges réversibles avec le CO<sub>2</sub> qui est un accepteur d'électron et va donc jouer le rôle d'acide de Lewis. Le mécanisme mis en évidence par Ussa Aldana *et al.*<sup>56</sup>, sur un catalyseur Ni-CZ, impliquant la participation du support, explique la meilleure activité de ces catalyseurs par rapport à des systèmes de type Ni-silice pour lequel à la fois le dioxyde de carbone et l'hydrogène sont activés sur les particules de Ni<sup>0</sup>. En co-méthanation CO/CO<sub>2</sub>, l'utilisation d'un support de cérine actif en méthanation de CO<sub>2</sub> permet donc également de diminuer le recouvrement de la surface de nickel et ainsi d'améliorer les performances catalytiques.

## I.4 Les catalyseurs de méthanation de CO et de CO<sub>2</sub>

### I.4.1 Phase métallique

Les catalyseurs de méthanation sont typiquement composés de particules métalliques actives dispersées sur des supports oxydes. Les réactions de méthanation de CO et de CO<sub>2</sub> ont été largement étudiées sur différents éléments de transition des groupes 8-10 (Ni, Ru, Rh, Co, Fe, Pt, Pd, W et Mo).<sup>25,68-75</sup> En 1975 Vannice<sup>71</sup> différencia l'activité spécifique du rendement en méthane des métaux selon l'ordre suivant :

Activité : Ru > Fe > Ni > Co > Rh > Pd > Ir

Sélectivité : Pd > Pt > Ir > Ni > Rh > Co > Fe > Ru

D'après Mills and Steffgen<sup>75</sup>, la liste des métaux pourrait être raccourcie aux métaux importants pour la méthanation (activité, sélectivité et prix) :

Activité : Ru > Fe > Ni > Co

Sélectivité : Ni > Co > Fe > Ru

<sup>68</sup> Tada S., Minori D., Otsuka F., Kikuchi R., Osada K., Akiyama K., Satokawa S. *Fuel*. 2014, 129, 219-24.

<sup>69</sup> Büchel R., Baiker A., Pratsinis S.E. *Applied Catalysis A : General*. 2014, 477, 93-101.

<sup>70</sup> Zhang Y., Jacobs G., Sparks D.E., Dry M.E., Davis B.H. *Catalysis Today*. 2002, 71(3-4), 411-418.

<sup>71</sup> Vannice M.A. *Journal of Catalysis*. 1975, 37(3), 449-61.

<sup>72</sup> Vannice M.A. *Journal of Catalysis*. 1977, 50(2), 228-236.

<sup>73</sup> Muroyama H., Tsuda Y., Asakoshi T., Masitah H., Okanishi T., Matsui T., Eguchi K. *Journal of Catalysis*. 2016, 343, 178-184.

<sup>74</sup> Kok E., Scott J., Cant N., Trimm D. *Catalysis Today*. 2011, 164(1), 297-301.

<sup>75</sup> Mills G.A., Steffgen F.W. *Catalysis Reviews*. 1974, 8(1), 159-210.

*Ruthénium (Ru).* Le ruthénium est donc le métal le plus actif en méthanation de CO, CO<sub>2</sub> ou mélange CO<sub>x</sub><sup>71,76</sup> et actif à basse température<sup>77</sup>. L'inconvénient du ruthénium est son prix élevé, environ 140 fois plus cher en masse que le Ni en 2017 (données Sigma Aldrich), qui le rend inutilisable en tant que phase active principale pour les productions industrielles de gaz naturel de synthèse.

*Fer (Fe).* Les catalyseurs au fer sont connus pour avoir une forte activité mais une faible sélectivité en méthane, souvent associé à un dépôt de carbone durant la méthanation. Par conséquent, le fer est généralement utilisé comme deuxième métal ajouté au Ni pour préparer un catalyseur bimétallique.<sup>78</sup>

*Nickel (Ni).* D'après l'ordre d'activité défini par Mills and Steffgen<sup>75</sup>, le nickel est le plus sélectif des catalyseurs de méthanation. Communément, les catalyseurs à base de nickel sont les plus prometteurs pour les réactions de méthanation de par une faible sélectivité en croissance de chaîne, un faible coût et une bonne disponibilité.<sup>25,32,79-82</sup> Ces avantages en font le métal actif le plus couramment utilisé pour les applications commerciales de méthanation et se retrouve dans les catalyseurs tels que : Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et G-185 (procédé Lurgi) et MCR-2X (procédé TREMP).

*Cobalt (Co).* Le cobalt présente une activité similaire à celle du nickel en méthanation mais est plus cher que ce dernier.<sup>74</sup> Par conséquent, les catalyseurs au cobalt n'ont pas reçu autant d'attention.

Les performances catalytiques des catalyseurs à base de Ni, en méthanation CO et de CO<sub>2</sub>, dépendent de divers paramètres, y compris de la teneur en métal, de la méthode de préparation, du support et d'éventuels promoteurs.<sup>78,83</sup> L'effet de la teneur en Ni influence à la fois son interaction avec le support, sa taille de particules et sa dispersion. Zhao *et al.*<sup>84</sup> ont préparé des catalyseurs Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avec des charges de Ni variant de 10 à 50% en masse. Ils ont constaté que l'activité catalytique en méthanation de CO est sensible à la taille de particules de Ni, et un taux de production maximal de CH<sub>4</sub> par unité de masse de Ni a été observé sur des particules de Ni autour de 42 nm. Avec une charge de Ni supérieure à 20% en masse, les catalyseurs montrent une bonne stabilité à haute température. Cela est due aux particules de Ni dispersées et isolées spatialement par Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui peuvent prévenir du frittage des particules de Ni à haute température. Avec une charge de Ni inférieure à 20% en masse, les catalyseurs ont une surface active de nickel plus grande et donc plus de sites de bord de marche facilement recouverts de carbone, ce qui provoque une désactivation rapide du catalyseur. Rostrup-

<sup>76</sup> Panagiotopoulou P., Kondarides D.I., Verykios X.E. *Applied Catalysis B : Environmental*. 2009, 88(3-4), 470-478.

<sup>77</sup> Powell J.B, Langer S.H. *Journal of Catalysis*. 1985, 94(2), 566-569.

<sup>78</sup> Wang H., Pei Y., Qiao M., Zong B. *Catalysis*. 2017, 29, 1-28.

<sup>79</sup> Weatherbee G.D., Bartholomew C.H. *Journal of Catalysis*. 1981, 68(1), 67-76.

<sup>80</sup> Du G., Lim S., Yang Y., Wang C., Pfeifferle L., Haller G.L. *Journal of Catalysis*. 2007, 249(2), 370-379.

<sup>81</sup> Wang S., Lu G.Q. *Applied Catalysis B : Environmental*. 1998, 19(3-4), 267-267.

<sup>82</sup> Ma S., Tan Y., Han Y. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2011, 20(4), 435-440.

<sup>83</sup> Aziz M.A.A., Jalil A.A., Triwahyono S, Ahmad A. *Green Chemistry*. 2015, 17(5), 2647-2663.

<sup>84</sup> Zhao A., Ying W., Zhang H., Ma H., Fang D. *Catalysis Communications*. 2012, 17, 34-38.



Nielsen *et al.*<sup>85</sup> ont montré que le nombre de sites de bord suit une décroissance exponentielle en fonction du diamètre moyen dans particules de nickel. Gao *et al.*<sup>86</sup> ont préparé trois catalyseurs Ni/ $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec une taille de particules de Ni dans les gammes 5-10, 10-20 et 20-35 nm, pour la réaction de méthanation de CO. Les essais catalytiques ont montré que la taille des nanoparticules de Ni a influencé les performances catalytiques et que le catalyseur avec une taille de nanoparticule de Ni moyenne (10 à 20 nm) présentait la plus forte conversion de CO, le meilleur rendement en  $\text{CH}_4$  et le plus faible dépôt de carbone. Bien que les catalyseurs au nickel soient largement mis en avant pour les réactions catalytiques de méthanation, il reste certains problèmes tels que le dépôt de carbone, le frittage, la formation de  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , volatil et très toxique, durant la production de méthane de synthèse.<sup>87,88</sup>

Bien que la dispersion du nickel, lieu de toutes les étapes catalytiques en méthanation de CO, soit un paramètre important dans l'élaboration d'un catalyseur, le choix support catalytique en méthanation de  $\text{CO}_2$  ou de  $\text{CO}/\text{CO}_2$  peut également améliorer les performances catalytiques *via* un mécanisme différent.

## I.4.2 Support

### I.4.2.1 Les supports étudiés dans la littérature

Différents supports ont été utilisés pour disperser le Ni ou d'autres particules de métal actif. Ces supports incluent principalement  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$ .<sup>70,72,89-92</sup> Les performances catalytiques dépendent fortement de la nature et des propriétés du support. Son influence est généralement liée aux particularités physico-chimiques et peut être ajustée de différentes manières : en variant la dispersion de la phase active, et en modifiant la réductibilité des précurseurs oxydes en jouant sur l'interaction entre la phase active et le support.<sup>93</sup>

*Alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )*.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est le support le plus commun utilisé en méthanation de CO.<sup>78,86,90,94-96</sup>

<sup>85</sup> Rostrup-Nielsen J.R., Pedersen K., Sehested J. *Applied Catalysis A : General*. 2007, 330, 134-138.

<sup>86</sup> Gao J., Jia C., Li J., Zhang M., Gu F., Xu G., Zhong Z., Su F. *Journal of Energy Chemistry*. 2013, 22(6), 919-927.

<sup>87</sup> Sehested J. *Catalysis Today*. 2006, 111(1-2), 103-110.

<sup>88</sup> Gao J., Liu Q., Gu F., Liu B., Zhong Z., Su F. *RSC Advances*. 2015, 5(29), 22759-22776.

<sup>89</sup> Aksoylu A.E., Misirli Z., Önsan Z.İ. *Applied Catalysis A : General*. 1998, 168(2), 385-97.

<sup>90</sup> Zhi G., Guo X., Wang Y., Jin G., Guo X. *Catalysis Communications*. 2011, 16(1), 56-59.

<sup>91</sup> Tada S., Kikuchi R., Urasaki K., Satokawa S. *Applied Catalysis A : General*. 2011, 404(1), 149-54.

<sup>92</sup> Razzaq R., Zhu H., Jiang L., Muhammad U., Li C., Zhang S. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013, 52(6), 2247-2256.

<sup>93</sup> Frontera P., Macario A., Ferraro M., Antonucci P. *Catalysts*. 2017, 7(2), 59.

<sup>94</sup> Garbarino G., Valsamakos I., Riani P., Busca G. *Catalysis Communications*. 2014, 51, 37-41.

<sup>95</sup> Garbarino G., Bellotti D., Riani P., Magistri L., Busca G. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015, 40(30), 9171-9182.

<sup>96</sup> Sehested J., Larsen K.E., Kustov A., Frey A.M., Johannessen T., Bligaard T., Andersson M., Norskov J.K., Christensen C.H. *Topics in Catalysis*. 2007, 45(1-4), 9-13.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  est connu pour ses diverses formes cristallines, propriétés texturales et propriétés cristallines.<sup>78</sup> Le support  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a été le plus étudié en méthanation de CO en raison de sa surface élevée, et de ses propriétés légèrement acides. Cependant, en méthanation de  $\text{CO}_2$  comme en méthanation de CO, les catalyseurs au Ni supportés sur de l'alumine souffrent fortement du frittage des nanoparticules de Ni et du support, ainsi que du dépôt de carbone pendant la réaction exothermique de méthanation.<sup>81,91,97</sup> Pour l'amélioration des catalyseurs Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , il est fréquemment rapporté dans la littérature que la modification du support  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  par l'addition d'un promoteur tel que  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ , ou  $\text{TiO}_2$ , permet d'améliorer les performances catalytiques en méthanation.<sup>81,92,93,98-100</sup> Ces promoteurs peuvent permettre de modifier l'interaction entre la phase active de Ni et le support  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et d'améliorer la réductibilité du matériau, en favorisant la dispersion métallique ou en empêchant le frittage des sites métalliques.

*Zircone ( $\text{ZrO}_2$ )*. La zircone a reçu une attention particulière en tant que support de catalyseur ou promoteur en raison de ses caractéristiques acido-basiques et de sa capacité d'adsorption de CO et de  $\text{CO}_2$ .<sup>101,103</sup> La zircone est un matériau polymorphe c'est-à-dire qu'il peut prendre différentes structures cristallines de même composition chimique. Il existe trois structures cristallines de  $\text{ZrO}_2$  (Figure I.26), à savoir les formes monoclinique  $m\text{-ZrO}_2$  ( $\text{P}2_1/\text{c}$ ), tétragonale  $t\text{-ZrO}_2$  ( $\text{P}4_2/\text{nmc}$ ) et cubique  $c\text{-ZrO}_2$  ( $\text{Fm}3\text{m}$ ).<sup>104</sup>

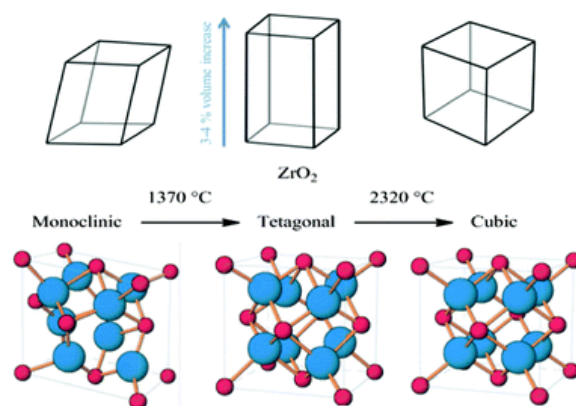


Figure I.26 : Transformation de  $\text{ZrO}_2$  : changements de maille et systèmes cristallins associés.<sup>105</sup>

<sup>97</sup> Kopyscinski J., Schildhauer T.J., Biollaz S.M.A. *Chemical Engineering Science*. 2011, 66(8), 1612-1621.

<sup>98</sup> Zhao A., Ying W., Zhang H., Hongfang M., Fang D. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2012, 21(2), 170-177.

<sup>99</sup> Takano H., Kirihata Y., Izumiya K., Kumagai N., Habazaki H., Hashimoto K. *Applied Surface Science*. 2016, 388, 653-663.

<sup>100</sup> Rahmani S., Rezaei M., Meshkani F. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014, 20(4), 1346-1352.

<sup>101</sup> Köck E.M., Kogler M., Bielz T., Klötzer B., Penner S. *The Journal of Physical Chemistry C, Nanomaterials and Interfaces*. 2013, 117(34), 17666-17673.

<sup>102</sup> Pokrovski K., Jung K.T., Bell A.T. *Langmuir*. 2001, 17(14), 4297-4203.

<sup>103</sup> Bachiller-Baeza B., Rodriguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. *Langmuir*. 1998, 14(13), 3556-3564.

<sup>104</sup> Catalytic Science Series. Volume 2. Edited by Al. Trovarelli (Universita di Udine, Italy). Catalysis by ceria and related materials. Imperial College Press, London. 2002. 508 pp. ISBN: 1-86094-299-7.

<sup>105</sup> Brog J.P., Chanez C.L., Crochet A., Fromm K.M. *RSC Advances*. 2013 3, 16905-16931

La structure tétragonale se distingue en trois phases  $t$ ,  $t'$  et  $t''$  selon le type de distortion tétragonale et de sa nature.<sup>102</sup> L'expansion de volume entre la forme cubique de plus petit volume par rapport à la forme monoclinique plus large, provoque un stress interne pendant le processus de refroidissement menant à des fissures et donc à un matériau inhomogène.<sup>105</sup> La différence majeure entre ces trois phases principales  $m$ -,  $c$ -  $t$ -ZrO<sub>2</sub> est le changement de coordination des atomes de Zr qui est de 7 dans la phase monoclinique alors que la coordinence est de 8 pour les deux autres. La phase  $m$ -ZrO<sub>2</sub> est thermodynamiquement la plus stable en-dessous de 1000 ° C, mais les phases tétragonale et cubique sont stabilisées à ces températures par dopage avec des cations de faible valence.<sup>99</sup> Dans la plupart des cas,  $t$ -ZrO<sub>2</sub> et  $c$ -ZrO<sub>2</sub> sont les plus adaptées à l'application industrielle, car les propriétés mécaniques de  $m$ -ZrO<sub>2</sub> sont très mauvaises.<sup>81</sup> Cependant, le catalyseur Ni/ $t$ -ZrO<sub>2</sub> est sensible à la désactivation à des températures élevées principalement en raison de la transformation de  $t$ -ZrO<sub>2</sub> en  $m$ -ZrO<sub>2</sub> qui diminue la surface de ZrO<sub>2</sub> et la dispersion de Ni.<sup>106,107</sup> Des efforts ont été faits pour retarder la transformation de phase  $t \rightarrow m$  en ajoutant à la zircone un dopant de terre rare, comme stabilisateur structurel, tel que La, Ce, Pr, Sm, Yb, Nd ou Eu.<sup>104,108</sup> Il a été montré que dans ces systèmes, la stabilité de la phase  $t$ -ZrO<sub>2</sub> dépend de la formation de composés de type pyrochlore induits par le rayon ionique du lanthanide, la concentration du dopant et les conditions de calcination.

*Cérine (CeO<sub>2</sub>)*. La cérine, ou oxyde de cérium, adopte une structure de type fluorite CaF<sub>2</sub>. Les anions O<sup>2-</sup> occupent les sites tétraédriques formant un sous-réseau cubique simple dans lequel les cations Ce<sup>4+</sup>, formant un sous-réseau cubique à face centrées, occupent la moitié des sites cubiques (Figure I. 27).

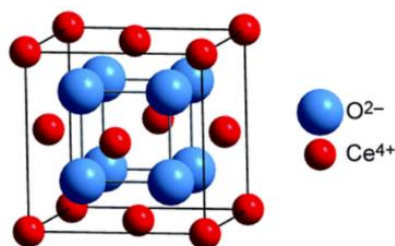


Figure I.27 : Structure fluorite de la cérine.<sup>109</sup>

La cérine a été étudiée dans de nombreuses réactions d'oxydation, notamment pour l'oxydation des suies de diesel et de CO<sup>110,111</sup> car c'est un matériau reconnu pour ses propriétés redox uniques. L'activité importante de la cérine dans ces réactions est généralement attribuée aux

<sup>106</sup> Liu Q., Liao L., Liu Z., Dong X. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2011, 19(3), 434-438.

<sup>107</sup> Wang X., Liu Q., Jiang J., Jin G., Li H., Gu F., Xu G., Zhong Z., Su F. *Catalysis Science & Technology*. 2016, 6(10), 3529-3543.

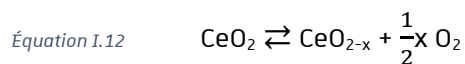
<sup>108</sup> Andrievskaya E.R., Lopato L.M. *Journal of Materials Science*. 1995, 30(10), 2591-2596.

<sup>109</sup> Souza R.A.D., Ramadan A., Hörner S. *Energy & Environmental Science*. 2012, 5(1), 5445-5453.

<sup>110</sup> Voskanyan A.A., Chan K.Y., Li V. *Chemistry of Materials*. 2016, 28(8), 2768-2775.

<sup>111</sup> Piumetti M., Bensaid S., Russo N., Fino D. *Applied Catalysis B : Environmental*. 2015, 165, 742-751.

propriétés redox du couple  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$  qui proviennent d'une forte mobilité d'oxygène.<sup>112,113</sup> Ce processus de mobilité d'oxygène par captage et relâchement d'oxygène entre la forme  $\text{CeO}_2$  sous conditions oxydantes et la forme  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  sous conditions réductrices peut être représenté par l'équation suivante :



En méthanation de  $\text{CO}_2$ , la cérine faiblement basique va permettre d'activer le  $\text{CO}_2$  (accepteur d'électron). En méthanation de  $\text{CO}$ , la cérine est souvent utilisée comme support ou promoteur structural et électronique, car elle permet d'inhiber la formation de coke en changeant de forme entre  $\text{CeO}_2$  et  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  dans des conditions oxydantes et réductrices respectivement.

#### I.4.2.2 Les oxydes mixtes Ce-Zr-Pr

Récemment, l'oxyde mixte de cerine-zircone a été désigné comme l'un des supports catalytiques les plus prometteurs en méthanation de  $\text{CO}_2$ . La zircone cubique, instable, est un oxyde réfractaire ayant la même structure fluorite que la cérine.<sup>104</sup> L'incorporation de  $\text{ZrO}_2$  dans la maille  $\text{CeO}_2$  permet d'améliorer la stabilité thermique<sup>114,115</sup> et la réductibilité de l'oxyde mixte de cerine-zircone de par une augmentation de la mobilité en oxygène.<sup>113, 116-118</sup>

L'introduction de  $\text{ZrO}_2$  dans le réseau  $\text{CeO}_2$  produit des modifications structurales du réseau de type fluorite, en conséquence de la substitution de  $\text{Ce}^{4+}$  (rayon ionique de 0,97 Å, coordinence 8) avec  $\text{Zr}^{4+}$  (rayon ionique de 0,84 Å, coordinence 8) de rayon ionique plus petit. L'effet de cette substitution est de diminuer le volume cellulaire, en abaissant l'énergie d'activation pour la diffusion d'ions oxygène dans le réseau, favorisant par conséquent la réduction.<sup>119</sup> Plus la quantité de zircone incorporée dans l'oxyde augmente, plus la réduction de la cérine est facilitée.<sup>117</sup> Les propriétés de surface de la solution solide dépendent de la composition Ce/Zr.<sup>120</sup> Lorsque l'oxyde binaire  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (CZ) est réduit, une certaine proportion de cations  $\text{Ce}^{4+}$  est réduite en  $\text{Ce}^{3+}$ . Pour compenser ce changement d'état sous conditions réductrices et maintenir la neutralité électronique, une lacune d'oxygène est formée *via* le départ d'un anion  $\text{O}^{2-}$  (Equation 1.12 et Figure I.28).

<sup>112</sup> Berlouis L.E.A., Jubin C., McMillan B.G., Morrow J., Spicer M.D., Tang L.P., Bordelanne O., Weston M. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2007, 9(45), 6032-6039.

<sup>113</sup> Fornasiero P., Dimonte R., Rao G.R., Kaspar J., Meriani S., Trovarelli A., Graziani M. *Journal of Catalysis*. 1995, 151(1), 168-177.

<sup>114</sup> Ocampo F., Louis B., Kiennemann A., Roger A.C. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*. 2011, 19(1), 12007.

<sup>115</sup> Ocampo F., Louis B., Roger A.C. *Applied Catalysis A : General*. 2009, 369(1-2), 90-96.

<sup>116</sup> Haneda M., Shinoda K., Nagane A., Houshito O., Takagi H., Nakahara Y., Hiroe K., Fujitani T., Hamada H. *Journal of catalysis*. 2008;259(2):223-31.

<sup>117</sup> Hori C.E., Permana H., Ng K.Y.S., Brenner A., More K., Rahmoeller K.M., Belton D. *Applied Catalysis B : Environmental*. 1998, 16(2), 105-117.

<sup>118</sup> Letichevsky S., Tellez C.A., De Avillez R.R., Da Silva M.I.P., Fraga M.A., Appel L.G. *Applied Catalysis B : Environmental*. 2005, 58(3-4), 203-210.

<sup>119</sup> Trovarelli A., Zamar F., Llorca J., De Leitenburg C., Dolcetti G., Kiss J.T. *Journal of Catalysis*. 1997, 169(2), 490-502.

<sup>120</sup> Daturi M., Binet C., Lavalley J.C., Galtayries A., Sporken R. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 1999, 1(24), 5717-5124.

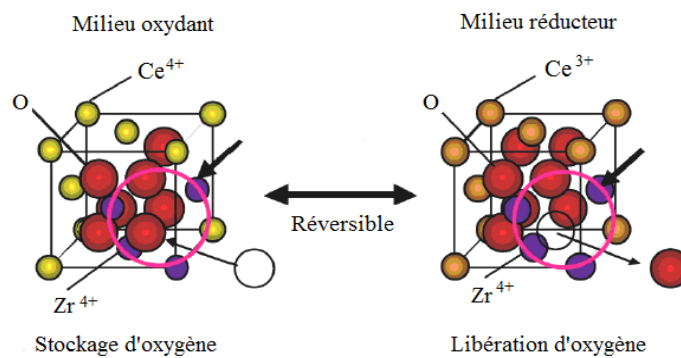


Figure I.28 : Comportement d'un oxyde mixte cérine-zircone en atmosphère oxydante/réductrice.<sup>121</sup>

Mis à part les propriétés rédox, les propriétés acido-basiques sont un autre facteur clé en catalyse. L'ajout de zirconium dans la cérine va permettre de diminuer la force basique du support et ainsi favoriser les échanges réversibles de  $CO_2$  acide sur le support CZ.  $CeO_2$  et  $ZrO_2$  ont la même stœchiométrie métal-oxygène mais ont des caractères ioniques différents. En conditions légèrement réductrices, le cérium peut exister dans l'oxyde binaire dans les états d'oxydation  $Ce^{3+}$  et  $Ce^{4+}$  alors que la zircone existe uniquement sous forme d'ions  $Zr^{4+}$ . La force acide de l'oxyde mixte peut varier en fonction de la charge et du rayon des cations. La force acide de Lewis de  $Zr^{4+}$  (0,84 Å) est supérieure à celle de  $Ce^{3+}$  (1,14 Å) ou  $Ce^{4+}$  (0,97 Å) car le rapport charge/rayon est le plus élevé. De plus, l'addition de  $Zr^{4+}$  favorise la dispersion du nickel sur le support et par conséquent réduit la taille moyenne des cristallites de nickel.<sup>122</sup>

L'oxyde de praséodyme a une position spéciale dans la série des oxydes de terres rares, car il peut prendre la forme d'un grand nombre d'oxydes stœchiométriques ( $Pr_nO_{2n-2}$ ) suivant des conditions spécifiques de température et de pression.<sup>123</sup> La forme la plus oxydée du praséodyme est  $PrO_2$  et la forme réduite de l'oxyde est  $Pr_2O_3$ .  $PrO_2$  présente une structure fluorite de calcium cubique alors que  $Pr_2O_3$  cristallise habituellement dans la structure fluorite cubique de manganèse. Cette structure est basée sur la structure fluorite de calcium, ou un quart des atomes d'oxygènes a été ôté de sites spécifiques du réseau.<sup>124</sup> Une autre phase également stable à température ambiante et dans l'air est  $Pr_6O_{11}$ , qui peut être considérée comme une modification déficiente en oxygène de  $PrO_2$ .  $Pr_6O_{11}$ , tout comme la cérine (structure fluorite), possède un cation lanthanide avec des états de valence variables (+3 et +4). Les oxydes de praséodyme ont les plus fortes propriétés redox (e. g. mobilité des ions oxygène) dans la série des oxydes de lanthanides, car la variété des phases stables permet des changements rapides dans l'état d'oxydation du praséodyme.<sup>125</sup> Ainsi, l'incorporation d'une petite quantité d'un cation trivalent tel que  $Pr^{3+}$  dans un oxyde  $CeO_2-ZrO_2$  permet d'améliorer le pouvoir

<sup>121</sup> Sobukawa H. *Research & Development Review Toyota*. 2002, 37(4).

<sup>122</sup> Maia T.A., Assaf E.M. *Advanced*. 2014, 4(59), 31142-31154.

<sup>123</sup> Rajendran M., Mallick K.K., Bhattacharya A.K. *Material Letters*. 1998, 37(1-2), 10-16.

<sup>124</sup> Dabrowski J., Weber E.R. *Predictive simulation of semiconductor processing : status and challenges*. Springer Science & Business Media. 2004, 520 p.

<sup>125</sup> Borchert Y., Sonström P., Wilhelm M., Borchert H., Bäumer M. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, 112(8), 3054-3063.

oxydoréducteur du matériau par la création de lacune d'oxygène<sup>126,127</sup> et permet d'améliorer la stabilité thermique du matériau<sup>128</sup>.

Le dopage d'un oxyde binaire de CZ par des cations de structure fluorite similaire de plus faible valence, tel que  $\text{Pr}^{3+}$ , permet d'augmenter la conductivité ionique par la génération de lacunes d'oxygène dans la maille.<sup>104,129,130</sup> La charge manquante qui est équilibrée par la formation de lacune d'oxygène dans le sous-réseau d'ion oxydes (Figure I.29), génère des défauts dans la structure et améliore considérablement le pouvoir redox du matériau et donc sa réductibilité. L'oxyde mixte trivalent prend alors la forme  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x-y}\text{Pr}_y\text{O}_{2-y}$  (où  $z$  est le nombre de lacunes d'oxygène). Les phases tétraogonales des oxydes CZ sont considérées comme responsables de l'activité catalytique dans les catalyseur au Ni supporté sur CZ.<sup>93</sup> L'avantage de doper un oxyde CZ avec un cation plus gros tel que  $\text{Pr}^{3+}$  (1,126 Å en coordinence 8) est de mieux stabiliser la structure tétraogonale (ou cubique). En effet, avec un dopant ayant un rayon ionique élevé, les lacunes d'oxygène seront préférentiellement situées proche de Zr, libérant ainsi la contrainte dans la maille en adoptant une coordinence de huit.<sup>104</sup>

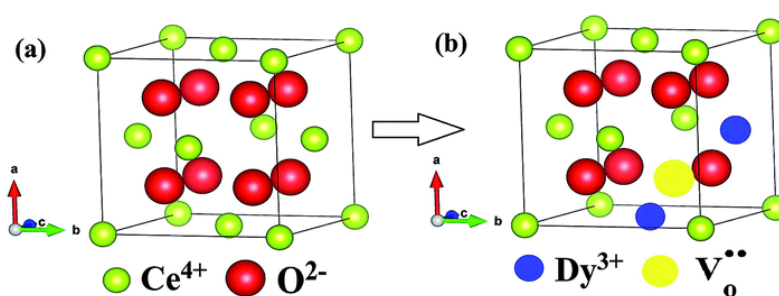


Figure I.29 : Structure cristalline de (a) la cériine pure et de (b) d'un oxyde binaire de cériine dopé avec des cations de terre rare trivalents ( $V_o^{\bullet\bullet}$  = lacune d'oxygène).<sup>130</sup>

### I.4.3 Désactivation

Outre l'activité et de la sélectivité du catalyseur de méthanation, sa stabilité est d'une grande importance. Bartholomew<sup>131</sup> distingue plusieurs mécanismes de désactivation qui peuvent être classés selon leur type : chimique, thermique et mécanique et sont décrits dans le Tableau I.12 :

<sup>126</sup> Ran R., Weng D., Wu X., Fan J., Wang L., Wu X. *Journal of Rare Earths*. 2011, 29(11), 1053-1059.

<sup>127</sup> Ambroise E. Thèse : Production embarquée d'hydrogène par reformage catalytique des hydrocarbures. Université de Strasbourg LMSPC UMR 7515, 2010.

<sup>128</sup> Si R., Zhang Y.W., Wang L.M., Li S.J., Lin B.X., Chu W.S., Wu Z.Y., Yan C.H. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007, 111(2), 787-794.

<sup>129</sup> Goodenough J.B. *Nature*. 2000, 404(6780), 821-823.

<sup>130</sup> Anirban S., Paul T., Dutta A. *RSC Advances*. 2015, 5(62), 50186-50195.

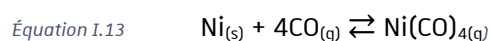
<sup>131</sup> Bartholomew C.H. *Applied Catalysis A : General*. 2001, 212(1-2), 17-60.

Type de désactivation	Mécanisme	Description	Lien avec la méthanation
<b>Chimique</b>	Empoisonnement	Chimisorption d'espèces sur les sites actifs	Chimisorption de sulfure
	Réaction gaz-solide	Réaction du fluide, du support ou promoteur avec la phase catalytique	Sous CO : formation de carbonyles de nickel Ni(CO) <sub>4</sub> à T < 230 °C
<b>Thermique</b>	Dégradation thermique	Perte de l'aire de surface active	Frittage thermique du Ni (surtout en lits fixes quasi-adiabatiques)
<b>Mécanique</b>	Encrassement	Dépôt physique d'espèces de la phase fluide à la surface catalytique et dans les pores	Dépôt de carbone ou de coke à la surface du Ni, causé par la réaction de Boudouard ou par la décomposition d'hydrocarbures
	Attrition	Rupture/perte du matériau catalytique	Usure du matériau catalytique dans les réacteurs à lit fluidisé ; stress mécanique ou thermique causé par les fluctuations de pression ou de température

Tableau I.11 : Mécanismes de désactivation catalytique.

**Empoisonnement.** Les catalyseurs de méthanation sont sensibles à de nombreuses impuretés telles que les composés chlorés, soufrés et les composés alcalins comme le sodium.<sup>131</sup> Le sodium (Na) est un poison connu pour les catalyseurs de méthanation au nickel supporté sur alumine.<sup>132</sup> Les résidus de Na sont souvent trouvés dans les catalyseurs synthétisés par coprécipitation.<sup>132</sup> Les promoteurs alcalins peuvent cependant être ajoutés dans le but d'augmenter la basicité du support par empoisonnement et ainsi favoriser la méthanation de CO, ou dans le but de catalyser l'élimination du coke par des réactions à l'hydrogène ou à la vapeur d'eau.<sup>133</sup>

**Réactions gaz-solide.** À des températures inférieures à 230 °C, il existe un risque important que le monoxyde de carbone réagisse avec le nickel, formant du tétracarbonyle de nickel Ni(CO)<sub>4</sub>,<sup>134</sup> fortement toxique et volatil<sup>29</sup>. La réaction gaz-solide, où le nickel solide entre en phase vapeur menant aux carbonyles de nickel, est décrite dans l'équation suivante :



Pendersen *et al.*<sup>134</sup> ont étudié la formation de Ni(CO)<sub>4</sub> sous forte pression partielle de CO (2,5 atm). Ils ont observé que la formation de Ni(CO)<sub>4</sub> a entraîné une croissance drastique des cristaux de nickel, par son transport en phase gazeuse, jusqu'à des particules de 2,0 µm. Cette taille de particule

<sup>132</sup> Kruissink E.C, Pelt H.L., Ross J.R.H., Van Reüen L.L. *Applied Catalysis*. 1981, 1(1), 23-29.

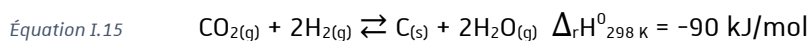
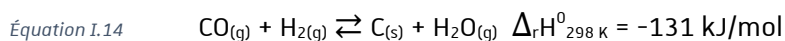
<sup>133</sup> Huang C.P., Richardson J.T. *Journal of catalysis*. 1978, 51(1), 1-8.

<sup>134</sup> Pedersen K., Skov A., Rostrup-Nielsen J.R. ACS Preprints Division Fuel Chem. 1980, 25, 89-100.

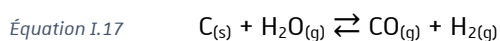
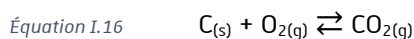
dépasse largement la taille des pores d'un support catalytique classique et entraîne la dégradation du catalyseur par frittage. Bien que les catalyseurs de méthanation commerciaux ne soient pas utilisés à des températures inférieures à 250 °C, en raison de leur faible activité, les unités de méthanation fonctionnant en phases de démarrage et d'arrêt, Start-Off, y sont confrontées et tout contact entre le catalyseur et le monoxyde de carbone à ces basses températures doit être évité.

*Dégradation thermique.* La dégradation thermique, qui correspond au frittage du nickel, est un problème surtout rencontré dans les réacteurs de méthanation à lit fixe adiabatique où se créent des points chauds. Le frittage du catalyseur entraîne une perte de surface et, par conséquent, une réduction de l'activité du catalyseur. La recherche d'un catalyseur stable thermiquement est donc un point clé en méthanation, où les réactions mises en jeu sont très exothermiques.

*Encrassement.* L'encrassement est un processus physique qui couvre tous les phénomènes où un composé est déposé à la surface du catalyseur, bloquant les sites actifs et/ou les pores, ce qui entraîne une perte d'activité. Il est bien connu que la désactivation des catalyseurs par la formation de carbone ou de coke, qui est le type d'encrassement le plus fréquemment rencontré, est un sérieux problème en méthanation. Les définitions de dépôt de carbone et dépôt de coke sont assez arbitraires et par convention liées à leur origine : le terme dépôt de carbone est utilisé pour la dismutation de CO et le dépôt de coke pour la décomposition d'hydrocarbures.<sup>131</sup> Le terme coke peut également être associé à des hydrocarbures HC lourds, formés par condensation ou oligomérisation d'hydrocarbures. La formation de carbone est thermodynamiquement plus favorable en méthanation de CO qu'en méthanation de CO<sub>2</sub>.<sup>132</sup> Le dépôt de carbone solide peut être issu de la réaction de dismutation de CO aussi appelée réaction de Boudouard (Equation 1.8), ou de la réduction des oxydes de carbonés (Equation I.14 et Equation I.15) :



C'est cependant un phénomène réversible qui peut disparaître par oxydation (Equation I.16) ou gazéification (Equation I.17), et dans certain cas par chauffage sous hydrogène.



*Attrition.* L'attrition correspond à une désagrégation du matériau catalytique par abrasion, où les fines particules formées sont emportées avec le flux des produits. En méthanation, ce phénomène est uniquement rencontré sur les lits en mouvement tels que les lits fluidisés.<sup>133</sup> Notons que les stress thermique (rapides montées/descentes en température du catalyseur) ou mécanique (fluctuations de pression dans le réacteur) peuvent causer le décrochement de la couche catalytique enduite sur un support monolithique et conduire à une perte de catalyseur par entraînement.<sup>131</sup>



Comme la méthanation des CO<sub>x</sub> implique des réactions fortement exothermiques, des supports de surfaces spécifiques élevées, permettant de diminuer le frittage des particules de nickel, sont favorables à un comportement catalytique stable. Pour un procédé de méthanation à basse température, le catalyseur doit être résistant à la formation de carbonyles de nickel (qui influent également sur le frittage) et au dépôt de carbone. Dans le cadre du projet CHOCHCO une bonne résistance à l'usure mécanique par cassure est également importante car c'est le caractère intermittent des énergies renouvelables qui impacte l'alimentation en périodes Start-Off de la chaîne de procédés.

#### I.4.4 Méthode de préparation

Les méthodes de préparation peuvent affecter les propriétés chimiques et physiques des catalyseurs, telles que la teneur en Ni, la surface, la taille et la distribution des particules, la microstructure et les propriétés électroniques.<sup>78</sup> Par conséquent, les méthodes de préparation ont une grande influence sur l'activité catalytique. Diverses méthodes ont été utilisées pour préparer les catalyseurs de méthanation. Les catalyseurs à base de Ni sont habituellement préparés par méthodes d'imprégnation,<sup>135,136</sup> de co-précipitation,<sup>82,118,135,137,138</sup> pseudo sol-gel<sup>114,115,139</sup> ou par mélange mécanique<sup>120</sup>. D'autres méthodes, telles que les synthèses hydrothermales,<sup>140,141</sup> synthèses avec tensioactif,<sup>142,143,144,145,146</sup> avec matrice<sup>109,147,148</sup> et les synthèses par combustion<sup>84,110,149</sup> ont également été utilisées.

Ocampo *et al.*<sup>115</sup> ont étudié la méthanation de CO<sub>2</sub> à 350 °C sur un catalyseur Ni-CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> synthétisé en une seule étape par méthode pseudo sol-gel. Le catalyseur Ni-CZ<sub>sol-gel</sub> ainsi préparé a montré un rendement en méthane plus élevé et une résistance améliorée à la désactivation par rapport à un catalyseur CZ imprégné Ni<sub>imp</sub>/CZ<sub>sol-gel</sub>. Le paramètre principal qui semble améliorer la performance catalytique est la capacité des cations Ni<sup>2+</sup> à s'incorporer dans la structure d'oxyde mixte.

<sup>135</sup> Cai M., Wen J., Chu W., Cheng X., Li Z. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2011, 20(3), 318-324.

<sup>136</sup> Da Silva D.C.D., Letichevsky S., Borges L.E.P., Appel L.G. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, 37(11), 8923-8928.

<sup>137</sup> Liu J., Yu J., Su F., Xu G. *Catalysis Science & Technology*. 2014, 4(2), 472-481.

<sup>138</sup> Pan Q., Peng J., Sun T., Gao D., Wang S., Wang S. *Fuel Processing Technology*. 2014, 123, 166-171.

<sup>139</sup> Ocampo F., Louis B., Kiwi-Minsker L., Roger A.C. *Applied Catalysis A : General*. 2011, 392(1-2), 36-44.

<sup>140</sup> Cau C., Guari Y., Chave T., Larionova J., Pochon P., Nikitenko S.I. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013, 117(44), 22827-22833.

<sup>141</sup> Cao W., Kang J., Fan G., Yang L., Li F. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015, 54(51), 12795-12804.

<sup>142</sup> Xiang X., Zhao H., Yang J., Zhao J., Yan L., Song H., Chou L. *Applied Catalysis A : General*. 2016, 520, 140-150.

<sup>143</sup> Bacani R., Martins T.S., Fantini M.C.A., Lamas D.G. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 671, 396-402.

<sup>144</sup> Chu Z., Chen H., Yu Y., Wang Q., Fang D. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*. 2013, 366, 48-53.

<sup>145</sup> Sukonket T., Khan A., Saha B., Ibrahim H., Tantayanon S., Kumar P., Idem R. *Energy Fuels*. 2011, 25(3), 864-877.

<sup>146</sup> Terribile D., Trovarelli A., Llorca J., De Leitenburg C., Dolcetti G. *Catalysis Today*. 1998, 43(1-2), 79-88.

<sup>147</sup> Rombi E., Cutrufello M.G., Atzori L., Monaci R., Ardu A., Gazzoli D., Deiana P., Ferina I. *Applied Catalysis A : General*. 2016, 515, 144-153.

<sup>148</sup> Teh L.P., Triwahyono S., Jalil A.A., Mukti R.R., Aziz M.A.A., Shishido T. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 270, 196-204.

<sup>149</sup> Zeng Y., Ma H., Zhang H., Ying W., Fang D. *Fuel*. 2014, 137, 155-163.

Cependant, avec cette méthode une partie du Ni présent dans le volume ne participe pas à la réaction.

Liu *et al.*<sup>137</sup> ont préparé des catalyseurs Ni-Mg/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> par coprécipitation en utilisant NH<sub>4</sub>OH, NaOH ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> comme agents précipitants. L'utilisation des différents agents précipitants a montré une forte influence sur l'activité catalytique qui suit cet ordre : NaOH > NH<sub>4</sub>OH > Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. L'utilisation de techniques de modelage par matrice pour la synthèse de solides mésoporeux a récemment ouvert de nouvelles opportunités dans la conception de matériaux dotés d'une surface élevée pour les applications catalytiques. Sukonket *et al.*<sup>147</sup> ont montré que la méthode coprécipitation assistée par un tensioactif permettait d'obtenir un catalyseur Ni<sub>imp</sub>/CZ avec une plus grande surface spécifique et un plus grand volume de pore comparé à une synthèse coprécipitation non assistée par un tensioactif. Cette augmentation de surface a été obtenue à la suite de l'interaction entre un gel d'hydroxyde de métal mixte Ce-Zr hydraté et d'un tensioactif cationique (CTAB) dans des conditions basiques. A pH élevé, les protons hydroxylés de surface [CeZr(O<sup>+</sup>-H)<sub>4</sub>] sont échangés avec le cation cétyltriméthylammonium [(C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>)N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] du tensioactif, entraînant l'incorporation des cations de tensioactif dans un mélange gel-hydraté d'hydroxyde et d'oxyde de cérium-zirconium. Cette incorporation diminue l'énergie interfaciale et diminue éventuellement la tension superficielle de l'eau qui existe dans les pores de support hydraté. Cela permet de réduire le degré d'effondrement qui se produirait dans le support hydraté pendant le séchage et la calcination, ce qui confère une surface élevée à l'échantillon.

Au cours des dix dernières années, les catalyseurs de méthanation pour la production de SNG ont connu un regain d'intérêt porté notamment par le Power-to-Gas. Outre les effets des composants actifs du catalyseur, des supports et des méthodes de préparation, la cinétique qui découle du mécanisme réactionnel induit par les propriétés du catalyseur doit également être étudiée.

## 1.5 Cinétique

La modélisation et la simulation des réacteurs chimiques sont importantes car elles permettent d'étudier facilement l'influence des conditions de fonctionnement sur les performances du réacteur, tandis que le travail expérimental est limité à des expériences de validation. Outre l'hydrodynamique, les transferts de chaleur et de masse, une bonne description de la cinétique de réaction est nécessaire. Pour effectuer une modélisation cinétique il est très important de comprendre la chimie sous-jacente pour l'écriture du ou des mécanisme(s) approprié(s) basé(s) sur les étapes élémentaires qui se déroulent dans le système catalytique. Pour des réactions fortement exothermiques et rapides, la détermination des paramètres cinétiques précis peut être un défi, surtout quand les réactions impliquées forment un réseau croisé.

<b>Auteur/année</b>	<b>Catalyseur (%<sub>massique</sub> Ni)</b>	<b>Pression/température</b>	<b>Réacteur</b>	<b>Modèle cinétique</b>	<b>Réactions</b>
<b>Dew/1955</b> <sup>47</sup>	Ni/SiO <sub>2</sub> (60) <sup>a)</sup>	1-30 atm/280-400 °C	Lit fixe	LH	Méthanation CO <sub>2</sub>
<b>Schoubye/1969</b> <sup>150</sup>	Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (9-10)	1-15 atm/ 200-294 °C	Lit fixe	LH	Méthanation CO
<b>Herwijnen/1973</b> <sup>151</sup>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (33,6%) <sup>a)</sup>	1 atm/170-230 °C	Lit fixe	LH	Méthanation CO <sub>2</sub> et méthanation CO
<b>Ho/1980</b> <sup>152</sup>	Ni/SiO <sub>2</sub> (10 et 20)	1 atm/200-400 °C	Lit fluidisé	LH	Méthanation CO
<b>Sughrue/1982</b> <sup>153</sup>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (5) <sup>b)</sup>	6,8 atm/200-350 °C	Lit fixe	LH	Méthanation CO
<b>Weatherbee/1982</b> <sup>48</sup>	Ni/SiO <sub>2</sub> (3)	1,4-1,7 atm/227-327 °C	Lit fixe	LH	Méthanation CO <sub>2</sub>
<b>Inoue/1984</b> <sup>50</sup>	Ni	n.c./250-350 °C	Lit fixe	LH	Méthanation CO <sub>2</sub> et CO
<b>Klose/1984</b> <sup>154</sup>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18) <sup>a)</sup>	20-30 atm/180-284 °C	Lit fixe	LH	Méthanation CO, formation C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>
<b>Hayes/1985</b> <sup>155</sup>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (29)	1-5 atm/ 200-390 °C	Lit fixe	Loi de puissance	Méthanation CO
<b>Cehn/1988</b> <sup>156</sup>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (n.c.) <sup>a),c)</sup>	26-40 atm/230-333 °C	Lit fixe	Loi de puissance	Méthanation CO
<b>Kai/1988</b> <sup>51</sup>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (17)	1 atm/240-320 °C	Lit fixe	LH	Méthanation CO <sub>2</sub>
<b>Xu/1989</b> <sup>52</sup>	Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>a)</sup>	3-10 atm/300-400 °C	Lit fixe	LH	Méthanation CO <sub>2</sub> et méthanation CO, WGS
<b>Alstrup/1995</b> <sup>63</sup>	Ni	0,001-0,158 atm/ 177-527 °C	Lit fixe	LH	Méthanation CO
<b>Kopyscinsky/2010</b> <sup>157</sup>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18) <sup>b)</sup>	1-2 atm/280-360 °C	Lit fixe	LH	Méthanation CO
<b>Zhang/2013</b> <sup>158</sup>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50) <sup>a)</sup>	1-5 atm/275-360 °C	Lit fixe	LH	Méthanation CO, WGS

<sup>a)</sup>commercial ; <sup>b)</sup>enduit sur monolithe ; <sup>c)</sup>Haldor Topsoe MCR-2X ; LH : Langmuir-Hinshelwood ; n.c.: non communiqué.

Tableau I.12 : Aperçu des modèles cinétiques présentés dans la littérature.

<sup>150</sup> Schoubye P. *Journal of Catalysis*. 1969, 14(3), 238-246.

<sup>151</sup> Van Herwijnen T., Van Doesburg H., De Jong W.A. *Journal of Catalysis*. 1973, 28(3), 391-402.

<sup>152</sup> Ho S.V., Harriott P. *Journal of Catalysis*. 1980, 64(2), 272-283.

<sup>153</sup> Sughrue E.L., Bartholomew C.H. *Applied Catalysis*. 1982, 2(4), 239-256.

<sup>154</sup> Klose J., Baerns M. *Journal of Catalysis*. 1984, 85(1), 105-116.

<sup>155</sup> Hayes R.E., Thomas W.J., Hayes K.E. *Journal of Catalysis*. 1985, 92(2), 312-26.

<sup>156</sup> Cehn Y.W. The kinetics of methanation on nickel catalysts. *International Journal of Engineering*. 1988, 1(1), 7-18.

<sup>157</sup> Kopyscinski J., Schildhauer T.J., Vogel F., Biollaz S.M.A., Wokaun A. *Journal of Catalysis*. 2010, 271(2), 262-279.

<sup>158</sup> Zhang J., Fatah N., Capela S., Kara Y., Guerrini O., Khodakov A.Y. *Fuel*. 2013, 111, 845-854.

D'après les conditions de méthanation post co-électrolyse prévues dans le projet CHOCHCO, qui implique un mélange de CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O en entrée de méthaneur, les réactions de méthanation de CO<sub>2</sub>, de CO, et la réaction inverse de gaz à l'eau sont à considérer pour l'étude cinétique.

Le Tableau I.13 donne un aperçu des modèles cinétique publiés pour la méthanation de CO et de CO<sub>2</sub>. Les publications diffèrent selon les matériaux catalytiques (catalyseurs commerciaux et non commerciaux), les gammes de pressions et de températures, le type de réacteur, et le type de modèle cinétique (purement empirique de type loi de puissance ou semi-mécanistique de type Langmuir-Hinshelwood). Suite au développement de catalyseurs pour la méthanation de CO après le choc pétrolier des années 1970, de nombreuses études cinétiques ont été menées, typiquement sur des catalyseurs à base de nickel supporté sur alumine ou silice. En raison du manque d'applications commerciales, la cinétique de méthanation de CO<sub>2</sub> est plus rarement relatée dans la littérature avant les années 1990. Au lieu de déterminer des équations de vitesses spécifiques pour la méthanation de CO<sub>2</sub>, différents auteurs ont alors complété la cinétique de méthanation de CO par la cinétique de la réaction inverse gaz à l'eau et de ce fait, la méthanation de CO<sub>2</sub> était considérée comme une combinaison linéaire de ces deux réactions. Bien que les réactions catalytiques de méthanation de CO et de CO<sub>2</sub> soient bien connues depuis les années 1900,<sup>23</sup> les modèles cinétiques applicables aux conditions commerciales sont rares.

La cinétique de la réaction de méthanation du monoxyde de carbone a été largement étudiée dans des conditions différentes et diverses expressions de vitesse de réaction ont été proposées. Les premières études cinétiques ont été présentées dans les années 1950. Par exemple, Dew *et al.*<sup>47</sup> ont étudié la cinétique de méthanation de CO<sub>2</sub> sur un catalyseur de Ni-SiO<sub>2</sub> sous forme de granulés. Toutefois, avec des granulés cylindriques de diamètre 3 mm et de hauteur 3 mm dans un lit fixe non dilué, il est probable les réactions aient pu être limitées par des transferts de matière et de chaleur. De plus, les mesures ont été limitées à des vitesses de réaction par des « équations de vitesses généralisées ». Le premier modèle mécanistique détaillé, pour la cinétique intrinsèque de méthanation de CO<sub>2</sub> sur un catalyseur à base de Ni sur silice, a été présenté par Weatherbee et Bartholomew<sup>48</sup> en 1982. Cependant, ce dernier a été réalisé pour une composition de gaz fortement diluée, très loin d'une réalisation commerciale possible pour un procédé SNG, où une conversion presque complète est attendue avec une teneur en méthane supérieure à 95% dans le produit gazeux séché de sorte qu'il puisse être directement injecté dans le réseau. D'autres progrès concernant la cinétique de méthanation de CO<sub>2</sub> ont été accomplis par Kai *et al.*<sup>51</sup> qui ont réalisé une étude cinétique à pression ambiante sur un catalyseur au Ni supporté par l'alumine dopée par La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ils ont mis en évidence l'influence des produits, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O, sur la cinétique. La cinétique a été décrite par une équation de vitesse de type Langmuir-Hinshelwood et était basée sur le mécanisme proposé par Weatherbee et Bartholomew<sup>48</sup> mais en supposant l'hydrogénation du carbone au lieu de la dissociation de CO comme étape déterminante. Zhang *et al.*<sup>158</sup> ont étudié la cinétique de l'hydrogénation du monoxyde de carbone sur un catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans des conditions réalistes de méthanation des gaz

de synthèse dérivés de la biomasse. Les auteurs se sont appuyés sur les modèles cinétiques obtenus par Xu et Froment<sup>52</sup> (sur un catalyseur Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) pour la réaction du gaz à l'eau et par Klose et Baerns<sup>154</sup> (sur un catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) pour la méthanation de CO. Ces modèles déjà établis ont permis de prédire les résultats expérimentaux des auteurs.

Comme le présente l'aperçu des modèles cinétique publiés (Tableau I.13), les cinétiques de méthanation sont largement dominées par des travaux sur des catalyseurs de type Ni-alumine et Ni-silice. A ce jour il existe des travaux sur le mécanisme réactionnel de la méthanation de CO<sub>2</sub> sur un support Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>, notamment les travaux de Ussa Aldana *et al.*<sup>56</sup> et de Pan *et al.*<sup>54</sup>, mais aucun modèle cinétique sur un catalyseur Ni/Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> n'a été publié.

## I.6 Objectifs de la thèse

Bien que les réactions de méthanation des CO<sub>x</sub>, au cœur du concept Power-to-Gas, soient bien connues depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle, les questions essentielles concernant les systèmes catalytiques, la cinétique et l'adaptation au fonctionnement intermittent n'ont pas encore trouvé leur réponse. Dans le cadre du projet Power-to-Gas CHOCHCO, un des objectifs principaux de cette thèse consiste à développer un système catalytique compétitif en termes de performance et de choix de synthèse, liée à un coût de production, pour la méthanation des CO<sub>x</sub> suivant une composition de flux donné par un co-électrolyseur CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O.

Ce travail passe par le développement d'une méthode de synthèse d'un catalyseur de type Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, à l'étude des effets induits par la synthèse sur les performances catalytiques jusqu'à une étude cinétique complète des réactions impliquées et l'estimation des paramètres cinétiques. Pour finir, des tests catalytiques plus proches des conditions de Power-to-Gas (fonctionnement Start-Stop et réaction dans un réacteur-échangeur) seront réalisés.

Ainsi, ce manuscrit de thèse est subdivisé comme suit :

**Le Chapitre I. - Introduction** – donne une introduction à la motivation et aux objectifs du travail. En particulier, l'intégration d'un procédé de méthanation dans un concept de Power-to-Gas est positionnée dans le contexte d'un mix énergétique décalé vers les énergies renouvelables. Le cadre bibliographique du travail est également présenté : d'abord un court aperçu des mécanismes de méthanation, puis une introduction sur les catalyseurs actifs pour les réactions de Sabatier, en particulier ceux à base de cérium-zircone, suivi d'une ouverture sur les modèles cinétiques pour les catalyseurs à base de nickel.

**Le Chapitre II. - Partie expérimentale** – expose les réactions mises en jeu pour la construction de l'analyse thermodynamique. Le montage réactionnel et les différents paramètres de la réaction catalytique sont présentés. Les différentes méthodes de synthèse et de caractérisation des catalyseurs, sur la base de l'étude des propriétés physico-chimiques, y sont également décrites.

**Le Chapitre III. - Choix du mode de synthèse et optimisation** – présente les performances catalytiques du système Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> synthétisé par différentes voies. La synthèse la plus pertinente est ensuite améliorée dans une démarche où les résultats catalytiques seront reliés aux propriétés intrinsèques des matériaux pour permettre l'optimisation afin d'augmenter les performances.

**Le Chapitre IV. - Développement d'une loi cinétique** – présente une étude cinétique complète sur un catalyseur synthétisé Ni/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, dans le cadre du fonctionnement d'une unité de méthanation placé en aval d'un co-électrolyseur CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O. Dans un premier temps, des lois cinétiques basées sur les mécanismes réactionnels proposés dans la littérature et les étapes déterminantes de vitesse associées sont exposées. Les mesures des vitesses de réaction de méthanation de CO, de CO<sub>2</sub> et de RWGS à faible conversion sont réalisées et les lois de vitesse des réactions impliquées sont déterminées avec une estimation des paramètres numériques associés. Des expériences à plus forte conversion sont ensuite réalisées afin d'affiner les paramètres cinétiques. Suite à l'optimisation de la synthèse du catalyseur, les lois cinétiques sont étendues aux basses températures sur le catalyseur optimisé, par affinement des paramètres cinétiques.

**Le Chapitre V. - Méthanation catalytique en conditions Power-to-Gas** – complète le travail par une étude du comportement catalytique en périodes de Start-Stop et par une brève étude de la désactivation du catalyseur. Afin de mettre en avant l'intérêt des réacteurs-échangeurs, des tests catalytiques en méthanation de CO<sub>2</sub> et en méthanation d'un mélange post co-électrolyse à échelle semi-pilote dans un lit structuré rempli de mousses d'aluminium imprégnées sont présentés.

## Références

1. RTE Synthèse de presse - Bilan électrique français 2016. Consultée le 19 février 2017 sur <http://www.rte-france.com/fr/article/bilans-electriques-nationaux>.
2. Décret n° 2016-1442 du 27 octobre 2016 relatif à la Programmation Pluriannuelle de l'Énergie. Consulté le 19 février 2017 sur <https://www.legifrance.gouv.fr/eli/decret/2016/10/27/DEVR1619015D/jo>.

3. Rapport d'information déposé par la Commission Chargée des Affaires Européenne le 18 novembre 2018 sur le Paquet Energie-Climat. Consulté le 19 février 2017 sur <http://www.assemblee-nationale.fr/13/europe/rap-info/i1260.asp>.
4. Communication du 22 janvier 2014 de la commission au Parlement Européen, au Conseil, au Comité Economique et Social Européen, et au Comité des Régions « Un cadre d'action en matière de climat et d'énergie pour la période comprise entre 2020 et 2030 ». Consulté le 2 mai 2017 sur <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/FR/ALL/?uri=CELEX:52014DC0015>.
5. LOI n° 2015-992 du 17 août 2015 relative à « La transition énergétique pour la croissance verte ». Consultée le 20 février 2017 sur <https://www.legifrance.gouv.fr/affichTexte.do?cidTexte=JORFTEXT000031044385&dateTexte=&categorieLien=id>.
6. Rapport ADEME de mai 2014. Contribution de l'ADEME à l'élaboration de visions énergétiques 2030-2050. 48 pages. Consulté le 17 février 2017 sur <http://www.ademe.fr/contribution-lademe-a-lelaboration-visions-energetiques-2030-2050>.
7. Rapport ADEME d'avril 2015. Vers un mix électrique 100% renouvelable en 2050. 119 pages. Consulté le 20 février 2017 sur [https://www.actu-environnement.com/media/pdf/rapport100pourcentsENR\\_comite.pdf](https://www.actu-environnement.com/media/pdf/rapport100pourcentsENR_comite.pdf).
8. Rapport RTE. Panorama de l'électricité renouvelable au 31 mars 2017. 37 pages. Consulté le 26 juin 2017 sur <http://www.rte-france.com/fr/article/panorama-de-l-electricite-renouvelable>.
9. Rapport RTE. Panorama de l'électricité renouvelable au 30 juin 2016. 60 pages. Consulté le 20 février 2017 sur [http://www.rte-france.com/sites/default/files/panorama\\_enr2016.pdf](http://www.rte-france.com/sites/default/files/panorama_enr2016.pdf).
10. Rapport ADEME de septembre 2014. Etude portant sur l'hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l'électricité excédentaire. 238 pages. Consulté le 20 février 2017 sur <http://www.ademe.fr/etude-portant-lhydrogene-methanation-comme-procede-valorisation-lelectricite-excedentaire>.
11. CNRS Communiqué de presse du 17 février 2013. Explorer la structure d'un supercondensateur ... et l'améliorer ! Consulté le 26 juin 2017 sur <http://www2.cnrs.fr/presse/communiqu/2995.html>.
12. Decourt D., Debarre R. Factbook SBC Energy Institute. Electricity Storage. Septembre 2013. Consulté le 13 janvier 2017 sur [http://energystorage.org/system/files/resources/sbcenergyinstitute\\_electricitystorage\\_factbook.pdf](http://energystorage.org/system/files/resources/sbcenergyinstitute_electricitystorage_factbook.pdf).
13. Yoon A.K.Y., Noh H.S., Yoon Y.S. Analysis of Vanadium Redox Flow Battery Cell with Superconducting Charging System for Solar Energy. *Electrical and Electronic Engineering*. 2016, 6(1), 1-5.
14. Schaaf T., Grünig J., Schuster M.R., Rothenfluh T., Orth A. Methanation of CO<sub>2</sub> - Storage of Renewable Energy in a Gas Distribution System. *Energy, Sustainability and Society*. 2014, 4(1), 2-14.
15. Bossel U., Eliasson B. Energy and the hydrogen economy. 2003, consulté le 29 juin 2017, [https://www.afdc.energy.gov/pdfs/hyd\\_economy\\_bossel\\_eliasson.pdf](https://www.afdc.energy.gov/pdfs/hyd_economy_bossel_eliasson.pdf), 36p.
16. Boulanger V. En Allemagne, la méthanation devient réalité. *Energies Plus*. 2012, 485, 21-23.
17. Lecomte F., Broutin P., Lebas E. Livre : Le captage du CO<sub>2</sub>. Technip. IFP Publications, 2010.
18. GIEC, 2014 : Changements climatiques 2014 : Rapport de synthèse. Contribution des Groupes de travail I, II et III au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat [Sous la direction de l'équipe de rédaction principale, Pachauri RK et Meyer]. GIEC, Genève, Suisse, 161 pages.

19. Rapport du Commissariat général au Développement durable. Chiffres clés du climat France et Monde - Édition 2017. 80 pages. Consulté le 23 mai 2017 sur <http://www.statistiques.developpement-durable.gouv.fr/publications/p/2587/1072/chiffres-clés-climat-france-monde-edition-2017.html>.
20. Rapport ADEME juin 2010. Panorama des voies de valorisation du CO<sub>2</sub>. 190 pages. Consulté le janvier 2017 sur <http://www.ademe.fr/panorama-voies-valorisation-co2>.
21. Nguyen J, Capela S. CRIGEN rapport interne juin 2014 projet ANR CHOCHCO livrable 1-1 : Premier cahier des charges fonctionnel. 43 pages.
22. Giglio E., Lanzini A., Santarelli M., Leone P. Synthetic natural gas *via* integrated high-temperature electrolysis and methanation: Part I—Energy performance. *Journal of Energy Storage*. 2015, *1*, 22-37.
23. Sabatier P., Senderens J.B. New methane synthesis. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences Paris*. 1902, *134*, 514-5166.
24. Christiansen L.J. Ammonia: Catalysis and Manufacture. In: Nielsen A. (eds) Ammonia. Springer, Berlin, Heidelberg. 1995.
25. Bouallou C. Livre : Le stockage d'énergie : Conversion d'énergie en gaz combustible. Presses des mines. Technologies. 2015. 267 pages.
26. Kopyscinski J., Schildhauer T.J., Biollaz S.M.A. Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. *Fuel*. 2010, *89(8)*, 1763-1783.
27. Rönsch S., Schneider J., Matthischke S., Schlüter M., Götz M., Lefebvre J., Prabhakaran P., Bajohr S. Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel*. 2016, *166*, 276-296.
28. Hashimoto K., Yamasaki M., Fujimura K., Matsui T., Izumiya K., Komori M., El-Moneim A.A., Akiyama E., Habazaki H., Kumagai N., Kawashima A., Asami K. Global CO<sub>2</sub> recycling—novel materials and prospect for prevention of global warming and abundant energy supply. *Materials Science and Engineering : A*. 1999, *267(2)*, 200-206.
29. Jensen J.H., Poulsen J.M., Andersen N.U. From coal to clean energy. *Substitute Natural Gas*. 2010, *310 (Nitrogen + Syngas)*.
30. Perregaard J., Bakkerud P., Hojlund-Nielsen P.E. Efficient Technologies for Down Stream Gasification Process and Integration with IGCC Power Production, Haldor Topsøe A/S Denmark. GTC Conference 14-17 October 2007, San Francisco, US.
31. Nguyen T.T.M., Wissing L., Skjøth-Rasmussen M.S. High temperature methanation: Catalyst considerations. *Catalysis Today*. 2013, *215*, 233-238.
32. Höhle B., Menzer R., Range J. High temperature methanation in the long-distance nuclear energy transport system. *Applied Catalysis*. 1981, *1(3)*, 125-139.
33. De Falco M., Iaquaniello G., Centi G. CO<sub>2</sub>: A Valuable Source of Carbon. Springer Science & Business Media. 2013. 202 p.
34. Ducamp J., Bengaouer A., Baurens P., Fechete I., Turek P., Garin F. *Statu quo* sur la méthanation du dioxyde de carbone : une revue de la littérature. *Comptes Rendus Chimie*. 2017, 1-43. <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2017.07.005>
35. Ducamp J. Thèse : Conception et optimisation d'un réacteur-échangeur structuré pour l'hydrogénation du dioxyde de carbone en méthane de synthèse dédié à la filière de stockage d'énergie électrique renouvelable. Université de Strasbourg, 2015
36. Kiwi-Minsker L., Renken A. Microstructured reactors for catalytic reactions. *Catalysis Today*. 2005, *110(1)*, 2-14.



37. Tronconi E., Groppi G., Visconti C.G. Structured catalysts for non-adiabatic applications. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2014, 5, 55-67.
38. Frey M. Thèse : Développement et optimisation de réacteurs structurés à base de mousses cellulaires pour l'intensification de la valorisation de CO<sub>2</sub> en méthane. Université de Strasbourg, 2016.
39. Schneider L., Kötter E. The geographic potential of Power-to-Gas in a German model region - Trier-Amprion 5. *Journal of Energy of Storage*. 2015, 1, 1-6.
40. Younas M., Loong Kong L., Bashir M.J.K., Nadeem H., Shehzad A., Sethupathi S. Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO<sub>2</sub>. *Energy & Fuels*. 2016, 30(11), 8815-8831.
41. Rieke S. CO<sub>2</sub> reutilization in industrial projects – state of art and realization of concrete projects for the production of renewable methane and solid products based on CO<sub>2</sub>. ETOGAS GmbH. Regatec 2015, EMRS Spring Meeting, Lille.
42. Bernardet L., Gousseau G., Chatroux A., Planque M., Laurencin J., Reytier M., Mauvy F. Présentation CHOCHCO, 2016.
43. Götz M., Lefebvre J., Mörs F., McDaniel-Koch A., Graf F, Bajohr S., Reimert R., Kolb T. Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renewable Energy*. 2016, 85, 1371-1390
44. Stempien J.P., Liu Q., Ni M., Sun Q., Chan S.H. Physical principles for the calculation of equilibrium potential for co-electrolysis of steam and carbon dioxide in a Solid Oxide Electrolyzer Cell (SOEC). *Electrochimica Acta*. 2014, 147, 490-497.
45. Kim S.W., Kim H., Yoon K.J., Lee J.H., Kim B.K., Choi W., Lee J.H., Hong J. Reactions and mass transport in high temperature co-electrolysis of steam/CO<sub>2</sub> mixtures for syngas production. *Journal of Power Sources*. 2015, 280, 630-639.
46. Bauersfeld A., Brunhuber S., Pardemann C., Meyer R. Université Bergakademie Freiberg, Allemangne. Modelling of a Chemical Reactor for Simulation of a Methanisation Plant. Proceedings of the 8th Modelica Conference, Dresden, Allemagne, 2011. 572,578. <http://www.ep.liu.se/ecp/063/064/ecp11063064.pdf>
47. Dew J.N., White R.R., Sliepcevich C.M. Hydrogenation of carbon dioxide on Nickel-Kieselguhr catalyst. *Industrial & Engineering Chemistry*. 1955, 47(1), 140-146.
48. Weatherbee G.D., Bartholomew C.H. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals : II. Kinetics and mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation on nickel. *Journal of Catalysis*. 1982, 77(2), 460-472.
49. Chiang J.H., Hopper J.R. Kinetics of the hydrogenation of carbon dioxide over supported nickel. *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*. 1983, 22(2), 225-228.
50. Inoue H., Funakoshi M. Kinetics of methanation of carbon monoxide and carbon dioxide. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 1984, 17(6), 602-610.
51. Kai T., Takahashi T., Furusaki S. Kinetics of the methanation of carbon dioxide over a supported Ni-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 1988, 66(2), 343-347.
52. Xu J., Froment G.F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal*. 1989, 35(1), 88-96.
53. Ibraeva Z.A., Nekrasov N.V., Gudkov B.S., Yakerson V.I., Beisembaeva Z.T., Golosman E.Z., Kiperman S.L. Kinetics of methanation of carbon dioxide on a nickel catalyst. *Theoretical and Experimental Chemistry*. 1991, 26(5), 584-588.
54. Pan Q., Peng J., Wang S., Wang S. In situ FTIR spectroscopic study of the CO<sub>2</sub> methanation mechanism on Ni/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>. *Catalysis Science & Technology*. 2014, 4(2), 502-509.

55. Yang-Lim J., McGregor J., Sederman A.J., Dennis J.S. Kinetic studies of CO<sub>2</sub> methanation over a Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst using a batch reactor. *Chemical Engineering Science*. 2016, 141, 28-45.
56. Ussa Aldana P.A., Ocampo F., Kobl K., Louis B., Thibault-Starzyk F., Daturi M., Thomas S., Roger A.C. Catalytic CO<sub>2</sub> valorization into CH<sub>4</sub> on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. *Catalysis Today*. 2013, 215, 201-207.
57. Aziz M.A.A., Jalil A.A., Triwahyono S., Sidik S.M. Methanation of carbon dioxide on metal-promoted mesostructured silica nanoparticles. *Applied Catalysis A : General*. 2014, 486, 15-22.
58. Koschany F., Schlereth D., Hinrichsen O. On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)<sub>x</sub>. *Applied Catalysis B : Environmental*. 2016, 181, 504-516.
59. Aparicio L.M. Transient isotopic studies and microkinetic modeling of methane reforming over nickel catalysts. *Journal of Catalysis*. 1997, 165(2), 262-274.
60. Andersson M.P., Åbild-Pedersen F., Remediakis I.N., Bligaard T., Jones G., Engbæk J., Lytken O., Horch S., Nielsen J., Rostrup-Nielsen J.R., Nørskov J.K., Chorkendorff I. Structure sensitivity of the methanation reaction : H<sub>2</sub>-induced CO dissociation on nickel surfaces. *Journal of Catalysis*. 2008, 255(1), 6-19.
61. Goodman D.W., Kelley R.D., Madey T.E., Yates J.T. Kinetics of the hydrogenation of CO over a single crystal nickel catalyst. *Journal of Catalysis*. 1980, 63(1), 226-234.
62. Polizzotti R.S., Schwarz J.A. Hydrogenation of CO to methane : kinetic studies on polycrystalline nickel foils. *Journal of Catalysis*. 1982, 77(1), 1-15.
63. Alstrup I. On the kinetics of CO methanation on nickel surfaces. *Journal of Catalysis*. 1995, 151(1), 216-225.
64. Coenen J.W.E., Van Nisselrooy P.F.M.T., De Croon M.H.J.M., Van Dooren P.F.H.A., Van Meerten R.Z.C. The dynamics of methanation of carbon monoxide on nickel catalysts. *Applied Catalysis*. 1986, 25(1), 1-8.
65. Sehested J., Dahl S., Jacobsen J., Rostrup-Nielsen J.R. Methanation of CO over nickel: mechanism and kinetics at High H<sub>2</sub>/CO Ratios. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005, 109(6), 2432-2438.
66. Elahifard M.R., Jigato M.P., Niemantsverdriet J.W. Direct versus hydrogen-assisted CO dissociation on the Fe (100) Surface: a DFT study. *Chemical Physics and Physical Chemistry*. 2012, 13(1), 89-91.
67. Shetty S., Jansen A.P.J., Van Santen R.A. Direct versus hydrogen-assisted CO dissociation. *Journal of American Chemical Society*. 2009, 131(36), 12874-12875.
68. Tada S., Minori D., Otsuka F., Kikuchi R., Osada K., Akiyama K., Satokawa S. Effect of Ru and Ni ratio on selective CO methanation over Ru-Ni/TiO<sub>2</sub>. *Fuel*. 2014, 129, 219-24.
69. Büchel R., Baiker A., Pratsinis S.E. Effect of Ba and K addition and controlled spatial deposition of Rh in Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> hydrogenation. *Applied Catalysis A : General*. 2014, 477, 93-101.
70. Zhang Y., Jacobs G., Sparks D.E., Dry M.E., Davis B.H. CO and CO<sub>2</sub> hydrogenation study on supported cobalt Fischer-Tropsch synthesis catalysts. *Catalysis Today*. 2002, 71(3-4), 411-418.
71. Vannice M.A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>CO mixtures over the group VIII metals. *Journal of Catalysis*. 1975, 37(3), 449-61.
72. Vannice M.A. The catalytic synthesis of hydrocarbons from H<sub>2</sub>CO mixtures over the Group VIII metals. *Journal of Catalysis*. 1977, 50(2), 228-236.
73. Muroyama H., Tsuda Y., Asakoshi T., Masitah H., Okanishi T., Matsui T., Eguchi K. Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides. *Journal of Catalysis*. 2016, 343, 178-184.

74. Kok E., Scott J., Cant N., Trimm D. The impact of ruthenium, lanthanum and activation conditions on the methanation activity of alumina-supported cobalt catalysts. *Catalysis Today*. 2011, *164*(1), 297-301.
75. Mills G.A., Steffgen F.W. Catalytic Methanation. *Catalysis Reviews*. 1974, *8*(1), 159-210.
76. Panagiotopoulou P., Kondarides D.I., Verykios X.E. Selective methanation of CO over supported Ru catalysts. *Applied Catalysis B : Environmental*. 2009, *88*(3-4), 470-478.
77. Powell J.B., Langer S.H. Low-temperature methanation and Fischer-Tropsch activity over supported ruthenium, nickel, and cobalt catalysts. *Journal of Catalysis*. 1985, *94*(2), 566-569.
78. Wang H., Pei Y., Qiao M., Zong B. Advances in methanation catalysis. *Catalysis*. 2017, *29*, 1-28.
79. Weatherbee G.D., Bartholomew C.H. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals: I. Specific activity of NiSiO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*. 1981, *68*(1), 67-76.
80. Du G., Lim S., Yang Y., Wang C., Pfeifferle L., Haller G.L. Methanation of carbon dioxide on Ni-incorporated MCM-41 catalysts: The influence of catalyst pretreatment and study of steady-state reaction. *Journal of Catalysis*. 2007, *249*(2), 370-379.
81. Wang S., Lu G.Q. Role of CeO<sub>2</sub> in Ni/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis B : Environmental*. 1998, *19*(3-4), 267-267.
82. Ma S., Tan Y., Han Y. Methanation of syngas over coral reef-like Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2011, *20*(4), 435-440.
83. Aziz M.A.A., Jalil A.A., Triwahyono S., Ahmad A. CO<sub>2</sub> methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects. *Green Chemistry*. 2015, *17*(5), 2647-2663.
84. Zhao A., Ying W., Zhang H., Ma H., Fang D. Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by solution combustion method for syngas methanation. *Catalysis Communications*. 2012, *17*, 34-38.
85. Rostrup-Nielsen J.R., Pedersen K., Sehested J. High temperature methanation: Sintering and structure sensitivity. *Applied Catalysis A : General*. 2007, *330*, 134-138.
86. Gao J., Jia C., Li J., Zhang M., Gu F., Xu G., Zhong Z., Su F. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for CO methanation: Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supports calcined at different temperatures. *Journal of Energy Chemistry*. 2013, *22*(6), 919-927.
87. Sehested J. Four challenges for nickel steam-reforming catalysts. *Catalysis Today*. 2006, *111*(1-2), 103-110.
88. Gao J., Liu Q., Gu F., Liu B., Zhong Z., Su F. Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. *RSC Advances*. 2015, *5*(29), 22759-22776.
89. Aksoylu A.E., Mısırlı Z., Önsan Z.İ. Interaction between nickel and molybdenum in Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: I: CO<sub>2</sub> methanation and SEM-TEM studies. *Applied Catalysis A : General*. 1998, *168*(2), 385-97.
90. Zhi G., Guo X., Wang Y., Jin G., Guo X. Effect of La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modification on the catalytic performance of Ni/SiC for methanation of carbon dioxide. *Catalysis Communications*. 2011, *16*(1), 56-59.
91. Tada S., Kikuchi R., Urasaki K., Satokawa S. Effect of reduction pretreatment and support materials on selective CO methanation over supported Ru catalysts. *Applied Catalysis A : General*. 2011, *404*(1), 149-54.
92. Razzaq R., Zhu H., Jiang L., Muhammad U., Li C., Zhang S. Catalytic Methanation of CO and CO<sub>2</sub> in Coke Oven Gas over Ni-Co/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013, *52*(6), 2247-2256.
93. Frontera P., Macario A., Ferraro M., Antonucci P. Supported catalysts for CO<sub>2</sub> methanation: a review. *Catalysts*. 2017, *7*(2), 59.

94. Garbarino G., Valsamakis I., Riani P., Busca G. On the consistency of results arising from different techniques concerning the nature of supported metal oxide (nano)particles. The case of NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Catalysis Communications*. 2014, 51, 37-41.
95. Garbarino G., Bellotti D., Riani P., Magistri L., Busca G. Methanation of carbon dioxide on Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability. *International Journal of Hydrogen Energy*. 2015, 40(30), 9171-9182.
96. Sehested J., Larsen K.E., Kustov A., Frey A.M., Johannessen T., Bligaard T., Andersson M., Norskov J.K., Christensen C.H. Discovery of technical methanation catalysts based on computational screening. *Topics in Catalysis*. 2007, 45(1-4), 9-13.
97. Kopyscinski J., Schildhauer T.J., Biollaz S.M.A. Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part II— Modeling and sensitivity study. *Chemical Engineering Science*. 2011, 66(8), 1612-1621.
98. Zhao A., Ying W., Zhang H., Hongfang M., Fang D. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for syngas methanation: effect of Mn promoter. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2012, 21(2), 170-177.
99. Takano H., Kirihata Y., Izumiya K., Kumagai N., Habazaki H., Hashimoto K. Highly active Ni/Y-doped ZrO<sub>2</sub> catalysts for CO<sub>2</sub> methanation. *Applied Surface Science*. 2016, 388, 653-663.
100. Rahmani S., Rezaei M., Meshkani F. Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline gamma-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for CO<sub>2</sub> methanation. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014, 20(4), 1346-1352.
101. Köck E.M., Kogler M., Bielz T., Klötzer B., Penner S. In Situ FT-IR spectroscopic study of CO<sub>2</sub> and CO adsorption on Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C, Nanomaterials and Interfaces*. 2013, 117(34), 17666-17673.
102. Pokrovski K., Jung K.T., Bell A.T. Investigation of CO and CO<sub>2</sub> Adsorption on tetragonal and monoclinic zirconia. *Langmuir*. 2001, 17(14), 4297-4203.
103. Bachiller-Baeza B., Rodriguez-Ramos I., Guerrero-Ruiz A. Interaction of carbon dioxide with the surface of zirconia polymorphs. *Langmuir*. 1998, 14(13), 3556-3564.
104. Catalysis by ceria and related materials. Edited by A. Trovarelli (Universita di Udine, Italy). Catalytic Science Series. Volume 2. Series Edited by Graham J. Hutchings. Imperial College Press, London. 2002. 508 pp. ISBN: 1-86094-299-7.
105. Brog J.P., Chanez C.L., Crochet A., Fromm K.M. Polymorphism, what it is and how to identify it: a systematic review. *RSC Advances*. 2013 3, 16905-16931
106. Liu Q., Liao L., Liu Z., Dong X. Effect of ZrO<sub>2</sub> crystalline phase on the performance of Ni-B/ZrO<sub>2</sub> Catalyst for the CO selective methanation. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. 2011, 19(3), 434-438.
107. Wang X., Liu Q., Jiang J., Jin G., Li H., Gu F., Xu G., Zhong Z., Su F. SiO<sub>2</sub>-stabilized Ni/t-ZrO<sub>2</sub> catalysts with ordered mesopores : one-pot synthesis and their superior catalytic performance in CO methanation. *Catalysis Science & Technology*. 2016, 6(10), 3529-3543.
108. Andrievskaya E.R., Lopato L.M. Influence of composition on the t→m transformation in the systems ZrO<sub>2</sub>-Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln=La, Nd, Sm, Eu). *Journal of Materials Science*. 1995, 30(10), 2591-2596.
109. Souza R.A.D., Ramadan A., Hörner S. Modifying the barriers for oxygen-vacancy migration in fluorite-structured CeO<sub>2</sub> electrolytes through strain: a computer simulation study. *Energy & Environmental Science*. 2012, 5(1), 5445-5453.

110. Voskanyan A.A., Chan K.Y., Li V. Colloidal solution combustion synthesis: toward mass production of a crystalline uniform mesoporous CeO<sub>2</sub> catalyst with tunable porosity. *Chemistry of Materials*. 2016, 28(8), 2768-2775.
111. Piumetti M., Bensaid S., Russo N., Fino D. Nanostructured ceria-based catalysts for soot combustion: investigations on the surface sensitivity. *Applied Catalysis B : Environmental*. 2015, 165, 742-751.
112. Berlouis L.E.A., Jubin C., McMillan B.G., Morrow J., Spicer M.D., Tang L.P., Bordelanne O., Weston M. Enhanced hydrogen storage in Ni/Ce composite oxides. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2007, 9(45), 6032-6039.
113. Fornasiero P., Dimonte R., Rao G.R., Kaspar J., Meriani S., Trovarelli A., Graziani M. Rh-Loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid-solutions as highly efficient oxygen exchangers: dependence of the reduction behavior and the oxygen storage capacity on the structural-properties. *Journal of Catalysis*. 1995, 151(1), 168-177.
114. Ocampo F., Louis B., Kiennemann A., Roger A.C. CO<sub>2</sub> methanation over Ni-ceria-zirconia catalysts: effect of preparation and operating conditions. *IOP Conference Series : Materials Science and Engineering*. 2011, 19(1), 12007.
115. Ocampo F., Louis B., Roger A.C. Methanation of carbon dioxide over nickel-based Ce<sub>0.72</sub>Zr<sub>0.28</sub>O<sub>2</sub> mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method. *Applied Catalysis A : General*. 2009, 369(1-2), 90-96.
116. Haneda M., Shinoda K., Nagane A., Houshito O., Takagi H., Nakahara Y., Hiroe K., Fujitani T., Hamada H. Catalytic performance of rhodium supported on ceria-zirconia mixed oxides for reduction of NO by propene. *Journal of catalysis*. 2008, 259(2), 223-31.
117. Hori C.E., Permana H., Ng K.Y.S, Brenner A., More K., Rahmoeller K.M., Belton D. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system. *Applied Catalysis B : Environmental*. 1998, 16(2), 105-117.
118. Letichevsky S., Tellez C.A., De Avillez R.R., Da Silva M.I.P, Fraga M.A., Appel L.G. Obtaining CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides by coprecipitation : role of preparation conditions. *Applied Catalysis B : Environmental*. 2005, 58(3-4), 203-210.
119. Trovarelli A., Zamar F., Llorca J., De Leitenburg C., Dolcetti G., Kiss J.T. Nanophase fluorite-structured CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalysts prepared by high-energy mechanical milling. *Journal of Catalysis*. 1997, 169(2), 490-502.
120. Daturi M., Binet C., Lavalley J.C, Galtayries A., Sporken R. Surface investigation on Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub> compounds. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 1999, 1(24), 5717-5124.
121. Sobukawa H. Development of ceria-zirconia solid solutions and future trend. Special Issue: Oxygen storage materials for automotive catalysts - ceria-zirconia solid solution. *Research & Development Review Toyota*. 2002, 37(4).
122. Maia T.A., Assaf E.M. Catalytic features of Ni supported on CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solution in the steam reforming of glycerol for syngas production. *RSC Advanced*. 2014, 4(59), 31142-31154.
123. Rajendran M., Mallick K.K., Bhattacharya A.K. Preparation and characterization of LnPrO<sup>3+</sup><sub>y</sub> (Ln=Y and lanthanide)—a series of mixed lanthanide oxides. *Material Letters*. 1998, 37(1-2), 10-16.
124. Dabrowski J., Weber E.R. Predictive Simulation of Semiconductor Processing: Status and Challenges. Springer Science & Business Media. 2004, 520 p.

125. Borchert Y., Sonström P., Wilhelm M., Borchert H., Bäumer M. Nanostructured praseodymium oxide : preparation, structure, and catalytic properties. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008, *112(8)*, 3054-3063.
126. Ran R., Weng D., Wu X., Fan J., Wang L., Wu X. Structure and oxygen storage capacity of Pr-doped  $\text{Ce}_{0.26}\text{Zr}_{0.74}\text{O}_2$  mixed oxides. *Journal of Rare Earths*. 2011, *29(11)*, 1053-1059.
127. Ambroise E. Thèse : Production embarquée d'hydrogène par reformage catalytique des hydrocarbures. Université de Strasbourg LMSPC UMR 7515, 2010.
128. Si R., Zhang Y.W., Wang L.M., Li S.J., Lin B.X., Chu W.S., Wu Z.Y., Yan C.H. Enhanced thermal stability and oxygen storage capacity for  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $x = 0.4-0.6$ ) solid solutions by hydrothermally homogenous doping of trivalent rare earths. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2007, *111(2)*, 787-794.
129. Goodenough J.B. Ceramic technology: oxide-ion conductors by design. *Nature*. 2000, *404(6780)*, 821-823.
130. Anirban S., Paul T., Dutta A. Vacancy mediated ionic conduction in dy substituted nanoceria: a structure-property correlation study. *RSC Advances*. 2015, *5(62)*, 50186-50195.
131. Bartholomew C.H. Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A : General*. 2001, *212(1-2)*, 17-60.
132. Kruissink E.C., Pelt H.L., Ross J.R.H, Van Reüen L.L. The effect of sodium on the methanation activity of nickel/alumina coprecipitated catalysts. *Applied Catalysis*. 1981, *1(1)*, 23-29.
133. Huang C.P., Richardson J.T. Alkali promotion of nickel catalysts for carbon monoxide methanation. *Journal of catalysis*. 1978, *51(1)*, 1-8.
134. Pedersen K., Skov A., Rostrup-Nielsen J.R. Catalytic aspects of high temperature methanation. ACS Preprints Division Fuel Chem. 1980, *25*, 89-100.
135. Cai M., Wen J., Chu W., Cheng X., Li Z. Methanation of carbon dioxide on  $\text{Ni/ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  catalysts: effects of  $\text{ZrO}_2$  promoter and preparation method of novel  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  carrier. *Journal of Natural Gas Chemistry*. 2011, *20(3)*, 318-324.
136. Da Silva D.C.D., Letichevsky S., Borges L.E.P., Appel L.G. The  $\text{Ni/ZrO}_2$  catalyst and the methanation of CO and  $\text{CO}_2$ . *International Journal of Hydrogen Energy*. 2012, *37(11)*, 8923-8928.
137. Liu J., Yu J., Su F., Xu G. Intercorrelation of structure and performance of  $\text{Ni-Mg/Al}_2\text{O}_3$  catalysts prepared with different methods for syngas methanation. *Catalysis Science & Technology*. 2014, *4(2)*, 472-481.
138. Pan Q., Peng J., Sun T., Gao D, Wang S., Wang S.  $\text{CO}_2$  methanation on  $\text{Ni/Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  catalysts for the production of synthetic natural gas. *Fuel Processing Technology*. 2014, *123*, 166-171.
139. Ocampo F., Louis B., Kiwi-Minsker L., Roger A.C. Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  catalysts for carbon dioxide methanation. *Applied Catalysis A : General*. 2011, *392(1-2)*, 36-44.
140. Cau C., Guari Y., Chave T., Larionova J., Pochon P., Nikitenko S.I. Sono-hydrothermal synthesis of nanostructured  $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$  mixed oxides with enhanced catalytic performance. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013, *117(44)*, 22827-22833.
141. Cao W., Kang J., Fan G., Yang L., Li F. Fabrication of porous  $\text{ZrO}_2$  nanostructures with controlled crystalline phases and structures *via* a facile and cost-effective hydrothermal approach. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2015, *54(51)*, 12795-12804.

142. Xiang X., Zhao H., Yang J., Zhao J., Yan L., Song H., Chou L. Nickel based mesoporous silica-ceria-zirconia composite for carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis A : General*. 2016, 520, 140-150.
143. Bacani R., Martins T.S., Fantini M.C.A., Lamas D.G. Structural studies of mesoporous ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mixed oxides for catalytical applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 671, 396-402.
144. Chu Z., Chen H., Yu Y., Wang Q., Fang D. Surfactant-assisted preparation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst for methanol synthesis from syngas. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*. 2013, 366, 48-53.
145. Sukonket T., Khan A., Saha B., Ibrahim H., Tantayanon S., Kumar P., Idem R. Influence of the catalyst preparation method, surfactant amount, and steam on CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over 5Ni/Ce<sub>0.6</sub>Zr<sub>0.4</sub>O<sub>2</sub> catalysts. *Energy Fuels*. 2011, 25(3), 864-877.
146. Terribile D., Trovarelli A., Llorca J., De Leitenburg C., Dolcetti G. The preparation of high surface area CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides by a surfactant-assisted approach. *Catalysis Today*. 1998, 43(1-2), 79-88.
147. Rombi E., Cutrufello M.G., Atzori L., Monaci R., Ardu A., Gazzoli D., Deiana P., Ferina I. CO methanation on Ni-Ce mixed oxides prepared by hard template method. *Applied Catalysis A : General*. 2016, 515, 144-153.
148. Teh L.P., Triwahyono S., Jalil A.A., Mukti R.R., Aziz M.A.A, Shishido T. Mesoporous ZSM5 having both intrinsic acidic and basic sites for cracking and methanation. *Chemical Engineering Journal*. 2015, 270, 196-204.
149. Zeng Y., Ma H., Zhang H., Ying W., Fang D. Highly efficient NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-free Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by solution combustion method for CO methanation. *Fuel*. 2014, 137, 155-163.
150. Schoubye P. Methanation of CO on some Ni catalysts. *Journal of Catalysis*. 1969, 14(3), 238-246.
151. Van Herwijnen T., Van Doesburg H., De Jong W.A. Kinetics of the methanation of CO and CO<sub>2</sub> on a nickel catalyst. *Journal of Catalysis*. 1973, 28(3), 391-402.
152. Ho S.V., Harriott P. The kinetics of methanation on nickel catalysts. *Journal of Catalysis*. 1980, 64(2), 272-283.
153. Sughrue E.L., Bartholomew C.H. Kinetics of carbon monoxide methanation on nickel monolithic catalysts. *Applied Catalysis*. 1982, 2(4), 239-256.
154. Klose J., Baerns M. Kinetics of the methanation of carbon monoxide on an alumina-supported nickel catalyst. *Journal of Catalysis*. 1984, 85(1), 105-116.
155. Hayes R.E., Thomas W.J., Hayes K.E. A study of the nickel-catalyzed methanation reaction. *Journal of Catalysis*. 1985, 92(2), 312-26.
156. Cehn Y.W. The kinetics of methanation on nickel catalysts. *International Journal of Engineering*. 1988, 1(1), 7-18.
157. Kopyscinski J., Schildhauer T.J., Vogel F., Biollaz S.M.A., Wokaun A. Applying spatially resolved concentration and temperature measurements in a catalytic plate reactor for the kinetic study of CO methanation. *Journal of Catalysis*. 2010, 271(2), 262-279.
158. Zhang J., Fatah N., Capela S., Kara Y., Guerrini O., Khodakov A.Y. Kinetic investigation of carbon monoxide hydrogenation under realistic conditions of methanation of biomass derived syngas. *Fuel*. 2013, 111, 845-854.



# CHAPITRE II

## PARTIE EXPÉRIMENTALE





## II.1 Introduction

Ce chapitre expérimental est divisé en quatre parties. La première partie décrit les résultats des analyses thermodynamiques pour les réactions impliquées dans la méthanation. L'analyse thermodynamique donne des informations fondamentales sur les conditions à privilégier pour ne pas subir trop de contraintes sur les conversions de  $\text{CO}_x$  et sur la sélectivité en méthane. Ainsi, quel que soit le catalyseur utilisé, les résultats thermodynamiques serviront de référence aux résultats des tests catalytiques. L'analyse thermodynamique a été menée à différentes températures et pressions, pour les réactions de méthanation de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et de la co-méthanation d'un mélange  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . En co-méthanation  $\text{CO}/\text{CO}_2$ , l'effet de la présence additionnelle d'eau et de méthane a également été étudié afin d'évaluer le comportement thermodynamique du mélange typique de méthanation post co-électrolyse prévu dans le projet CHOCHCO.

La deuxième partie de ce chapitre décrit la composition gazeuse et le protocole des essais catalytiques présentés en co-méthanation  $\text{CO}/\text{CO}_2$  et en méthanation du mélange post co-électrolyse. La présentation des résultats est explicitée.

Il a été vu que les catalyseurs couramment utilisés pour la production de méthane sont à base de métaux de transition, notamment le nickel, supportés par des oxydes métalliques. Dans ce travail de thèse, l'oxyde métallique étudié est un oxyde ternaire de cérium-zircone-praséodyme, de composition  $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,63}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_{1,99}$ , également appelé CZP. La troisième partie de ce chapitre décrit les synthèses mises en jeu pour la préparation de l'oxyde CZP : pseudo sol-gel, coprécipitation, combustion colloïdale. La procédure d'imprégnation de nickel ( $10\%_{\text{wt}} \text{Ni}^0$ ) sera également exposée.

Finalement, la dernière partie décrit les caractérisations physico-chimiques relatives à l'étude des supports catalytiques et des catalyseurs.

## II.2 Analyse thermodynamique

À chaque réaction sont associées des variations d'enthalpie ( $\Delta H^0$  en J/mol), d'entropie ( $\Delta S^0$  en J/K/mol) et d'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^0$  en J/mol) liées entre elles par l'Équation II.1. D'après les principes de la thermodynamique,  $\Delta G^0$ ,  $\Delta H^0$ , et  $\Delta S^0$  sont indépendantes du chemin réactionnel suivi. En outre, la valeur de  $\Delta G^0$ , est liée à la constante d'équilibre thermodynamique  $K$  de la réaction.

$$\text{Équation II.1} \quad \Delta G^0(T, P) = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 = -RT \cdot \ln K(T)$$

Pour une pression et une température données, le système chimique tend naturellement vers un état d'équilibre dans lequel son énergie libre de Gibbs est minimale. L'équation ci-dessous présente

la fonction de Gibbs à minimiser en phase gazeuse :

$$\text{Équation II.2} \quad G(n_i, T, P) = \sum_{i=0}^k \mu^0 + RT \ln \frac{f_i}{f_i^0}$$

Avec :  $k$  : nombre de composés

$\mu^0$  : les potentiels chimiques à l'état standard

$R$  : la constante des gaz parfaits

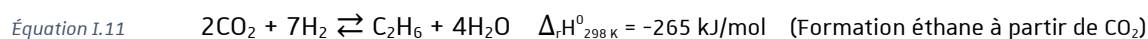
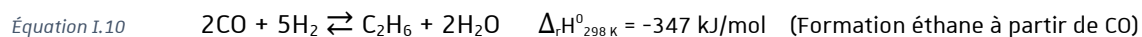
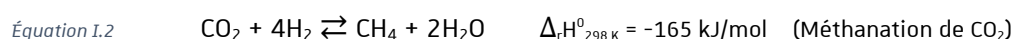
$T$  : la température en Kelvin

$f_i$  : la fugacité partielle de l'espèce  $i$

$f_i^0$  : la fugacité de l'espèce  $i$  à l'état standard

La fugacité est déterminée selon le modèle thermodynamique choisi pour chaque système chimique. Le potentiel chimique, grandeur fondamentale du calcul d'équilibre, est l'énergie libre de Gibbs molaire partielle d'un composé et est calculée à partir des enthalpies de formation et des entropies standard d'une base de données. La composition gazeuse des systèmes en sortie de réacteur, qui correspond à l'équilibre thermodynamique, a été calculée par minimisation de l'énergie de Gibbs en utilisant le logiciel ProSimPlus™. Le modèle SRK-MHV2-UNIFAC a été choisi pour cette étude. Le modèle thermodynamique SRK (Soave-Redlich-Kwong) est un des modèles les plus utilisés dans le domaine de traitement de gaz naturel.<sup>159</sup>

Un réacteur équilibré a été utilisé et les calculs ont été effectués sur la base de mélanges gazeux contenant H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Le carbone solide n'a pas été intégré dans le système thermodynamique. Les réactions principales impliquées dans la méthanation des oxydes de carbone sont reprises ci-dessous :



Les conversions de CO, CO<sub>2</sub>, CO<sub>x</sub>, et la sélectivité et le rendement en CH<sub>4</sub> sont définis dans le Tableau II.1. Il convient de noter qu'en co-méthanation d'un mélange CO/CO<sub>2</sub>, la conversion de CO et la conversion de CO<sub>2</sub> seront alors des conversions apparentes car il n'est pas possible de discerner le CO converti par méthanation du CO converti par la réaction du gaz à l'eau. La conversion de CO<sub>x</sub>, qui est égale à la somme des conversions de CO et de CO<sub>2</sub>, est alors une conversion réelle.

<sup>159</sup> Gouri A. Thèse : Simulation d'un train de traitement de gaz à l'aide des outils HYSYS et PRO II. Ecole nationale supérieure polytechnique d'Alger, Algérie, 2009.

Entrée	Définition
<b>Conversion CO ou CO<sub>2</sub></b>	$X_{\text{CO ou CO}_2} = 1 - \frac{F_{\text{CO ou CO}_2, \text{sortie}}}{F_{\text{CO ou CO}_2, \text{entrée}}}$
<b>Conversion CO<sub>x</sub></b>	$X_{\text{CO}_x} = 1 - \frac{F_{\text{CO, sortie}} + F_{\text{CO}_2, \text{sortie}}}{F_{\text{CO, entrée}} + F_{\text{CO}_2, \text{entrée}}}$
<b>Sélectivité CH<sub>4</sub></b>	$S_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4, \text{sortie}} - F_{\text{CH}_4, \text{entrée}}}{(F_{\text{CO, entrée}} + F_{\text{CO}_2, \text{entrée}}) - (F_{\text{CO, sortie}} + F_{\text{CO}_2, \text{sortie}})}$
<b>Rendement CH<sub>4</sub></b>	$Y_{\text{CH}_4} = X_{\text{CO}_x} \times S_{\text{CH}_4}$

Tableau II.1: Définitions des conversions de CO, CO<sub>2</sub> et CO<sub>x</sub>, de la sélectivité et du rendement en CH<sub>4</sub> (avec F un débit molaire).

## II.2.1 Méthanation de CO : effets de la température et de la pression

La Figure II.1(a) montre les fractions molaires à l'équilibre obtenues pour la méthanation de CO. Les valeurs ont été déterminées pour le mélange d'alimentation stœchiométrique H<sub>2</sub>/CO 3/1 à pression atmosphérique. A basse température (200-300 °C) les produits principaux sont CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O. Les travaux de Gao *et al.*<sup>160</sup> ont montré que le dépôt de carbone solide, par la réaction de Boudouard, se produit principalement lorsque la température est supérieure à 450 °C. Ainsi, un catalyseur de co-méthanation prometteur doit avoir les capacités d'hydrogéner le CO en CH<sub>4</sub> à basse température afin d'éviter le dépôt de carbone. A isopression, une plus haute température résulte en une conversion de CO moins élevée. Cela est expliqué par l'exothermicité de la réaction de méthanation de CO et cette dernière voit alors sa constante de réaction diminuer avec l'augmentation de la température, d'après le principe de modération de Le Chatelier. Toujours d'après le principe de Le Chatelier, une augmentation de la pression défavorise plus la réaction du gaz à l'eau et la réaction de Boudouard que la réaction de méthanation (Figure II.1(b)). Cela conduit à une augmentation de la sélectivité en CH<sub>4</sub> lorsque la pression augmente (Figure II.1(c)).

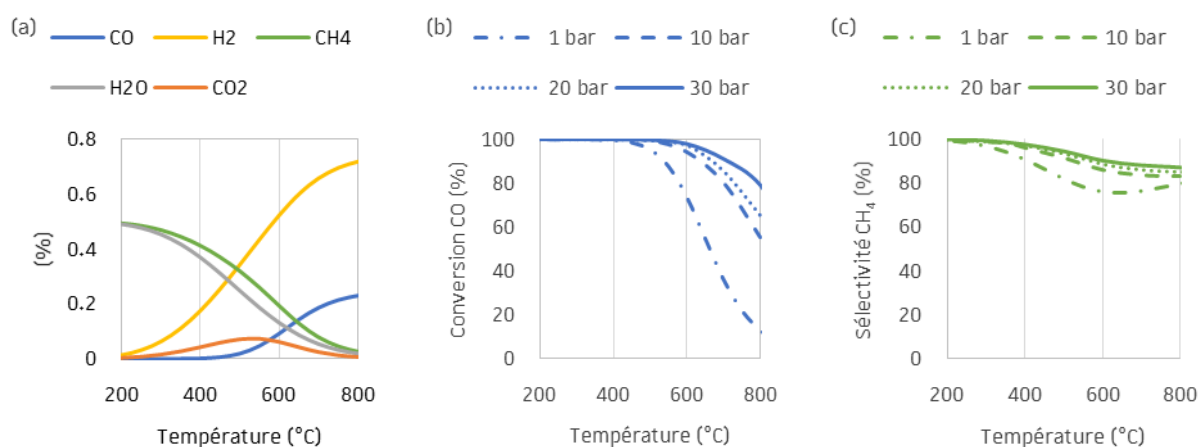


Figure II.1 : Méthanation de CO stœchiométrique (H<sub>2</sub>/CO 75/25), (a) composition du produit de la réaction de méthanation à pression atmosphérique, et effets de la pression et de la température sur (b) la conversion de CO et (c) la sélectivité en CH<sub>4</sub>.

<sup>160</sup> Gao J, Wang Y, Ping Y, Hu D, Xu G, Gu F, Su F. *RSC Advances*. 2012, 2(6), 2358-2368.

## II.2.2 Méthanation de CO<sub>2</sub> : effets de la température et de la pression

La Figure II.2(a) montre les fractions molaires des espèces consommées et produites calculées à l'équilibre thermodynamique par la méthode de minimisation d'énergie libre de Gibbs à pression atmosphérique. Le flux de gaz entrant contient le mélange stœchiométrique H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> de ratio molaire 4/1. La réaction de méthanation de CO<sub>2</sub> étant exothermique, les rendements en méthane les plus élevés sont obtenus à basse température (100-250 °C) et les produits principaux sont donc CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O. L'élévation de la température au-dessus de 400 °C résulte en l'augmentation de la formation du co-produit CO, formé par la réaction inverse du gaz à l'eau. À des températures supérieures à 550 °C, la conversion de CO<sub>2</sub>, qui avait atteint son minimum, augmente au détriment de la sélectivité en CH<sub>4</sub> qui diminue. Le produit formé principalement à partir de 600 °C est alors le CO car la réaction inverse du gaz à l'eau, qui est endothermique, est favorisée à haute température. Ainsi un catalyseur de co-méthanation prometteur doit, une fois de plus, avoir les capacités d'hydrogéner le CO<sub>2</sub> en CH<sub>4</sub> à basse température (< 300 °C). La Figure II. 2(b) montre l'effet de la pression et de la température sur la conversion de CO<sub>2</sub>. Il peut être vu que la conversion de CO<sub>2</sub> décroît avec l'augmentation de la température et augmente avec la pression, à des températures inférieures à 600 °C. Ce comportement est similaire à la méthanation de CO, vue dans la Figure II. 1(b), car la méthanation de CO<sub>2</sub> est également une réaction de réduction de volume et est également exothermique. La Figure II.2(c) montre l'effet de la température et de la pression sur la sélectivité en CH<sub>4</sub>.

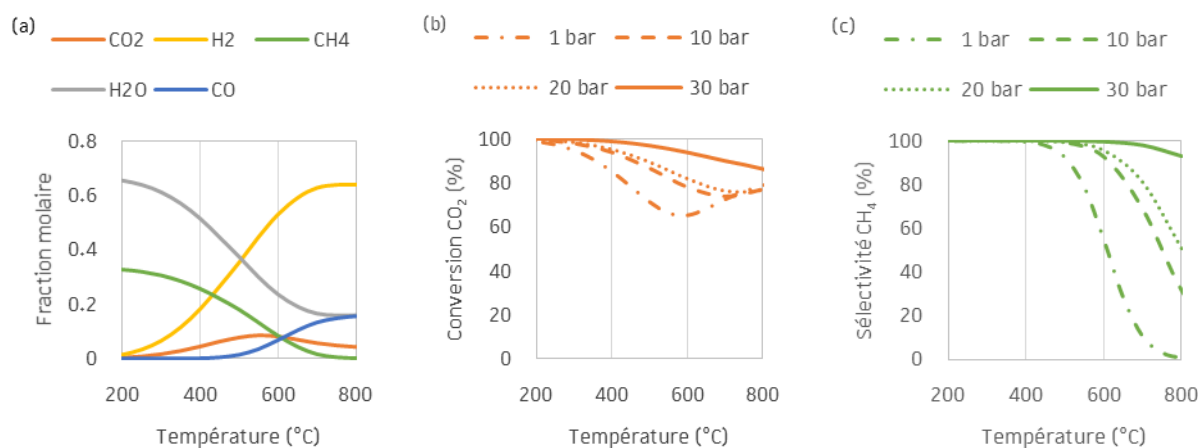


Figure II.2 : Méthanation de CO<sub>2</sub> stœchiométrique (CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 80/20), (a) composition du produit de la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub> à l'équilibre à pression atmosphérique, et effets de la pression et de la température sur (b) la conversion de CO<sub>2</sub> et (c) la sélectivité en CH<sub>4</sub>.

## II.2.3 Co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> : effet de la présence additionnelle de H<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub>

Le gaz d'alimentation utilisé pour l'analyse thermodynamique en co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> correspond à une composition molaire H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> de 77,8/13,3/8,9 à pression atmosphérique. Cette composition correspond à un rapport CO/CO<sub>2</sub> de 60/40 et comprend en léger excès d'hydrogène (103%

de la stœchiométrie). Les conditions « CO/CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O » et « CO/CO<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> » correspondent respectivement à la composition de mélange H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 73,7/12,6/8,4/5,3 et H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 73,7/12,6/8,4/5,3). La condition « CO/CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + CH<sub>4</sub> » correspond à la composition post co-électrolyse retenue dans le projet CHOCHCO, comprenant 5% de H<sub>2</sub>O et 5% de CH<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> 70/12/8/5/5). La Figure II.3, qui regroupe en (a) les conversions apparentes de CO et de CO<sub>2</sub>, et en b) la conversion de CO<sub>x</sub> et la sélectivité en CH<sub>4</sub>, tracent l'effet de la température sur la réaction de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> et sur l'effet de la présence additionnelle de H<sub>2</sub>O ou/et CH<sub>4</sub>. Il est vu que dans chacun des cas, les basses températures conduisent à une conversion élevée de CO<sub>x</sub>. Comme la sélectivité en CH<sub>4</sub> est de 100%, la conversion de CO<sub>x</sub> est équivalente au rendement en CH<sub>4</sub>. Les profils des courbes de conversions apparentes de CO et de CO<sub>2</sub> sont similaires à celles de leur méthanation respective, Figure II.1(b) et Figure II.2(b) respectivement. Cependant, dans le cas de la co-méthanation, la conversion apparente de CO atteint 49% à 600 °C alors qu'elle était à 12% en méthanation de CO seule, et la conversion de CO<sub>2</sub> en co-méthanation atteint 39% à 600 °C alors qu'elle était à 77% en méthanation de CO<sub>2</sub> seule. Ce résultat indique que la conversion apparente de CO en méthane est surestimée au détriment de la conversion apparente de CO<sub>2</sub>, car une partie du CO est converti en CO<sub>2</sub> *via* la réaction de gaz à l'eau. Gao et al.<sup>160</sup> ont réalisé une étude thermodynamique sur la co-méthanation stœchiométrique d'un mélange CO/CO<sub>2</sub> 50/50. Dans leurs conditions de simulation aucun dépôt de carbone n'a été observé, ce qui suggère que l'eau produite à partir de la méthanation de CO<sub>2</sub> permet d'inhiber la formation de carbone, ce qui n'est pas le cas en méthanation de CO seule. L'ajout de vapeur d'eau est connu pour réduire la formation de carbone dans le cas de la méthanation de CO. Les procédés de méthanation RMP et TREMP utilisent un excès de vapeur d'eau dans un premier réacteur de méthanation de manière à inhiber la formation de carbone. La Figure II.4(b) indique que l'ajout additionnel de vapeur d'eau résulte en une légère diminution de la conversion de CO<sub>x</sub>. En effet, l'eau est un des produits des réactions de Sabatier, et son addition s'oppose à la formation de méthane en accord avec le principe de Le Chatelier. Pour la même raison l'addition de méthane provoque une légère diminution de la conversion de CO<sub>x</sub>, et ce phénomène est d'autant plus marqué en conditions de mélange post co-électrolyse qui inclut la présence de H<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> de le mélange de réactifs.

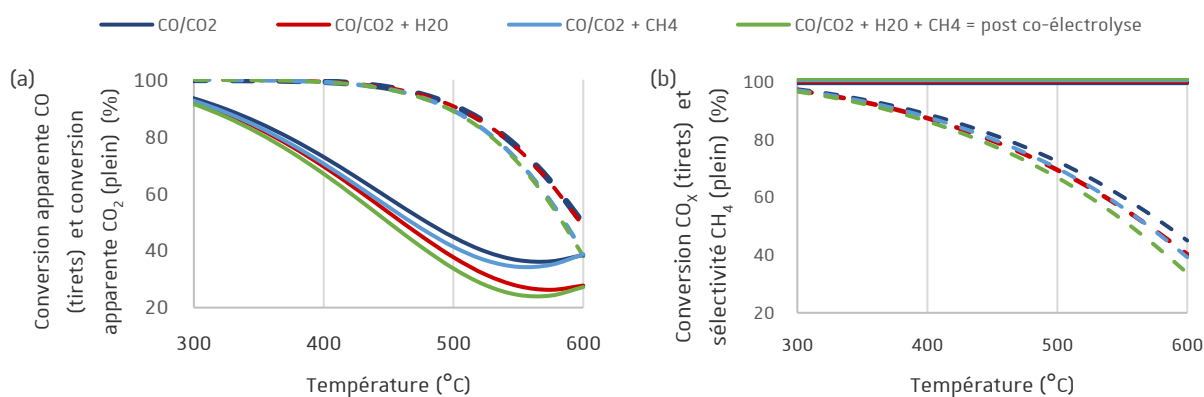


Figure II.3 : Effet de la température à pression atmosphérique sur la réaction de co-méthanation H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> (77,8/13,3/8,9), sur l'effet de la présence additionnelle de H<sub>2</sub>O ou CH<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O ou CH<sub>4</sub> 73,7/12,6/8,4/5,3) et sur l'effet de la présence additionnelle de H<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> (H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> 70/12/8/5/5), d'après (a) la conversion apparente de CO et de CO<sub>2</sub>, et (b) la conversion de CO<sub>x</sub> et la sélectivité en CH<sub>4</sub>.

## II.3 Conditions des tests catalytiques

### II.3.1 Montage réactionnel et analytique associé

Le montage réactionnel utilisé pour les tests catalytiques pour l'étude cinétique en lit fixe est présenté dans la Figure II.4. Il se compose de :

- bouteilles de gaz des différents composés (1) :  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$  et  $Ar$
- régulateurs de débits massiques Brooks (2) connectés à un boîtier électronique Brooks pour réguler les débits en entrée de réacteur
- un mélangeur (3) pour homogénéiser le flux gazeux en amont du réacteur
- une micro-pompe (4) pour injecter de l'eau liquide et une chambre en température (5) pour vaporiser l'eau
- un capteur de pression (6) en amont du lit catalytique afin de quantifier la perte de charge liée au lit catalytique
- un réacteur tubulaire vertical à lit fixe de 30 cm de long sur 3,0 mm de diamètre interne (7), placé dans un four (8) dont la température de chauffage est contrôlée par un thermocouple externe (9) en contact de la paroi du réacteur
- le catalyseur est placé dans le réacteur lit fixe sur un lit de laine de quartz qui est un composé inerte à la réaction. Un thermocouple interne (10) est placé sous le lit catalytique en contact de la laine de quartz. Il permet de lire la température du lit catalytique et donc de donner une information sur l'exothermicité de la réaction.
- un piège froid (11) pour condenser et récupérer l'eau formée durant la réaction
- un micro-chromatographe (12) (Hewlett Packard, Quad Series Micro GC) équipé de détecteurs TCD qui analysent la phase gazeuse en ligne à travers deux colonnes : une colonne tamis moléculaire 5 Å (MS5A) pour la séparation de  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  et  $CO$  ; et une colonne poraplot U (PPU) pour la séparation de  $CH_4$ ,  $CO_2$  et  $C_2H_6$ . L'azote est utilisé comme étalon interne.

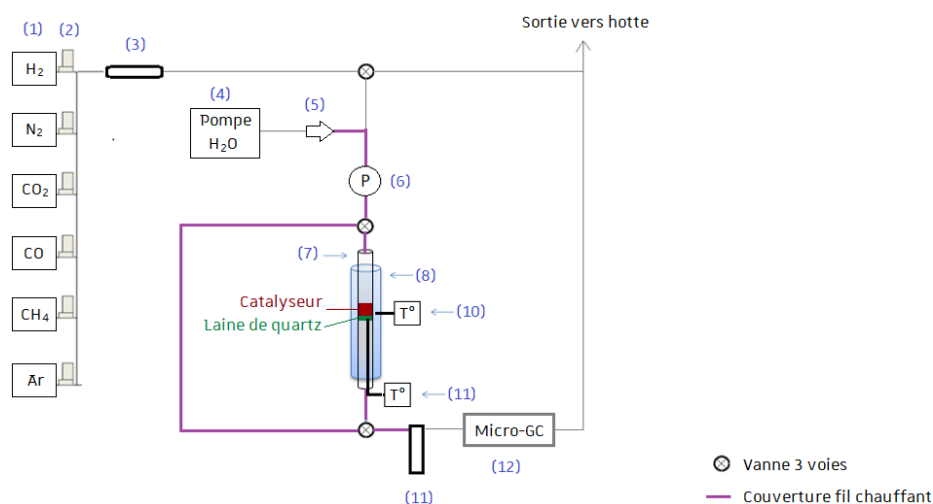


Figure II.4 : Montage réactionnel, schématisé, utilisé pour les tests catalytiques au laboratoire.

## II.3.2 Procédure expérimentale

### II.3.2.1 Prétraitement du catalyseur

La première étape des tests catalytiques consiste à prétraiter le catalyseur à l'hydrogène, pour convertir les oxydes de nickel en nickel métallique qui est une des phases actives, avec le support, durant la réaction. Le catalyseur est réduit *in situ* sous flux H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 36/5 ml/min, à 400 °C pendant 6 h pour assurer une réduction complète (rampe de température 2 °C/min). Les résultats des analyses de réductibilité présentées dans le chapitre III montreront que pour tous les catalyseurs synthétisés, la réduction du nickel est complète à 400 °C. Après réduction, le catalyseur est testé en co-méthanation d'un mélange CO/CO<sub>2</sub> 60/40 et plusieurs cycles de températures sont répétés jusqu'à stabilisation du catalyseur. Après stabilisation, un flux additionnel de CH<sub>4</sub> et de H<sub>2</sub>O est ajouté et le catalyseur est alors testé en conditions de méthanation post co-électrolyse.

### II.3.2.2 Co-méthanation CO/CO<sub>2</sub>

Après réduction, le catalyseur est testé en co-méthanation d'un mélange CO/CO<sub>2</sub> 60/40, à pression atmosphérique, en adaptant le rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>x</sub> à une sur-stœchiométrie de 1,03. Les conditions de flux sont décrites dans le Tableau II.2. Le débit total de carbone à convertir est de 9 ml/min et le GHSV atteint 45 000 h<sup>-1</sup>. La vitesse spatiale horaire du gaz ou GHSV (en anglais Gas Hourly Space Velocity) permet de relier le débit du gaz réactif au volume du lit catalytique d'après la relation suivante :

$$\text{Équation II.3} \quad GHSV (h^{-1}) = \frac{Q \times \rho}{m}$$

Le GHSV est mesuré dans ce travail à pression atmosphérique à température ambiante, avec :

$Q$  : le débit total ôté du débit d'azote en Nml/h

$\rho$  : la masse volumique du catalyseur en g/ml

$m$  : la masse de catalyseur en g

	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	GHSV (h <sup>-1</sup> )
<b>Composition molaire (%)</b>	78	13	9	45 000
<b>Débit (Nml/min)</b>	31,5	5,4	3,6	

Tableau II.2 : Composition molaire gazeuse et débit volumique en conditions de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> (45 000 h<sup>-1</sup>).



L'azote joue le rôle d'étalon interne pour l'analyse en chromatographie gazeuse et l'établissement du bilan matière, mais n'intervient pas dans le calcul du GHSV. Le catalyseur est testé à pression atmosphérique pendant 1 h à 250, 300, 350 et 400 °C puis pendant 16 heures à 450 °C. Ce cycle, 250-300-350-400-450 °C est répété, d'après la Figure II.5(a), jusqu'à ce que les conversions soient stables. L'intérêt de cette procédure de pré-vieillesse est de mettre en régime les catalyseurs, de manière à pouvoir les comparer rigoureusement. La Figure II.5(b) montre le rendement en CH<sub>4</sub> à 350 °C et à 450 °C en fonction du nombre de cycle ainsi que les rendements thermodynamiques respectifs. Il est possible de voir une diminution de la conversion à 350 °C et dans une moindre mesure à 450 °C, au fur et à mesure des cycles. Dans ce cas, le catalyseur est mis en régime à partir de 3<sup>ème</sup> cycle car le rendement en CH<sub>4</sub> du 4<sup>ème</sup> cycle est identique à celui du point précédent. Plus tard les résultats expérimentaux en co-méthanation CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> seront exprimés à partir de l'activité obtenue sur le catalyseur mis en régime, c'est-à-dire sur le dernier cycle de températures 250-300-350-400-450 °C stable. De manière générale, les résultats catalytiques sont stables à partir du 3<sup>ème</sup> cycle.

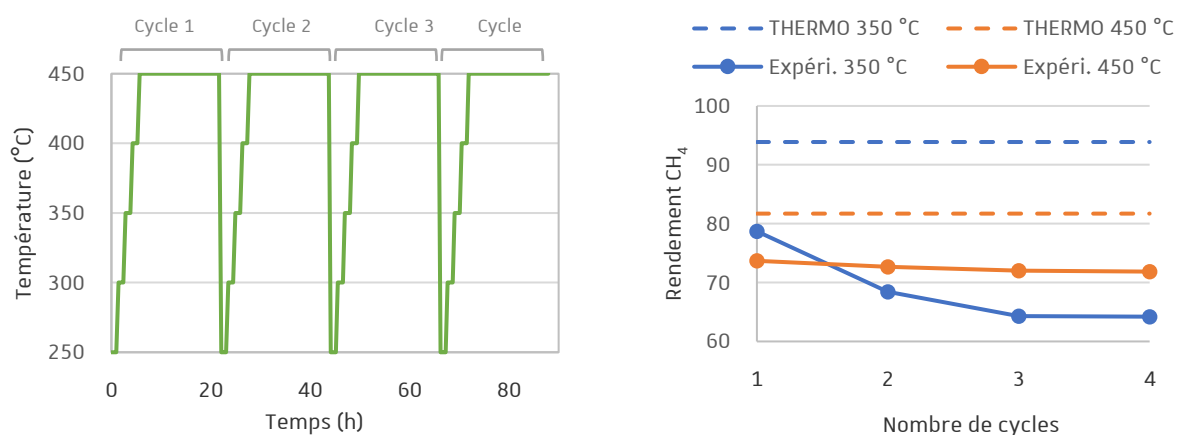


Figure II.5 : (a) Variation de la température avec le temps de réaction en fonction des cycles et (b) pré-vieillesse sous conditions co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> d'un catalyseur (Ni/SG) synthétisé.

### II.3.2.3 Mélange méthanation post co-électrolyse

Après stabilisation du catalyseur sous flux de co-méthanation, les débits d'eau et de méthane sont ajoutés simultanément selon les conditions décrites dans le Tableau II.3, respectant la composition gazeuse du flux post co-électrolyse du projet CHOCHCO. Dans les conditions post co-électrolyse, le débit de carbone à convertir est toujours de 9 ml/min, mais le GHSV est impacté de la présence additionnelle de H<sub>2</sub>O et CH<sub>4</sub> et atteint 50 000 h<sup>-1</sup>. Le catalyseur est testé à pression atmosphérique pendant un cycle de températures, qui comprend 1 h à 250, 300, 350 et 400 °C puis 16 h à 450 °C. Après ce cycle un point retour de 1 h à 350 °C est effectué afin de vérifier la stabilité du catalyseur. Ce point retour ne sera pas présenté dans l'expression des résultats car, pour tous les catalyseurs testés en conditions de méthanation post co-électrolyse et présentés dans ce travail, la conversion au point retour est identique à celle obtenue initialement.

	$H_2$	$CO$	$CO_2$	$CH_4$	$H_2O$	$GHSV (h^{-1})$
<b>Composition molaire (%)</b>	70	12	8	5	5	50 000
<b>Débit (Nml/min)</b>	31,5	5,4	3,6	2,25	2,25	

Tableau II.3 : Composition molaire gazeuse et débit volumique en conditions mélange post co-électrolyse (50 000 h<sup>-1</sup>).

### II.3.3 Expression des résultats

Les conversions durant les mesures d'activité et de stabilité sont calculées suivant les équations déjà décrites dans le Tableau II.1. Le rendement en  $CH_4$  sera assumé comme équivalent à la conversion de  $CO_x$  car la sélectivité expérimentale en  $CH_4$  est quasi totale (>99%) pour tous les tests effectués.

Comme les réactions d'hydrogénation des oxydes de carbones sont des réactions très exothermiques, sous flux réactionnel la température de la fin du lit catalytique (lu par un thermocouple de lecture interne placé sous le lit catalytique en contact avec de la laine de quartz) sera alors bien plus importante que la température de consigne fixée au niveau du four. Afin de mieux comparer les catalyseurs, la température du four est fixée pour chaque cycle et pour chaque test catalytique à 250, 300, 350, 400 et 450 °C. Cette procédure permet d'apporter pour chaque palier de température la même puissance au four (la puissance libérée par la réaction étant inférieure à 1 W dans les conditions testées). Comme il est possible de le voir dans la Figure II.6, la lecture de la température par le thermocouple interne permet d'obtenir des résultats plus en accord avec le profil thermodynamique. En effet, la baisse de rendement lue à partir de 400 °C est forcément liée avec une limitation thermodynamique. Ainsi, le rendement en  $CH_4$  sera tracé en fonction de la température lue par le thermocouple interne placé sous le lit catalytique, dépendant de la température fixée du four. Les tests de stabilité sont effectués à température fixe et évalués en fonction du temps.

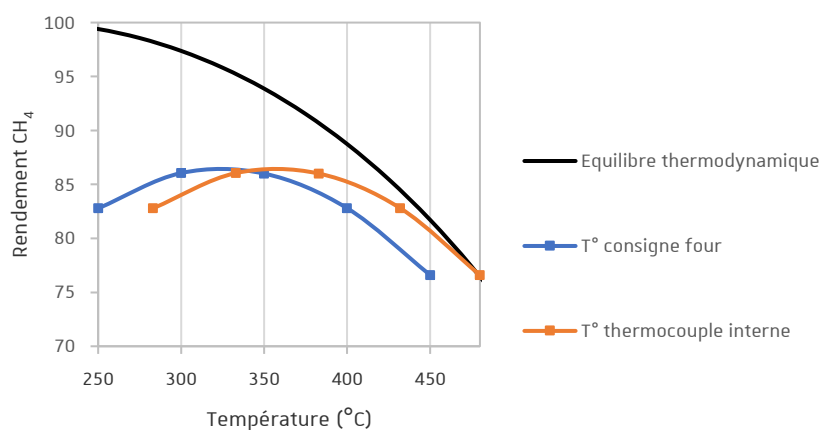


Figure II.6 : Rendement en  $CH_4$  en fonction de la température de four et en fonction de la température du thermocouple interne.

## II.4 Méthodes de préparation des matériaux

Les propriétés des oxydes mixtes sont significativement affectées par la méthode de préparation et, par conséquent, diverses méthodes de synthèse incluant la synthèse pseudo sol-gel, la coprécipitation et la voie assistée par un modèle telle que l'auto combustion colloïdale ont été développées dans la littérature pour préparer des matériaux de cériine et cériine-zircone. Dans ce travail, le support synthétisé présentera la composition théorique d'un oxyde mixte ternaire CZP de type  $Ce_{0,33}Zr_{0,63}Pr_{0,04}O_{1,99}$ , en supposant une oxydation moyenne du praséodyme correspondant à une répartition de 2/3 de  $PrO_2$  et 1/3 de  $PrO_{1,5}$ . Le support CZP est ensuite imprégné d'une solution de nickel et formera le catalyseur appelé N/CZP.

### II.4.1 Synthèse du support

#### II.4.1.1 Pseudo sol-gel

La méthode pseudo sol-gel, dite « des résines » ou « des propionates », est basée sur la formation de sels précurseurs métalliques mixtes de propionates puis leur décomposition thermique (Figure II.7). Contrairement à la méthode sol-gel, les précurseurs propionates s'oligomérisent en solution sans conduire à des particules colloïdales. Cette méthode s'opère dans des conditions de travail relativement douces où une phase liquide homogène permet l'obtention d'une solution solide.

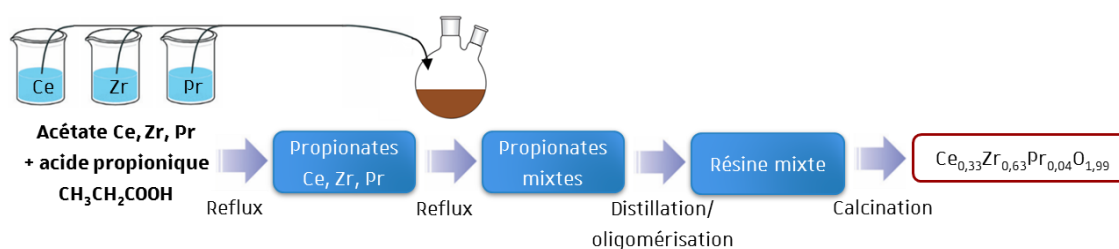


Figure II.7 : Schéma de préparation des supports CZP par voie pseudo sol-gel.

**Procédure.** Les sels organométalliques de départ sont l'acétate sesquihydraté de cérium (III), l'acétylacétonate de zirconium (IV) et l'acétate de praséodyme (III). Ces sels sont dissous séparément dans de l'acide propionique à chaud pendant 60 min pour obtenir des solutions de concentration de 0,12 mol/l. Il est important de s'assurer de la bonne dissolution des sels de départ, étape indispensable à la formation des propionates métalliques. Les différentes solutions de propionates sont alors mélangées et chauffées sous reflux durant 90 min à la température d'ébullition de l'acide propionique ( $T_{\text{ébullition}} \text{ acide propionique} = 141 \text{ } ^\circ\text{C}$  à pression atmosphérique), donnant naissance, par

oligomérisation, à des propionates mixtes. Le solvant est ensuite évaporé par distillation sous vide progressif. Une résine de propionates mixtes est alors obtenue, contenant les éléments métalliques dans la stœchiométrie choisie. Cette résine, ou gel, est solidifiée grâce à de l'azote liquide et est calcinée sous air pendant 6 h à 500 °C (rampe de température 2°C/min).

#### II.4.1.2 Coprécipitation en milieu carbonates

La méthode de coprécipitation est une méthode de chimie douce largement utilisée pour la préparation d'oxyde mixte de cérium-zircone. Dans le cas de la co-précipitation (Figure II.8), le solide se forme par précipitation simultanée sous forme hydroxyde ou carbonate des trois types de cations métalliques ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$  et  $\text{Pr}^{3+}$ ). Le mélange intime des ions en solution est conservé dans le solide final au niveau des grains hydroxydes précipités, assurant ainsi la formation d'un oxyde mixte cristallisé à relativement basse température.

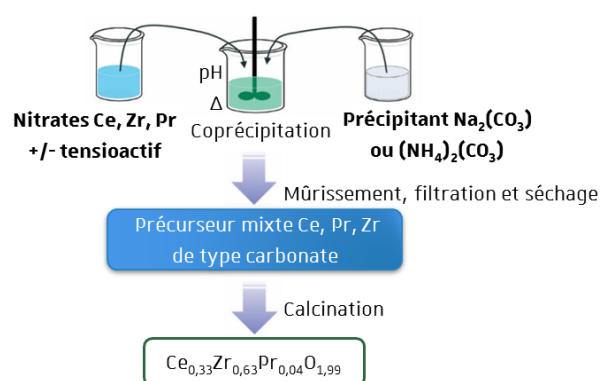


Figure II.8 : Schéma de préparation des supports CZP par voie coprécipitation.

*Procédure.* Les sels de départ sont le nitrate de cérium(III)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , l'oxy-nitrate de zirconium(IV)  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  et le nitrate de praséodyme(III)  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$ . Les sels sont dissous dans une solution aqueuse à 0,20 mol/l. L'agent précipitant carbonate est une solution aqueuse à 1,6 mol/l de carbonate de sodium ou d'ammonium correspondant à  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  respectivement. Un bécher contenant un fond d'eau maintenu à 65 °C à un pH de 6,5 est préparé. Ces paramètres correspondent aux conditions sous lesquelles les cations métalliques utilisés précipitent simultanément sous forme de carbonates. La solution de carbonates et la solution contenant les ions métalliques sont ajoutées simultanément au goutte-à-goutte dans le bécher, de façon à ce que la température et le pH ne varient pas afin de maintenir la coprécipitation. Le chauffage est ensuite arrêté et le précipité est laissé mûrir 3,5 h avant d'être filtré et lavé à l'eau distillée. Le lavage est suivi par conductimétrie et est arrêté lorsque la conductivité de la solution de filtration est égale à celle de l'eau distillée. Le précipité est mis à l'étuve à 100 °C pendant 5 jours puis calciné sous air pendant 6 h à 500 °C à 2°C/min.

La synthèse de matériaux mésoporeux assistée par les tensioactifs a gagné une forte attention car elle permet d'atteindre des surfaces importantes particulièrement en catalyse hétérogène. Le tensioactif utilisé ici, qui est un des tensioactifs cationiques couramment utilisés, est le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB). Dans la méthode de coprécipitation assistée par tensioactif, la solution aqueuse du tensioactif ionique CTAB est homogénéisée avec une solution de nitrates de cérium, d'oxy-zircone et de praséodyme dans le rapport molaire  $\frac{n(\text{tensioactif})}{n(\text{Ce}+\text{Zr}+\text{Pr})} = 0,50$ . La procédure est ensuite identique à la précédente.

#### II.4.1.3 Combustion colloïdale

La méthode de combustion colloïdale est basée sur les travaux de Voskanyan *et al.*<sup>110</sup> Cette méthode consiste à ajouter un combustible (glycine) à un comburant (précurseurs métalliques de type nitrate) auquel sont également ajoutées des particules colloïdales de SiO<sub>2</sub> (Figure II.9). Le caractère zwitterionique de la glycine (CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>COOH) permet un degré de coordination élevé avec les nitrates. La solution est ensuite "brûlée" dans un bécher préchauffé dans un bain d'huile (autocombustion), assurant ainsi l'apport énergétique nécessaire pour initier la combustion. Lors du chauffage et de l'évaporation de l'eau, un gel est formé entre les colloïdes SiO<sub>2</sub>. La combustion, produisant un dégagement gazeux, conduit à la formation de nanoparticules d'oxyde mixte de CZP entre les colloïdes. Le SiO<sub>2</sub> est éliminé par attaque alcaline.

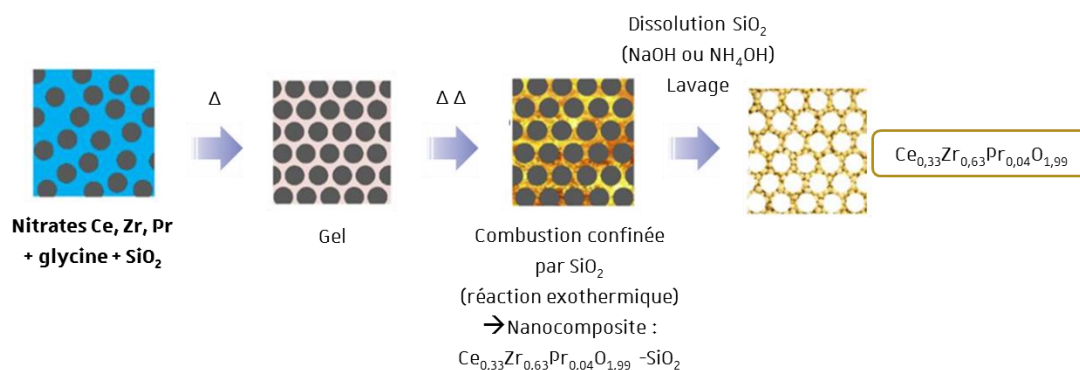


Figure II.9 : Schéma de préparation des supports CZP par voie combustion colloïdale.

**Procédure.** Dans un bécher en verre (100 ml), 27,8 mmol de précurseurs métalliques, de type nitrate de cérium, zirconium et praséodyme, et 32,0 mmol (2,4 g) de glycine sont dissous dans 30 ml d'eau distillée. Puis, 6 ml d'une solution colloïdale de SiO<sub>2</sub> (LUDOX TMA colloïdale SiO<sub>2</sub>, 34%<sub>massique</sub> d'une suspension dans l'eau de SiO<sub>2</sub> de taille 20-22 nm,  $\rho = 1,23$  g/ml, Sigma) sont ajoutés à cette solution. La solution transférée dans un bécher de 2,0 litres et la solution est chauffée à 160 °C dans un bain d'huile. Après quelques secondes, la combustion se produit, entraînant une augmentation rapide de

la température qui atteint 300 °C. Cette augmentation de la température est due à la réaction exothermique entre les précurseurs nitrates métalliques et  $\text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH}$ . Après refroidissement, la poudre résultante est plongée dans une solution de soude à 2 mol/l à 80 °C pendant 4 h. Le solide est ensuite lavé à l'eau et à l'éthanol et séché à 100 °C pour obtenir l'oxyde mixte CZP mésoporeux.

#### II.4.2 Imprégnation de la phase métallique

Le support, tamisé entre 125  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ , est imprégné avec 10%<sub>massique</sub> de nickel ( $\text{Ni}^0$ ) à partir du sel de nitrates de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Le support et la solution métallique sont homogénéisés par agitation manuelle pendant 15 min puis le mélange est mis à l'étuve pendant 2 h et calciné sous air à 500 °C (rampe de température 2°C/min) pendant 6 h.

### II.5 Techniques de caractérisation

Les propriétés des échantillons à différents stades de la synthèse et de l'activation (calcinés, réduits, testés après réaction) ont été évaluées en utilisant différentes techniques de caractérisations.

#### II.5.1 Physisorption d'azote

*Principe.* Les propriétés texturales d'un échantillon peuvent être évaluées par sorption d'azote. La surface spécifique d'une poudre est déterminée par adsorption physique (forces faibles de type van der Waals) d'un gaz, à la surface du solide, à des pressions allant jusqu'à sa pression de vapeur saturante à la température considérée. Le volume poreux est défini comme volume des pores rapporté à la masse de solide. Dans le cadre de la physisorption, il est opportun de classer les pores selon leur taille (recommandation IUPAC) : (i) les pores dont la largeur dépasse environ 50 nm sont appelés macropores ; (ii) les pores de largeur comprise entre 2 nm et 50 nm sont appelés mésopores ; (iii) les pores d'une largeur n'excédant pas environ 2 nm sont appelés micropores.

Différents types d'isotherme peuvent être obtenus et sont liés à la structure des pores. Une étude détaillée de chaque type d'isotherme peut être trouvée dans le rapport technique de l'IUPAC récemment mis à jour en 2015.<sup>161</sup> Les isothermes sont classés en six types (Figure II.10(a)) : (i) l'isotherme de type I est caractéristique d'un solide purement microporeux ; (ii) l'isotherme de type II

---

<sup>161</sup> Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W. *Pure and Applied Chemistry*. 2015, 87(9-10), 1051-1069.

caractérise un solide macroporeux ou un solide non poreux ; (iii) l'isotherme de type III caractérise un matériau de même type que l'isotherme II mais avec des interactions adsorbant/adsorbat plus faibles ; (iv) l'isotherme de type IV est caractéristique d'un solide mésoporeux où la condensation capillaire, principalement dans des mésopores, entraîne l'apparition d'une hystérésis entre les branches d'adsorption et de désorption ; (v) l'isotherme de type V, rarement rencontré, caractérise un solide de même type que l'isotherme IV mais avec des interactions adsorbant/adsorbat plus faibles ; et (vi) l'isotherme de type VI caractérise un solide non poreux avec un phénomène d'adsorption par couches successives mais ce phénomène n'a jamais été observé sur des catalyseurs. Dans ce travail, les isothermes rencontrés sont l'isotherme de type II caractéristique des solides non poreux ou macroporeux et l'isotherme de type IV(a) caractérisé par des adsorbants mésoporeux.

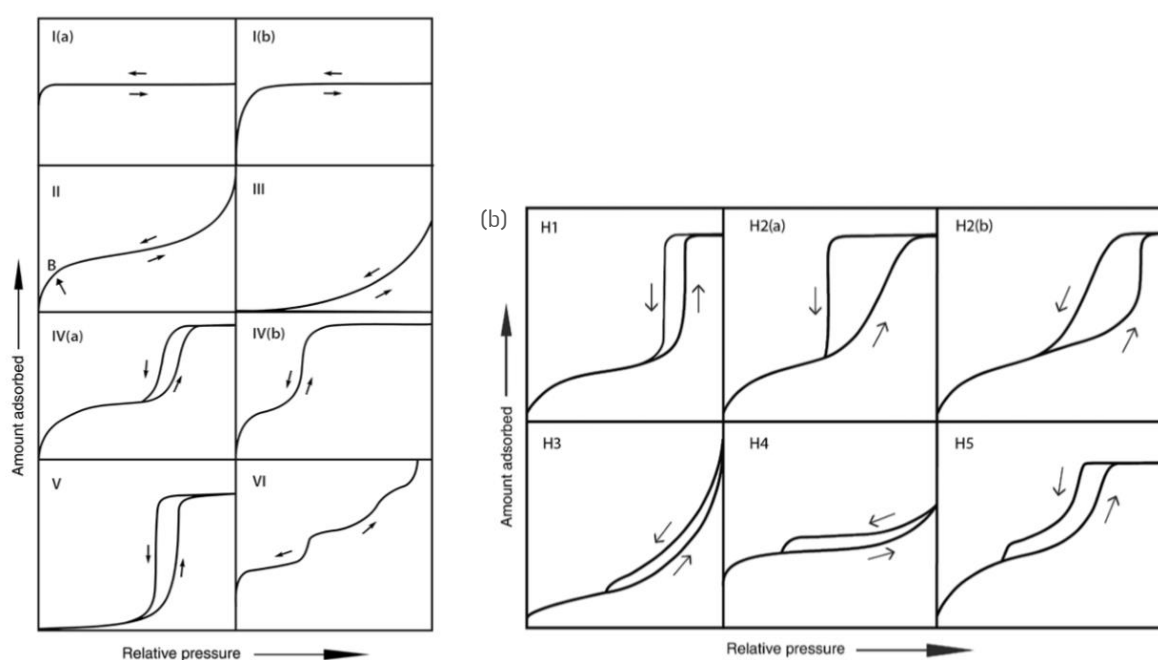


Figure II.10 : Classifications (a) des isothermes de physisorption et (b) des boucles d'hystérésis.

Lorsque les points d'adsorption et de désorption ne coïncident pas, une boucle d'hystérésis est observée et attribuée à une structure mésoporeuse (isotherme type IV(a)). Les boucles d'hystérésis sont également classées en fonction de leurs formes en six types caractéristiques (Figure II.10(b)) : (i) la boucle de type H1 se trouve dans des matériaux qui présentent une gamme étroite de mésopores uniformes, comme par exemple dans les silices à motifs (tels que MCM-41, SBA-15) ; (ii) les boucles d'hystérésis du type H2 sont données par des structures de pores plus complexes attribuée au blocage des pores ; (iii) la boucle de type H3 est donnée par des agrégats non rigides de particules semblables à des plaques (par exemple certaines argiles), mais aussi si le réseau de pores est constitué de macropores qui ne sont pas complètement remplis de condensat de pores, (iv) les boucles H4 se retrouvent souvent avec des cristaux agrégés de zéolites, des zéolites mésoporeuses et des carbones micro-mésoporeux ; (v) la boucle de type H5, inhabituelle, présente une forme distincte associée à

certaines structures de pores contenant des mésopores ouverts et partiellement bloqués. Chacun de ces six types caractéristiques est lié à des caractéristiques particulières de la structure des pores et du mécanisme d'adsorption sous-jacent.

*Procédure.* Dans ce travail, environ 70 mg d'échantillon sont au préalable dégazés sous vide (1,3 Pa, 3 h, 250 °C) pour désorber l'humidité adsorbée sur la surface et à l'intérieur du réseau poreux et, dans une moindre mesure, les carbonates formés par contact avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique. Ensuite, les isothermes sont collectés en utilisant une procédure point par point. De l'azote gazeux est introduit dans des quantités successives, afin que le système ait un temps suffisant pour atteindre la pression d'équilibre, puis chaque point de l'isotherme est déterminé en mesurant le volume d'azote adsorbé (ou désorbé). Cette procédure se fait à température constante (N<sub>2</sub> liquide -196 °C) sur une plage de pression relative (P/P<sub>0</sub>) comprise entre 0 et 1. Pour l'expression des résultats, il a été choisi de fixer l'axe y des isothermes à un maximum de 320 cm<sup>3</sup><sub>CNTD</sub>/g dans le but de faciliter la comparaison entre les échantillons.

*Types d'information.* Les données sont traitées selon l'équation d'isotherme d'adsorption Brunauer, Emmett et Teller (BET) pour des pressions relatives entre 0,05 et 0,30 :

$$\text{Équation II.4} \quad \frac{1}{\left[ V_a \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right) \right]} = \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C}$$

$P$  : pression partielle de vapeur d'adsorbat gazeux en équilibre avec la surface la température d'ébullition de l'azote à  $P_{\text{atm}}$ , en Pa

$P_0$  : pression de vapeur saturante du gaz d'adsorbat, en Pa

$V_a$  : volume de gaz adsorbé à la température et la pression standard (273,15 K,  $P_{\text{atm}}$ ), en ml

$V_m$  : volume de gaz adsorbé à STP pour produire une monocouche apparente sur la surface de l'échantillon, en ml/g

$C$  : constante sans dimension liée au rapport entre l'enthalpie d'adsorption de la première couche et l'enthalpie d'adsorption sur les couches suivantes

De cette équation,  $1/\left[ V_a \left( \frac{P_0}{P} - 1 \right) \right]$  est tracé en fonction de  $P/P_0$ . À partir du graphique linéaire résultant, la pente, qui est égale à  $(C-1)/V_m C$ , et l'ordonnée à l'origine, égale à  $1/V_m C$ , sont évaluées par analyse de la régression linéaire. À partir de ces valeurs,  $V_m$  est calculé comme  $1/(\text{pente} + \text{ordonnée à l'origine})$ , tandis que  $C$  est calculé comme  $(\text{pente}/\text{ordonnée à l'origine}) + 1$ . À partir de la valeur de  $V_m$  ainsi déterminée, la surface spécifique  $S$ , en m<sup>2</sup>/g, est calculée par l'équation :

$$\text{Équation II.5} \quad S = \frac{V_m N_A A}{V}$$

$N_A$  = Nombre d'Avogadro (6.023.10<sup>23</sup> mol<sup>-1</sup>)

$A$  = surface transversale efficace d'une molécule d'azote, en m<sup>2</sup> (0,162 nm<sup>2</sup>)

$V$  = volume molaire de N<sub>2</sub> dans les conditions normales de température et de pression (22 400 cm<sup>3</sup>/mol)



La distribution de la taille des pores est estimée à l'aide de la méthode Barrett, Joyner, Halenda (BJH). Le principe de la méthode BJH repose sur une analyse discrète de la branche de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte. À travers des intervalles de pression relative définis, il est admis qu'à chaque point de pression relative, le gaz désorbé provient, d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine gamme de taille de pore (taille d'autant plus petite que la pression est plus basse), d'autre part de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure précédemment vidés de leur gaz condensé. À partir de la loi de Kelvin, il est alors possible de calculer par récurrence l'aire de paroi et le volume de chaque catégorie de pores. La somme de ces valeurs conduit à une surface spécifique cumulée et un volume poreux cumulé.

### II.5.2 Densité apparente

*Principe.* Pour les poudres et les granulés, la masse volumique apparente ( $\rho$ ) peut être déterminée par le rapport entre la masse et le volume apparent d'après l'équation suivante :

$$\text{Équation II.6} \quad \rho = \frac{\text{masse (g)}}{\text{volume apparent (cm}^3\text{)}}$$

Pour déterminer expérimentalement la masse volumique apparente d'un échantillon, celui-ci est placé dans un récepteur de dimensions et de poids connus. Le volume pris par l'échantillon comprend des espaces de vide inter et intraparticulaires. La masse volumique apparente d'un échantillon dépend de sa méthode de synthèse et de sa composition ainsi que de la forme et de la taille des particules. La densité apparente est alors le rapport entre la masse volumique apparente du solide et celle de l'eau.

*Procédure.* La densité apparente des catalyseurs est déterminée à l'aide d'un tube en verre de 2,5 mm de diamètre interne à partir du catalyseur frais préalablement tamisé entre 125 - 200  $\mu\text{m}$ .

*Types d'information.* Pour comparer des échantillons de même composition et de même taille de particules, la densité permettra alors de mettre en évidence le matériau ayant la plus grande fraction de vide intraparticulaire. Dans le calcul de la vitesse spatiale horaire du gaz (GHSV), la densité de l'échantillon permettra de calculer le volume du lit catalytique.

### II.5.3 Diffraction des rayons X (DRX)

*Principe.* La méthode consiste à bombarder l'échantillon par un faisceau de rayons X, pour en collecter l'intensité des rayons diffractés. La Figure II.11 est un schéma général 2D pour expliquer ce phénomène. Dans ce schéma, si une seule ligne d'atomes équidistants est considérée, d'après la relation de Bragg, l'angle entre les rayons incidents et l'échantillon est identique à l'angle entre les

rayons réfléchis et l'échantillon. Si une deuxième ligne d'atomes est considérée, elle diffractera également le faisceau incident et les interactions constructives (interférences) entraîneront des maxima d'intensité des raies de diffraction. L'intensité est détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau ; la courbe obtenue s'appelle le diffractogramme. Sur cette trame, chaque famille de plans réticulaires, identifiés par les indices de Miller  $hkl$ , donnera une raie de diffraction caractéristique. La relation de Bragg est appliquée pour convertir les angles observés ( $\theta$ ) en distance interréticulaire ( $d_{hkl}$ ), distance entre deux plans  $hkl$  :

$$\text{Équation II.7} \quad 2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

avec  $d_{hkl}$  : distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques  $hkl$

$\theta$  : demi-angle de diffraction pour la réflexion  $hkl$

$n$  : ordre entier de réflexion (égal à 1 dans ce cas)

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X incidents

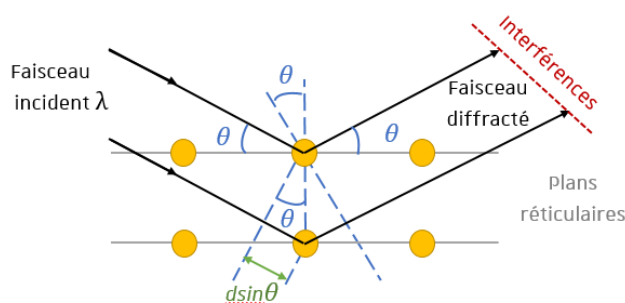


Figure II.11 : Principe de la diffraction des rayons X.

La composition et la structure cristalline du solide peuvent être déterminées en comparant le diffractogramme obtenu, par les positions des raies et leurs intensités relatives, avec un diffractogramme répertorié dans une base de données. Dans ce travail, les différentes phases cristallines identifiées à partir des fiches de la base de données ICDD (International Center for Diffraction Data, ex-JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)) sont listées dans le Tableau II.4.

*Procédure.* Les échantillons sont broyés puis déposés sur une lame de verre. L'échantillon est immobilisé sur le support avec une solution d'éthanol évaporée avant l'analyse. L'appareil utilisé est un Bruker D8 Advance équipé d'une source au cuivre et d'un détecteur LynxEye muni d'un filtre de nickel ne laissant passer les rayonnements  $K\alpha$  du cuivre. L'étude a été réalisée sur une gamme de  $2\theta$  allant de  $10,0^\circ$  à  $100,0^\circ$ , avec un pas de  $0,059^\circ$  et un temps d'acquisition de 2 s par pas.

Phase identifiée	Numéro de la fiche JCPDS	Angle 2θ des raies de diffractions principales (leur plan associé)	Structure
<b>NiO</b>	47-1049	37,2 ° (111), 43,3 ° ( <b>200</b> ), 62,9 ° (220), 75,4 ° (311)	Cubique face centrée (Fm3m)
<b>Ni<sup>0</sup></b>	4-850	44,5 ° ( <b>111</b> ), 51,9 ° (200), 76,4 ° (220), 93,3 ° (311)	Cubique face centrée (Fm3m)
<b>CeO<sub>2</sub></b>	43-1002	28,8 ° (111), 33,2 ° (200), 47,5 ° ( <b>220</b> ), 56,4 ° (311)	Cubique face centrée (Fm3m)
<b>Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub></b>	38-1436	29,6 ° (101), 34,2 ° (110), 49,3 ° ( <b>112</b> ), 58,6 ° (211)	Tétragonale (P4 <sub>2/nmc</sub> )
<b>Ce<sub>0,16</sub>Zr<sub>0,84</sub>O<sub>2</sub></b>	38-1437	29,8 ° (101), 34,6 ° (110), 49,8 ° ( <b>112</b> ), 59,2 ° (211)	Tétragonale (P4 <sub>2/nmc</sub> )

En (**gras**) : plan de diffraction utilisé pour les calculs.

Tableau II.4 : Identification et caractéristiques des phases principales.

*Types d'information.* Un diffractogramme de rayons X typique de la cérine est représenté dans la Figure II.12(a). Quatre raies de diffraction principales peuvent être associées aux plans (111), (200), (220) et (311) de la cérine. Le plan (220), qui est le mieux défini par rapport à l'intensité et à la séparation des raies, servira au calcul du paramètre de maille  $a$  défini par les indices  $h, k, l$  correspondant au plan réticulaire :

$$\text{Équation II.8} \quad a_{\text{cubique à face centrée}} = d_{hkl} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Le diamètre moyen des particules cristallines  $D$  peut être estimé en fonction de l'élargissement à mi-hauteur des raies de diffraction, en utilisant la formule de Debye-Scherrer :

$$\text{Équation II.9} \quad D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

avec  $k$  : facteur adimensionnel utilisé pour les particules sphériques = 0,9

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident de RX, ici 1,54 Å

$\beta$  : élargissement à mi-hauteur de la raie de diffraction (radian)

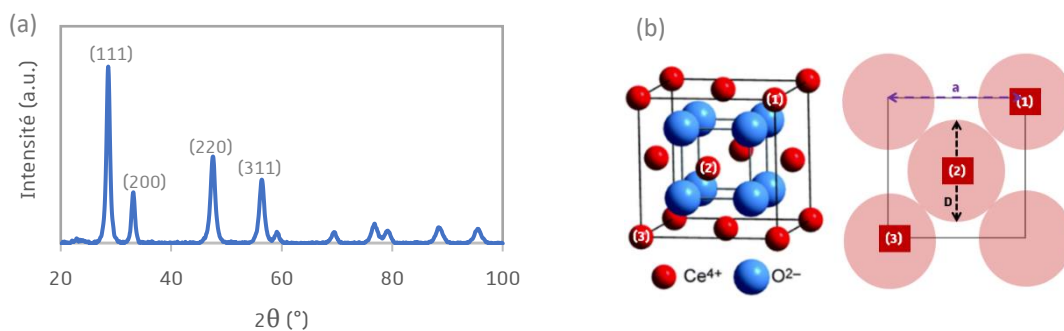
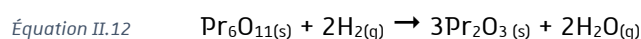
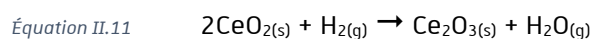
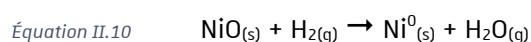


Figure II.12 : (a) Diffractogramme RX de la cérine CeO<sub>2</sub> et (b) représentation d'une face de la maille.

### II.5.4 Réduction en température programmée (TPR)

*Principe.* La réduction en température programmée (TPR) permet d'étudier de manière quantitative la réductibilité des différentes espèces oxydées présentes dans le matériau. Cette analyse permet également de définir les températures de réduction des espèces oxydées. Un flux d'hydrogène dilué gazeux constant est passé à travers l'échantillon placé dans un réacteur à quartz. L'échantillon est chauffé sur la base d'une rampe de température prédéterminée. La quantification est basée sur une différence de conductivité provenant d'une quantité d'hydrogène consommée, mesurée par un détecteur de conductivité thermique (TCD), en fonction de la température. Durant la réaction, de l'eau est générée (et est piégée en amont du TCD par un piège froid à  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) par les différentes réactions de réduction pouvant intervenir dans ce travail :



Pour éviter la création de forts gradients de concentration de  $\text{H}_2$  à travers le lit de catalyseur, la réduction doit être effectuée dans des conditions différentielles.<sup>162</sup> Cependant, la différence de concentrations de  $\text{H}_2$  entre l'entrée et la sortie du réacteur doit être détectable avec une précision suffisante par le TCD. Pour répondre à ces exigences, plusieurs paramètres critiques doivent être optimisés. Les paramètres qui déterminent la forme des pics de consommation de  $\text{H}_2$  sont la rampe de température  $\beta$  ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ), la quantité d'hydrogène consommable  $n_0$  ( $\mu\text{mol}$ ), le débit du mélange gazeux réducteur  $Q$  (Nml/min CNTP) et la concentration  $c_0$  ( $\mu\text{mol}/\text{ml}$ ) de  $\text{H}_2$  dans le gaz vecteur. Monti et Baiker<sup>163</sup> ont défini un paramètre caractéristique  $K$  qui relie ces paramètres et facilite la sélection des valeurs appropriées des différents paramètres. Pour des rampes de température expérimentales entre 6 et 18  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , ce nombre de caractéristique est donné par :

$$\text{Équation II.13} \quad K = \frac{n_0}{Qc_0}$$

où  $K$  doit prendre des valeurs comprises entre 0,92 min et 2,33 min, pour des rampes de température  $\beta$  comprises entre 6  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  et 18  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , afin d'obtenir des profils de réduction optimaux. Pour les valeurs de  $K$  en dessous de 0,92 min la sensibilité devient trop faible, et pour une valeur de  $K$  supérieure à 2,33 min la quantité de  $\text{H}_2$  consommée est trop importante. Dans ce travail, les paramètres seront fixés à :

$$\beta = 10,0\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$$

$$Q = 50,0\text{ Nml}/\text{min}$$

$$c_0 \text{ pour } 10,0\% \text{ de } \text{H}_2 \text{ dans l'argon} = 4,17\text{ } \mu\text{mol}/\text{Nml}$$

<sup>162</sup> Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp, J. (Eds.) *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2nd Edition (Second, Completely Revised and Enlarged). 2008. Weinheim : Wiley-VCH.

<sup>163</sup> Monti D.A.M., Baiker A. *Journal of Catalysis*. 1983, 83(2), 323-335.

$n_0$  pour 150 mg de support CZP de composition 40 CeO<sub>2</sub>-55 ZrO<sub>2</sub>-5 Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> %<sub>massique</sub> = 193 μmol

$n_0$  pour 100 mg de catalyseur N/CZP de composition 10%<sub>massique</sub> Ni<sup>0</sup>/CZP = 287 μmol

Avec ces paramètres,  $K_{CZP}=0,93$  min et  $K_{Ni/CZP}=1,38$  min et le critère de Monti et Baiker est donc respecté. Malet et Caballero<sup>164</sup> ont inclus la rampe de température en proposant le nombre caractéristique  $P$ , donné par :

$$\text{Équation II.14} \quad P = \frac{\beta n_0}{Q C_0}$$

où  $P$  doit être inférieur à 20 °C pour présenter un profil de réduction optimal. Dans ce travail, en fonction des valeurs des paramètres cités ci-dessus,  $P_{CZP}=9$  °C et  $P_{Ni/CZP}=14$  °C et le critère de Malet et Caballero est donc respecté.

*Procédure.* Les mesures sont effectuées avec un appareil Micromeritics Autochem II. Environ 100 mg d'échantillon de support ou 150 mg d'échantillon de catalyseur sont supportés sur un lit de laine de quartz dans un réacteur en quartz en U. Sous un mélange H<sub>2</sub>/Ar=10/90 molaire (50 Nml/min) à pression atmosphérique, l'échantillon est chauffé de la température ambiante jusqu'à 900 °C avec une rampe de température de 15 °C/min puis est maintenu à 900 °C pendant 30 min. Dans le but de faciliter la comparaison des échantillons, les profils TPR seront normalisés à la masse de l'échantillon.

*Types d'information.* En général, un signal TCD typique (Figure II.13) montre différents pics de réduction dont les températures donnent une idée de la réductibilité du nickel supporté, qui dépend de la nature de l'espèce et du degré d'interaction des particules avec le support. Une forte interaction métal-support induit une température de réduction plus élevée. La quantité totale d'hydrogène consommée est mesurée en intégrant la zone du signal et le calcul de la réductibilité de la cérine est alors basé sur trois hypothèses : (i) le matériau contient la teneur en nickel visée (10%<sub>massique</sub> Ni<sup>0</sup>) et tout le NiO est réduit en Ni<sup>0</sup>, (ii) le praséodyme est présent sous la forme Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> incluant 1/3 de Pr<sup>3+</sup> non réductible et 2/3 de Pr<sup>4+</sup> réductible en Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, et tout le Pr<sup>4+</sup> réductible est réduit, et (iii) la quantité d'hydrogène restante est alors attribuée à la réduction de la cérine présente sous forme réductible Ce<sup>4+</sup> uniquement.

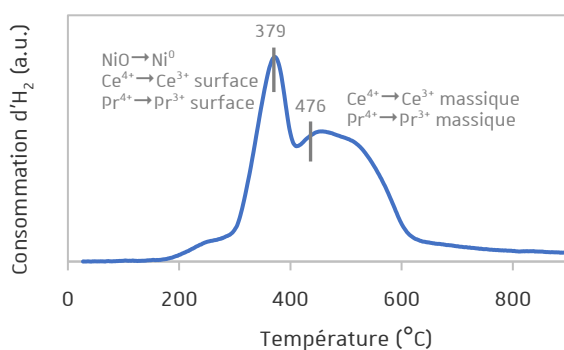


Figure II.13 : Profil TPR typique, réalisé sur un catalyseur Ni/CZP synthétisé.

<sup>164</sup> Malet P., Caballero A. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry Condensed Phases*. 1988, 84(7), 2369-2375.

### II.5.5 Chimisorption et désorption d'H<sub>2</sub> en température programmée (TPD-H<sub>2</sub>)

*Principe.* Afin de comprendre l'activité, il est important de caractériser la surface métallique exposée à une atmosphère réductrice, suivant des conditions de réaction identiques au prétraitement réducteur. Typiquement, après prétraitement réducteur, le catalyseur est saturé par une molécule sonde réductrice, telle que l'hydrogène, suivant des conditions définies d'adsorption sur le métal. Cette saturation peut être effectuée soit par un flux continu d'hydrogène, soit par injection dans un gaz vecteur de pulses d'hydrogène de quantité connue. La méthode de chimisorption de H<sub>2</sub> via l'intégration des aires des pulses suivi par un TCD permettra de calculer une quantité d'hydrogène chimisorbé sur le nickel et donc une surface de Ni<sup>0</sup>. Après saturation de la surface, l'excès de H<sub>2</sub> est évacué du réacteur puis l'échantillon est chauffé sous flux inerte avec une rampe de température constante. La concentration d'hydrogène en sortie est analysée en continue par un TCD et son intégration permet le calcul de la surface de Ni<sup>0</sup> dans ces conditions de prétraitement réducteur.

Le débit de gaz inerte, la granulométrie du catalyseur, la taille des pores du catalyseur et la hauteur du lit catalytique affectent les profils TPD.<sup>162</sup> Durant la TPD, il est important que les gradients de concentration dans le réacteur et les effets de réadsorption durant la désorption soient minimisés. Demmin et Gorte<sup>165</sup> ont développé des termes adimensionnels permettant de déterminer quand des complications importantes sont observées dues à la réadsorption, aux gradients de concentration dans les particules et le long du lit de catalyseur, et aux temps de latence dus à la diffusion dans le réacteur et dans les particules. Ils ont démontré que les gradients de concentration le long du lit seront difficiles à éliminer sans utiliser des débits suffisamment élevés causant des gradients dans les particules. Demmin et Gorte<sup>165</sup> ont proposé le groupe suivant, qui est le rapport du temps de séjour moyen du gaz vecteur :

$$\text{Équation II.15} \quad \frac{\varepsilon_B V \beta}{Q(T_f - T_0)}$$

Pour que ce groupe soit négligeable, afin de minimiser les temps de latence par convection, il faut que sa valeur soit inférieure à 0,01. Dans ce travail, les paramètres TPD-H<sub>2</sub> seront fixés à :

$\beta$ , rampe de température = 15,0 °C/min

$Q$ , débit de gaz vecteur = 50,0 Nml/min

$T_0$ , température initiale = 50 °C

$T_f$ , température finale = 900 °C

$V$ , volume moyen du lit = 0,077 ml (calcul décrit ci-dessous)

$\varepsilon_B$ , porosité moyenne du lit = 0,805 (calcul décrit ci-dessous)

L'analyse TPD est réalisée avec environ 100 mg de catalyseur. Avec une masse volumique apparente moyenne des catalyseurs de 1,3 g/ml, le volume moyen  $V$  du lit de poudre est de 0,077 ml. Pour le calcul de la porosité du lit  $\varepsilon_B$ , les données cristallographie du matériau sont nécessaires. La masse

<sup>165</sup> Demmin R.A., Gorte R.J. *Journal of Catalysis*. 1984, 90(1), 32-39.

molaire du support CZP de composition  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  donnée par la fiche JCPDS n°38-1436 est de 147,67 g/mol La masse d'un motif  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  est égale à :

$$m_{\text{motif CZP}} = \frac{M}{Na} = \frac{147,67 \text{ g. mol}^{-1}}{6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 2,45 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

Une maille de  $Ce_{0,5}Zr_{0,5}O_2$  est composée de  $Z=2$  motifs, donc la masse de la maille est égale à :

$$m_{\text{maille CZP}} = Z \times m_{\text{motif CZP}} = 4,91 \cdot 10^{-22} \text{ g}$$

Le volume de la maille est donné et vaut  $6,933 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$ . La masse volumique de la maille CZP est :

$$\rho_{\text{maille CZP}} = \frac{m_{\text{maille CZP}}}{V_{\text{maille CZP}}} = \frac{4,91 \cdot 10^{-22} \text{ g}}{6,93 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3} = 7,08 \text{ g. cm}^{-3}$$

Sur le même principe, masse d'un motif de nickel réduit  $Ni^0$  (58,70 g/mol) est de  $9,75 \cdot 10^{-23} \text{ g}$ . Avec  $Z=4$  motifs dans une maille de  $Ni^0$  et un volume de maille de  $4,376 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3$  (donnés par la fiche JCPDS n°4-850), la masse volumique de  $Ni^0$  est de  $8,91 \text{ g/cm}^3$ . Pour 100 mg de catalyseur composé de 10%<sub>massique</sub> de  $Ni^0$  et 90%<sub>massique</sub> de support CZP, le volume occupé par le matériau est donc de :

$$V_{N/CZP \text{ bulk}} = \frac{0,100 \text{ g} \times \frac{10}{100}}{8,91 \text{ g. cm}^{-3}} + \frac{0,100 \text{ g} \times \frac{90}{100}}{7,08 \text{ g. cm}^{-3}} = 1,38 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^3$$

Sachant que le volume moyen  $V$  du lit de poudre est de  $0,077 \text{ cm}^3$ , ce volume est donc effectivement occupé par le matériau à hauteur de 18% et est occupé par des espaces vides à hauteur de 82%. La porosité du lit  $\varepsilon_B$  est donc égale à 0,82. Le terme de Demmin et Gorte<sup>165</sup> est alors égal à :

$$\frac{\varepsilon_B V \beta}{Q(T_f - T_0)} = \frac{0,82 \times 0,077 \text{ ml} \times 15 \text{ }^\circ\text{C. min}^{-1}}{50 \text{ ml. min}^{-1} \times (900 - 50) \text{ }^\circ\text{C}} = 2,23 \cdot 10^{-5}$$

Il est ainsi démontré que les temps de latence par convection sont minimisés dans les conditions expérimentales de TPD choisies dans ce travail.

*Procédure.* La température de pré-réduction choisie est identique à celle utilisée lors du test catalytique. Le matériau est pré-réduit à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ ) pendant 1 h sous flux 10%  $H_2/Ar$  puis 90 min supplémentaires sous  $Ar$  pour désorber l'hydrogène qui pourrait être chimisorbé sur le nickel. La température est ramenée à  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  puis des pulses de  $H_2$  sont envoyés sur le catalyseur. Le système est purgé 30 min sous  $Ar$  et la TPD est réalisée sous  $Ar$  jusqu'à  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  avec une rampe de  $15 \text{ }^\circ\text{C/min}$ .

*Types d'information.* La chimisorption d'hydrogène (Figure II.14(a)) ou la désorption thermo-programmée d'hydrogène (Figure II.14(b)) permettent d'estimer la surface de nickel métallique présente sur la surface du catalyseur. Par rapport à la chimisorption, en plus de permettre le calcul de la surface de  $Ni^0$ , le profil de désorption en fonction de la température renseigne sur les positions des pics de désorption étant liés à différentes enthalpies d'adsorption, c'est-à-dire différentes forces de liaisons à la surface et donc différents environnements de nickel. Pour faciliter la lecture entre les différents profils TPD- $H_2$ , la ligne de base est soustraite.

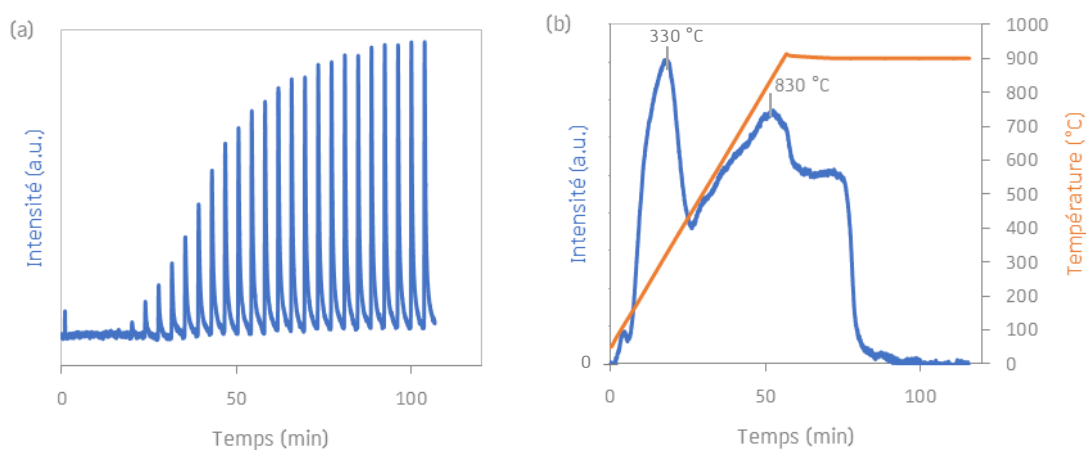


Figure II.14 : (a) Adsorption de H<sub>2</sub> après 30 pulses suivi (b) du profil TPD-H<sub>2</sub>, réalisés sur un catalyseur Ni/CZP synthétisé.

### II.5.6 Chimisorption et désorption de CO<sub>2</sub> en température programmée (TPD-CO<sub>2</sub>)

*Principe.* Afin d'obtenir des informations sur la force et le nombre de sites basiques présents à la surface des catalyseurs, des expériences de désorption en température programmée (TPD) ont été réalisées en utilisant du CO<sub>2</sub> comme gaz sonde. Le dioxyde de carbone est une molécule sonde acide particulièrement utile pour titrer les sites basiques, en particulier les anions oxygène basiques et les espèces hydroxyle en surface.<sup>162</sup> Typiquement, après prétraitement, qui peut être réducteur ou non, le catalyseur est saturé par la molécule sonde de CO<sub>2</sub>, dans des conditions identiques à celles utilisée pour la TPD-H<sub>2</sub> avec 5%<sub>vol</sub>CO<sub>2</sub> à la place de 10%<sub>vol</sub>H<sub>2</sub>. Après saturation de la surface, l'excès de CO<sub>2</sub> est évacué du réacteur puis l'échantillon est chauffé à haute température sous flux de H<sub>2</sub> avec une rampe de température linéaire (Figure II.15(a)). La concentration de CO<sub>2</sub> en sortie est analysée en continue par un spectromètre de masse et l'intégration la zone du signal permet de calculer le nombre de sites basiques présents.

*Procédure.* Les mesures ont été effectuées sur un montage réalisé au laboratoire couplé à un spectromètre de masse (Pfeiffer Vacuum). Le catalyseur est prétraité sous H<sub>2</sub> à 400 °C (conditions identiques à la préactivation) pendant 1 h. La température est ramenée à 50 °C puis l'adsorption 5%CO<sub>2</sub>/He (50 ml/min) est réalisée jusqu'à saturation (~ 1 h). Le lit est ensuite purgé pendant 30 min à 50 °C sous He (15 ml/min) puis la température est montée à 900 °C avec une rampe de température de 20 °C/min.

*Types d'information.* Le profil TPD-CO<sub>2</sub> Figure II.15(b) met en évidence différents sites basiques, en accord avec différentes températures de désorption. La force des sites basiques, c'est-à-dire faible, intermédiaire, forte et très forte, est estimée à partir des profils de désorption de CO<sub>2</sub>,



pour les plages de températures respectives de 50-250, 250-400, 400-650 et >650 ° C.<sup>166</sup> Le CO<sub>2</sub> adsorbé sur des sites de faible basicité est désorbé à basse température, tandis que celui adsorbé sur les sites de plus forte basicité est désorbé à une température plus élevée.<sup>92</sup>

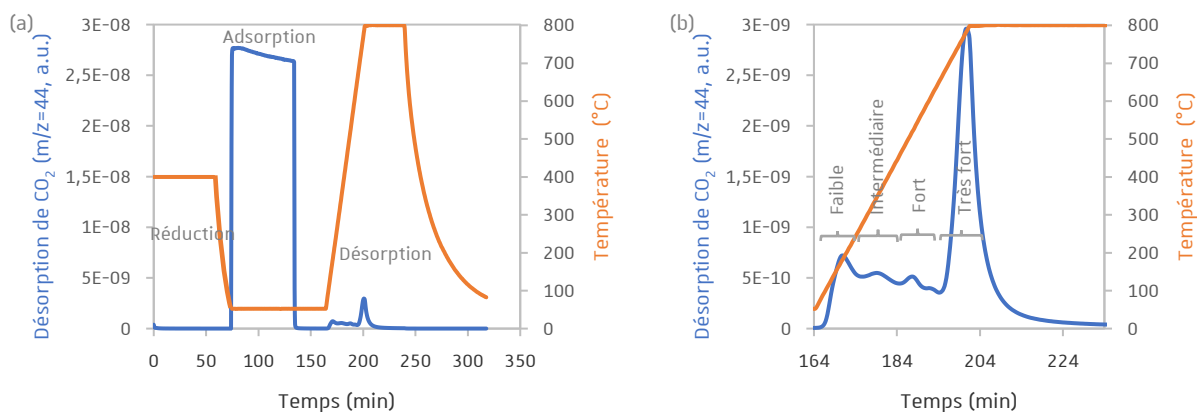


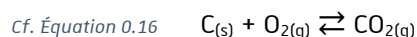
Figure II.15 : (a) Profil de la procédure totale de TPD-CO<sub>2</sub> et (b) profil TPD-CO<sub>2</sub>, réalisé sur un support CZP synthétisé.

### II.5.7 Oxydation en température programmée (TPO)

*Principe.* Un des facteurs de désactivation classique en catalyse hétérogène est le dépôt de carbone à la surface des catalyseurs. Couplée à un spectromètre de masse, l'analyse par oxydation à température programmée (TPO) permet de quantifier le carbone déposé sur les matériaux après tests catalytiques.

*Procédure.* Les mesures ont été effectuées sur un montage réalisé au laboratoire couplé à un spectromètre de masse (modèle HiCUBE de Pfeiffer Vacuum). L'échantillon est purgé sous He (50 Nml/min) à 900 °C (2 °C/min) durant 1h, pour désorber les carbonates. Après refroidissement à 50 °C, la TPO est réalisée sous 1%<sub>vol</sub>O<sub>2</sub>/He (15 Nml/min) jusqu'à 900 °C avec une rampe de température de 20 °C/min.

*Types d'information.* Sous flux d'oxygène, la réaction majeure prenant place à haute température (~600 °C) est due à l'oxydation du carbone en dioxyde de carbone :



Le profil TPO (Figure II.16) présente le signal de CO<sub>2</sub> m/z=44 en fonction de la température. L'intégration de la zone sous le signal permet de quantifier le carbone en surface.

<sup>166</sup> Naeem M.A., Al-Fatesh A.S., Khan W.U., Abasaeed A.E., Fakeeha A.H. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 2013, 4(5), 315-320.

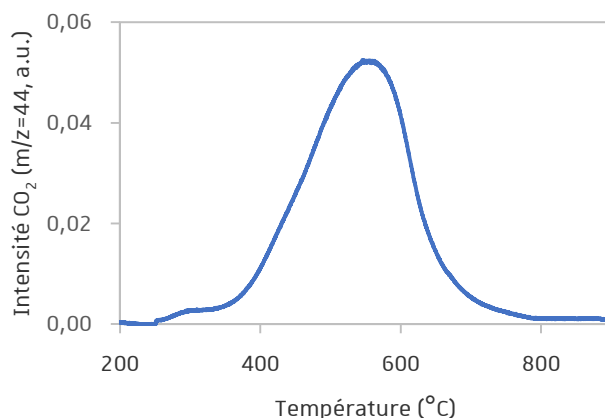


Figure II.16 : Profil TPO typique, réalisé sur un catalyseur Ni/CZP après test catalytique.

## II.5.8 Microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse EDX

*Principe.* La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy) est une technique haute résolution capable de produire des images de la surface d'un échantillon en utilisant le principe des interactions électrons-matière (Figure II.17). Le principe consiste à balayer, par un faisceau d'électrons, la surface d'un échantillon. Les interactions entre les électrons incidents (primaires) et la matière génèrent différents signaux. La détection des électrons secondaires, émergents à la surface sous l'impact du faisceau incident, permet de construire des images en trois dimensions, alors que les photons X sont utilisés pour la microanalyse chimique.

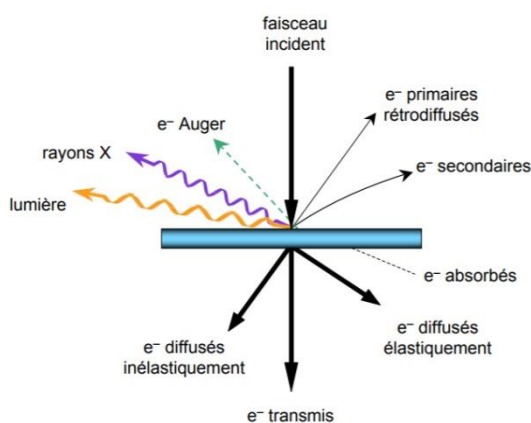


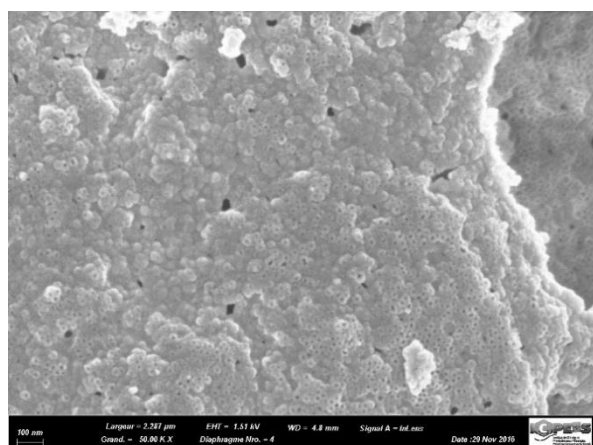
Figure II.17 : Schéma du principe des interactions électrons-matière sur un échantillon mince.

(Source : cours Interaction Electron -Matière – UPMC IMPMC).

*Procédure.* L'échantillon, faiblement conducteur, est recouvert au préalable d'une fine couche de carbone afin d'éviter l'accumulation des électrons en surfaces qui provoque une surbrillance. En début de thèse le microscope utilisé correspond au modèle JEOL FEG 6700F et en fin de thèse le modèle ZEISS GeminiSEM 500 est utilisé.

*Type d'information.* L'image obtenue après traitement du signal provenant des électrons secondaires permet de topographier la surface de l'échantillon (Figure II.18(a)). Le spectre de raies X correspond au signal de l'intensité relative en fonction de l'énergie de liaison (Figure II.18(b)). L'énergie d'une raie donnée (par exemple  $K\alpha$ ) augmente avec le numéro atomique, car l'énergie de liaison des niveaux de cœur est de plus en plus élevée. Chaque émission correspond à une transition électronique pour un élément donné et les raies caractéristiques permettent alors d'identifier les éléments présents à la surface de l'échantillon.

(a)



(b)

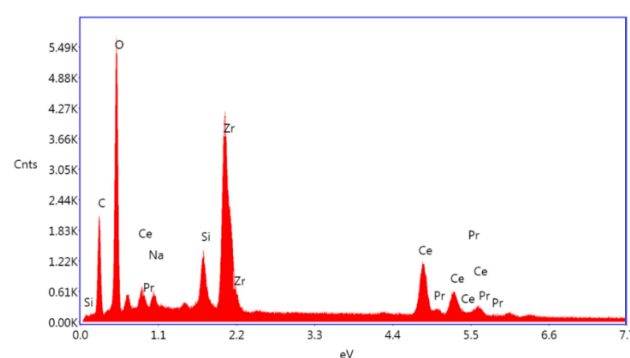


Figure II.18 : (a) Image MEB et (b) analyse EDX, réalisées sur un support CZP synthétisé.

## II.5.9 Spectroscopie des photoélectrons X (XPS)

*Principe.* Le principe de la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) est basé sur la mesure de l'énergie cinétique des électrons émis par un solide sous l'influence d'un faisceau de photons X. Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à  $h\nu$  peut être éjecté, devenant un photoélectron. Son énergie cinétique est la différence entre  $h\nu$  et l'énergie de la liaison initiale, et est caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments présents dans le matériau.

*Procédure.* Les mesures de spectroscopie de photoélectrons aux rayons X ont été effectuées *via* un spectromètre à vide ultra-haut (UHV) équipé d'un analyseur d'électrons hémisphériques VSW Class WA. Une source de rayons X à double anode d'aluminium Al  $K\alpha$  X-Ray (1486,6 eV) a été utilisée. Les spectres généraux et de haute résolution ont été enregistrés en mode énergie constante, respectivement 44 et 22 eV. Les valeurs des énergies de liaison (BE) sont présentées corrigées en fonction du pic du carbone C 1s à 285 eV (carbone de contamination). Les zones des pics de XPS ont été déterminées après soustraction du fond de Shirley. Les rapports atomiques de surface sont déterminés après correction en utilisant les facteurs de sensibilité atomique appropriés.

*Types d'information.* L'analyse XPS permet de : (i) faire une analyse élémentaire qualitative de la surface d'un matériau sur une profondeur variant de 1 nm à 10 nm, (ii) obtenir des informations sur les états d'oxydation des éléments et (iii) réaliser une analyse quantitative des proportions atomiques de surface des éléments détectés.

### II.5.10 Spectroscopie Raman

*Principe.* Dans la spectroscopie Raman, l'échantillon est soumis à un rayon laser monochromatique qui interagit avec les molécules et qui provoque la dispersion de la lumière. La spectroscopie Raman correspond à la diffusion inélastique de la lumière par les molécules, c'est à dire à la diffusion impliquant l'échange d'énergie lumière-matière. La majorité de la lumière diffusée est de même fréquence que la source d'excitation, c'est la diffusion de Rayleigh ou la diffusion élastique. Une très petite quantité de lumière diffusée (environ 1% de l'intensité lumineuse incidente) est décalée en énergie par des transitions vibrationnelles moléculaires, c'est ce que l'on appelle des photons Raman. Chaque bande dans le spectre Raman correspond directement à une fréquence vibratoire spécifique d'une liaison dans la molécule. Cette technique consiste en une analyse localisée à la surface de l'échantillon, avec une profondeur très limitée.

*Procédure.* Dans cette étude l'analyse Raman est conduite sur un microscope optique (Horiba Jobin Yvon, modèle LabRam ARAMIS) utilisant une ligne laser à 532 nm comme source d'excitation. Les spectres ont été réalisés avec un réseau de 1 800 trait/mm. Le laser est focalisé sur l'échantillon en utilisant un objectif X50 à longue distance de travail. Les spectres sont enregistrés dans la gamme de 1 à 900  $\text{cm}^{-1}$ . Chaque analyse est le résultat de 2 acquisitions de 40 s.

*Types d'information.* Un spectre Raman d'un catalyseur de composition  $\text{Ce}_{1,31}\text{Zr}_{2,52}\text{Pr}_{0,167}\text{O}_{7,98}$  imprégné de nickel est présenté dans la Figure II.19. En général, six modes Raman actifs de symétrie  $A_{1g} + 3E_g + 2B_{1g}$  sont observés pour  $\text{ZrO}_2$  (groupe spatial  $P4_{2/nmc}$ ), tandis que pour la structure de fluorite cubique (groupe spatial  $Fm3m$ ), seul un mode  $F_{2g}$  centré autour de 490  $\text{cm}^{-1}$  est observé. Pour la cérine  $\text{CeO}_2$  pure, qui a également une structure fluorite, le mode  $F_{2g}$  est observé à 465  $\text{cm}^{-1}$ .<sup>167</sup> Il a été montré par McBride *et al.*<sup>168</sup> que le dopage croissant de la cérine par un élément trivalent tel que le praséodyme déplace le mode Raman à 465  $\text{cm}^{-1}$  vers les plus faibles fréquences et une nouvelle raie large apparaît dans le spectre à ~423  $\text{cm}^{-1}$ , comme observé dans la Figure II.20. Ces changements dans le spectre Raman sont attribués aux sites O vacants (lacunes d'oxygène), qui sont introduits dans le réseau chaque fois qu'un élément de terre rare trivalent est substitué à  $\text{Ce}^{4+}$ .

<sup>167</sup> Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R., Kašpar J., Sergo V., Gubitosa G., Ferrero A. et Graziani M. *Journal of Catalysis*. 1996, 164(1), 173-183.

<sup>168</sup> McBride J.R., Hass K.C., Poindexter B.D., Weber W.H. *Journal of Applied Physics*. 1994, 76(4), 2435-2441.

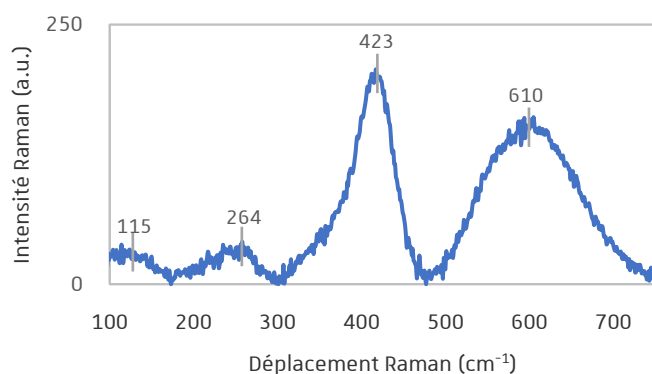


Figure II.19 : Spectre Raman typique, réalisé sur un catalyseur Ni/CZP synthétisé.

## Références

92. Razzaq R., Zhu H., Jiang L., Muhammad U., Li C., Zhang S. Catalytic Methanation of CO and CO<sub>2</sub> in Coke Oven Gas over Ni-Co/ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013, 52(6), 2247-2256.
110. Voskanyan A.A., Chan K.Y., Li V. Colloidal solution combustion synthesis: toward mass production of a crystalline uniform mesoporous CeO<sub>2</sub> catalyst with tunable porosity. *Chemistry of Materials*. 2016, 28(8), 2768-2775.
159. Gouri A. Thèse : Simulation d'un train de traitement de gaz à l'aide des outils HYSYS et PRO II. Ecole nationale supérieure polytechnique d'Alger, Algérie, 2009.
160. Gao J, Wang Y, Ping Y, Hu D, Xu G, Gu F, Su F. A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of SNG. *RSC Advances*. 2012, 2(6), 2358-2368.
161. Thommes M, Kaneko K, Neimark AV, Olivier JP, Rodriguez-Reinoso F, Rouquerol J, Sing KSW. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*. 2015, 87(9-10), 1051-1069.
162. Ertl G., Knözinger H., Schüth F., Weitkamp, J. (Eds.). *Handbook of Heterogeneous Catalysis*. 2nd Edition (Second, Completely Revised and Enlarged). 2008. Weinheim : Wiley-VCH.
163. Monti DAM, Baiker A. Temperature-programmed reduction. Parametric sensitivity and estimation of kinetic parameters. *Journal of Catalysis*. 1983, 83(2), 323-335.
164. Malet P, Caballero A. The selection of experimental conditions in temperature-programmed reduction experiments. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry Condensed Phases*. 1988, 84(7), 2369-2375.
165. Demmin RA, Gorte RJ. Design parameters for temperature-programmed desorption from a packed bed. *Journal of Catalysis*. 1984, 90(1), 32-39.
166. Naeem M.A., Al-Fatesh A.S., Khan W.U., Abasaheed A.E., Fakeeha A.H. Syngas production from dry reforming of methane over nano Ni polyol catalysts. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*. 2013, 4(5), 315-320.
167. Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R., Kašpar J., Sergio V., Gubitosa G., Ferrero A. et Graziani M. Modification of the redox behaviour of CeO<sub>2</sub> induced by structural doping with ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*. 1996, 164(1), 173-183.
168. McBride J.R., Hass K.C., Poindexter B.D., Weber W.H. Raman and X-ray studies of Ce<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub>, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. *Journal of Applied Physics*. 1994, 76(4), 2435-2441.



# CHAPITRE III

## CHOIX DU MODE DE SYNTHÈSE ET OPTIMISATION



### III.1 Introduction

Le support catalytique synthétisé dans ce travail est l'oxyde ternaire  $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,63}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_{1,99}$  (CZP). Le support catalytique permet d'améliorer la stabilité thermique du catalyseur qui dépend de sa nature et de l'interaction entre la phase métallique et le support. Les fortes interactions métal-support peuvent jouer un rôle important en stabilisant les particules métalliques contre les processus de frittage, notamment pour les réactions fortement exothermiques, et en améliorant leur résistance au dépôt de carbone, en particulier à des températures de réaction faibles.<sup>169</sup> L'amélioration de la dispersion de la phase métallique, affectée par la nature et la structure du support, augmente généralement l'activité catalytique.

Dans ce travail, la phase métallique (10% en masse de  $\text{Ni}^0$ ) a été imprégnée sur des supports CZP synthétisés par différentes voies. Il est important de vérifier que l'étape d'imprégnation de Ni sur le support est bien répétable afin de comparer l'impact des différents supports sur l'activité catalytique. Un travail de répétabilité de l'imprégnation est présenté en annexe I. Un support CZP a été séparé en quatre lots identiques qui ont été chacun imprégnés avec 10% en masse de  $\text{Ni}^0$ . Pour les quatre catalyseurs ainsi préparés, les caractérisations physico-chimiques et les activités catalytiques ont montré des résultats similaires. Ce travail a permis de conclure que la procédure d'imprégnation est répétable. Ainsi les différences de caractérisation et de comportement catalytique qui pourront être observées au cours du travail sur la synthèse des supports seront directement imputables à des effets induits par le support.

L'analyse bibliographique (I.4) a clairement mis en évidence l'importance du choix du support catalytique et de sa méthode de synthèse sur la réaction d'hydrogénation des oxydes de carbones. Dans un premier temps, ce chapitre présente une comparaison de trois méthodes de synthèse, pseudo sol-gel, coprécipitation et combustion colloïdale. Les résultats des caractérisations et des tests catalytiques seront discutés.

Ces méthodes de synthèse ont été choisies car elles permettent d'obtenir des matériaux aux propriétés texturales différentes. Les réactions catalytiques étant liées à des phénomènes de surface, il est nécessaire d'avoir un catalyseur doté d'un grand nombre de sites catalytiques par unité de surface et des sites facilement accessibles aux réactifs pour obtenir un maximum de conversion. Dans le mécanisme de méthanation de  $\text{CO}_2$  établi par Aldana *et al.*<sup>56</sup> sur un catalyseur Ni/CZP, les auteurs ont montré l'importance des sites catalytiques à l'interface métal-support pour favoriser l'hydrogénation du  $\text{CO}_2$  adsorbé par l'hydrogène adsorbé sur les sites de nickel proches du support et donc en périphérie de particules métalliques. Frey *et al.*<sup>170</sup> ont étudié l'influence des propriétés texturales du support (surface spécifique et taille des pores) sur la stabilité, les taux de conversion et les sélectivités

<sup>169</sup> Ferreira-Aparicio P., Guerrero-Ruiz A., Rodríguez-Ramos I. *Applied Catalysis A : General*. 1998, 170(1), 177-187.

<sup>170</sup> Frey M., Mignani G., Jolly J., Roger A.C. *Advanced Chemistry Letters*. 2013, 1(3), 257-263.



de catalyseurs cérine-zircone imprégnés de nickel (5% en masse de Ni<sup>0</sup>), en méthanation de CO<sub>2</sub>. Il a été montré qu'une surface spécifique élevée améliore la stabilité du catalyseur en diminuant le frittage des particules de nickel en raison de leur plus grande dispersion. De plus, la conversion du CO<sub>2</sub> est plus élevée et la sélectivité en CO plus faible pour les catalyseurs à haute surface. La mésoporosité s'est avérée être un gage de stabilité encore plus important qu'une surface spécifique élevée. La sélectivité en CO n'est pas affectée par la mésoporosité, mais aucune trace de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> n'a été détectée lorsque le catalyseur mésoporeux a été testé.

La suite de ce chapitre se consacre à l'amélioration de la méthode coprécipitation. La synthèse par coprécipitation de précurseurs est une voie souvent utilisée pour la préparation de catalyseurs car elle a l'avantage d'être peu coûteuse et d'être une méthode de chimie douce.

Bien que la nature de l'agent précipitant puisse influencer les propriétés texturales du support, ce chapitre étudie également l'importance majeure de la nature de l'agent précipitant sur les effets induits en catalyse.

Une autre optimisation présentée est l'utilisation d'un tensioactif dans la procédure de synthèse. Dans une solution liquide les nanoparticules ont tendance à s'agglomérer afin de minimiser leur énergie de surface, causant une perte de surface lors de la calcination. La littérature indique que l'utilisation d'un tensioactif permet de réduire le degré d'effondrement qui peut se produire lors du séchage et de la calcination, optimisant ainsi la surface spécifique et le volume poreux obtenus.

Une dernière partie présente l'influence de la nature de l'oxyde sur les propriétés physico-chimiques et l'activité catalytique.

Afin de vérifier l'intérêt du dopage de l'oxyde CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> par le cation de valence mixte Pr<sup>3+</sup>/Pr<sup>4+</sup> sur l'activité catalytique, un support CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> sera également synthétisé. Ce dopage devrait permettre d'améliorer le pouvoir oxydoréducteur du matériau par la création de lacunes d'oxygène qui, d'après la littérature, augmenteraient considérablement l'activité du matériau en participant à l'adsorption et à l'activation de la liaison carbone-oxygène.<sup>171,172,173</sup>

La dernière partie se propose de vérifier l'intérêt, sur les propriétés chimiques et l'activité catalytique, de la structure cristallographique définie ou non de la solution solide CZP. En effet, le processus de coprécipitation est complexe, dépendant fortement du pH, de la température et de l'agitation, pouvant engendrer une mauvaise reproductibilité. Les précipités d'hydroxydes ou carbonates sont en général très inhomogènes et ne donnent pas toujours naissance à de réels oxydes mixtes.

---

<sup>171</sup> Wang F., He S., Chen H., Wang B., Zheng L., Wei M., Evans D.G., Duan X. *Journal of American Chemical Society*. 2016, 138(19), 6298-6305.

<sup>172</sup> Hamid M.Y.S., Firmansyah M.L., Triwahyono S., Jalil A.A., Mukti R.R., Febriyanti E., Suendo V., Setiabudi H.D., Mohamed M., Nabgan W. *Applied Catalysis A : General*. 2017, 532, 86-94.

<sup>173</sup> Ferro S. *International Journal of Electrochemistry*. 2011, 2011, 7 pages.

## III.2 Choix du mode de synthèse

Les matériaux utilisés pour la mesure de la densité apparente ainsi que pour les tests catalytiques sont au préalable tamisés dans la fraction 125-200  $\mu\text{m}$ . Dans le cas des autres types de caractérisation, la fraction de taille de grains utilisée correspond à 50-200  $\mu\text{m}$ .

Cela est valable pour l'ensemble des caractérisations et des tests catalytiques présentés dans la thèse.

### III.2.1 But et nomenclature

Le but de cette partie est de comparer les matériaux CZP de supports obtenus par des modes de synthèse différents. Un des objectifs sera de définir le mode de synthèse permettant d'obtenir un matériau présentant les meilleures propriétés texturales, en se rapprochant d'un matériau mésoporeux. Les avantages et les inconvénients de chaque mode de synthèse seront également discutés. Enfin, les tests catalytiques définiront la méthode de synthèse permettant d'obtenir les meilleures propriétés catalytiques.

Pour la synthèse du support catalytique CZP, trois modes de synthèse sont proposés (décrits dans la partie II.3.1) : la méthode pseudo sol-gel (SG), la méthode coprécipitation (CP) et la synthèse par combustion colloïdale de la solution (CC). Le matériau synthétisé par méthode coprécipitation prendra la dénomination CZP-CP(Na) car le sel précipitant utilisé est  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Dans cette partie, la synthèse n'est pas assistée par un tensioactif. Les supports ainsi synthétisés et tamisés (125-200  $\mu\text{m}$ ) sont alors imprégnés de 10% en masse de nickel, selon la procédure décrite dans la partie II.3.2, pour former le catalyseur.

Le tableau III.1 résume les codes attribués aux supports catalytiques et aux catalyseurs associés, en fonction de la méthode de synthèse.

<b>Méthode de synthèse</b>	<b>Code du support</b>	<b>Code du catalyseur</b>
<i>Pseudo sol-gel</i>	CZP-SG	Ni/CZP-SG
<i>Coprécipitation (sel précipitant <math>\text{Na}_2\text{CO}_3</math>)</i>	CZP-CP(Na)	Ni/CZP-CP(Na)
<i>Combustion colloïdale</i>	CZP-CC	Ni/CZP-CC

Tableau III.1: Nomenclature des supports CZP préparés par les méthodes pseudo sol-gel CZP-SG, coprécipitation CZP-CP(Na) et combustion colloïdale CZP-CC et des catalyseurs correspondants Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CC.

### III.2.2 Caractérisation des supports et des catalyseurs

#### Physiorption d'azote et densité apparente

Les isothermes adsorption-désorption de  $N_2$  des matériaux sont représentés sur la Figure III.1. En ce qui concerne les matériaux synthétisés par méthode pseudo sol-gel et coprécipitation, les isothermes appartiennent à la classe « type IV » et présentent l'hystérésis de type « H2 ». Ce type d'hystérésis indique que la structure mésoporeuse correspond à des pores en encier (col étroit) ou à des espaces entre les particules. Les isothermes du support synthétisé par combustion colloïdale, et du catalyseur associé, présentent également le type IV. Ces matériaux présentent une hystérésis de type H1, où la condensation capillaire se produit à des valeurs  $P/P_0$  élevées.<sup>143</sup> Cette hystérésis traduit la présence de pores cylindriques et est typique des matériaux présentant une gamme étroite de mésopores uniformes. L'imprégnation de nickel entraîne une légère baisse de la surface spécifique et du volume poreux, mais l'allure générale des courbes pour chaque type de catalyseurs reste identique.

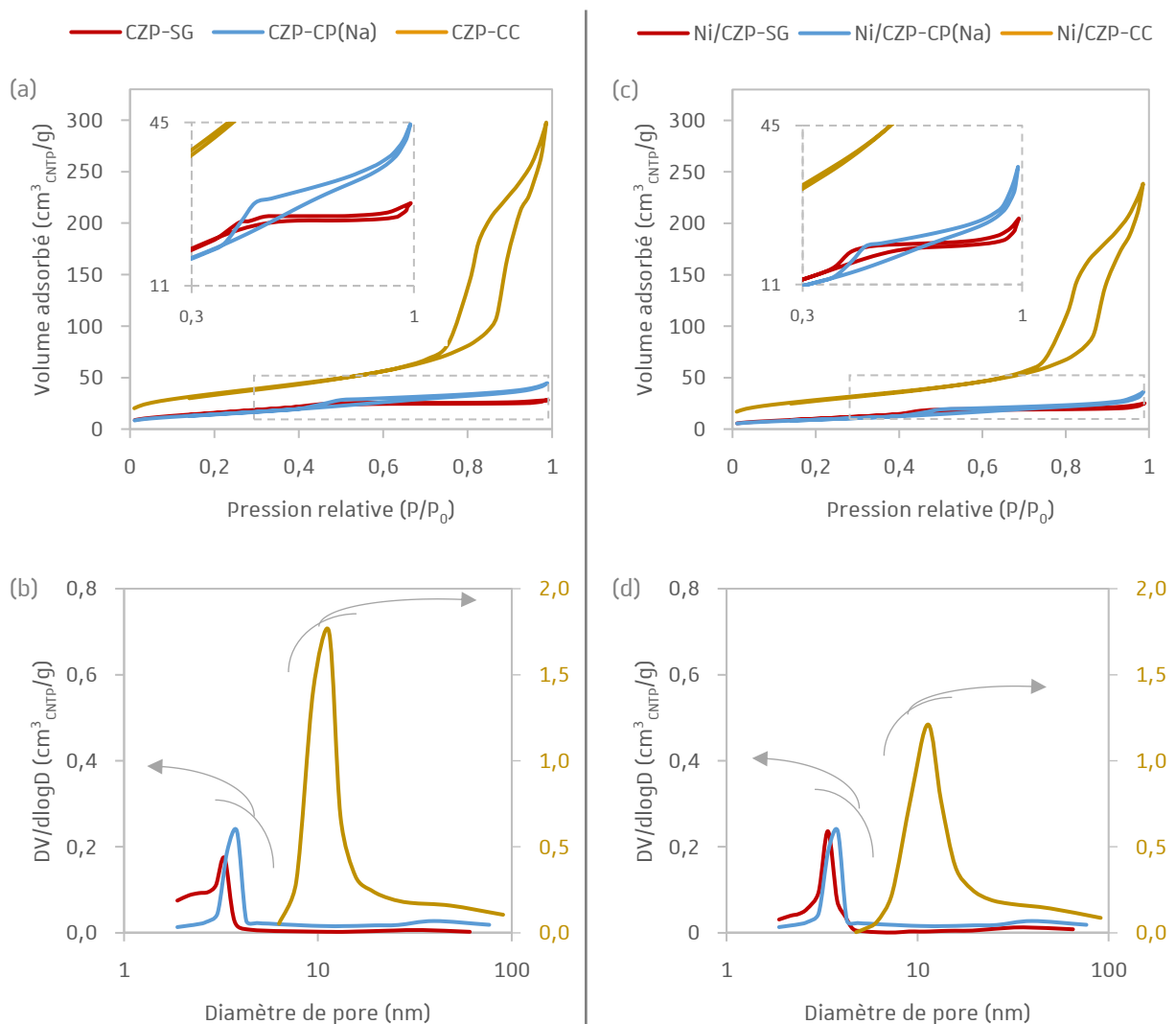


Figure III.1 : Isothermes de physiorption d'azote et distribution de la taille des pores (a) et (b) des supports CZP-SG, CZP-CP(Na), CZP-CC et (c) et (d) des catalyseurs Ni/ CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CC.

La distribution de la taille des pores a été déterminée en utilisant le modèle BJH à partir des branches de désorption d'azote. Les distributions de la taille des pores révèlent un pic relativement symétrique pour chacun des supports, indiquant une distribution assez homogène de la taille des pores. Le matériau CZP-CC est le plus poreux car il présente une raie intense centrée sur un diamètre de pore moyen de 13 nm. Ce résultat est en accord avec l'hystérésis de type H1 observé pour ce matériau.

Le Tableau III.2 résume les caractéristiques texturales des matériaux et les mesures de densité apparente des catalyseurs. La synthèse par combustion colloïdale permet d'obtenir les meilleures propriétés texturales regroupant la plus haute valeur de surface ( $125 \text{ m}^2/\text{g}$ ) ainsi que le volume ( $0,48 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) et diamètre (13 nm) moyens de pores les plus élevés. Les matériaux Ni/CZP-SG et Ni/CZP-CP(Na) présentent une surface similaire entre eux, respectivement  $32$  et  $34 \text{ m}^2/\text{g}$ . Au vu des caractéristiques texturales, il semble que les matériaux obtenus par voies pseudo sol-gel et coprécipitation possèdent une porosité attribuable à une porosité interparticulaire. La densité des supports et catalyseurs varie clairement en fonction de la méthode de synthèse utilisée. La densité diminue de  $2,30$  à  $1,75$  et  $0,59$  pour les supports synthétisés par voie pseudo sol-gel, coprécipitation et combustion colloïdale respectivement.

	<b>CZP-SG</b>	<b>Ni/CZP-SG</b>	<b>CZP-CP(Na)</b>	<b>Ni/CZP-CP(Na)</b>	<b>CZP-CC</b>	<b>Ni/CZP-CC</b>
<b><math>S_{\text{BET}}</math> (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	54	32	51	34	125	112
<b><math>V_{\text{pores}}</math> (<math>\text{cm}^3/\text{g}</math>)</b>	0,04	0,04	0,07	0,06	0,48	0,41
<b><math>D_{\text{pores}}</math> (nm)</b>	3	4	5	6	13	14
<b>Densité apparente</b>	/	2,30	/	1,75	/	0,59

Tableau III.2: Propriétés texturales des supports CZP-SG, CZP-CP(Na), et CZP-CC et des catalyseurs Ni/ CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na), Ni/ CZP-CC ; densité apparente des catalyseurs. (/ : donnée manquante).

### **Microscopie électronique à balayage et analyse EDX**

Afin de compléter l'étude de la morphologie des matériaux synthétisés, des analyses par microscopie électronique à balayage ont été effectuées (Figure III.2). Les clichés des matériaux obtenus par méthode pseudo sol-gel et coprécipitation ont été réalisés avec un microscope JEOL FEG 6700F. Les clichés du matériau obtenu par méthode combustion colloïdale ont été réalisés avec un microscope ZEISS Gemini Sem 500, récemment acquis par l'institut. Les carrés verts dessinés dans les clichés de la Figure III.2 correspondent aux zones où les analyses EDX ont été réalisées. Les résultats des analyses EDX correspondantes sont listés dans le Tableau III.3.

La morphologie du matériau synthétisé par méthode pseudo sol-gel laisse apparaître une surface relativement plane expliquant la faible surface mesurée par physisorption d'azote. Le matériau synthétisé par coprécipitation présente une surface nettement moins plane que celle du matériau synthétisé par méthode sol-gel. Le support CZP-CC(Na) présente une structure poreuse constituée de pores sphériques uniformes qui sont attribués aux espaces formés par la dissolution des billes de  $\text{SiO}_2$  par  $\text{NaOH}$ .

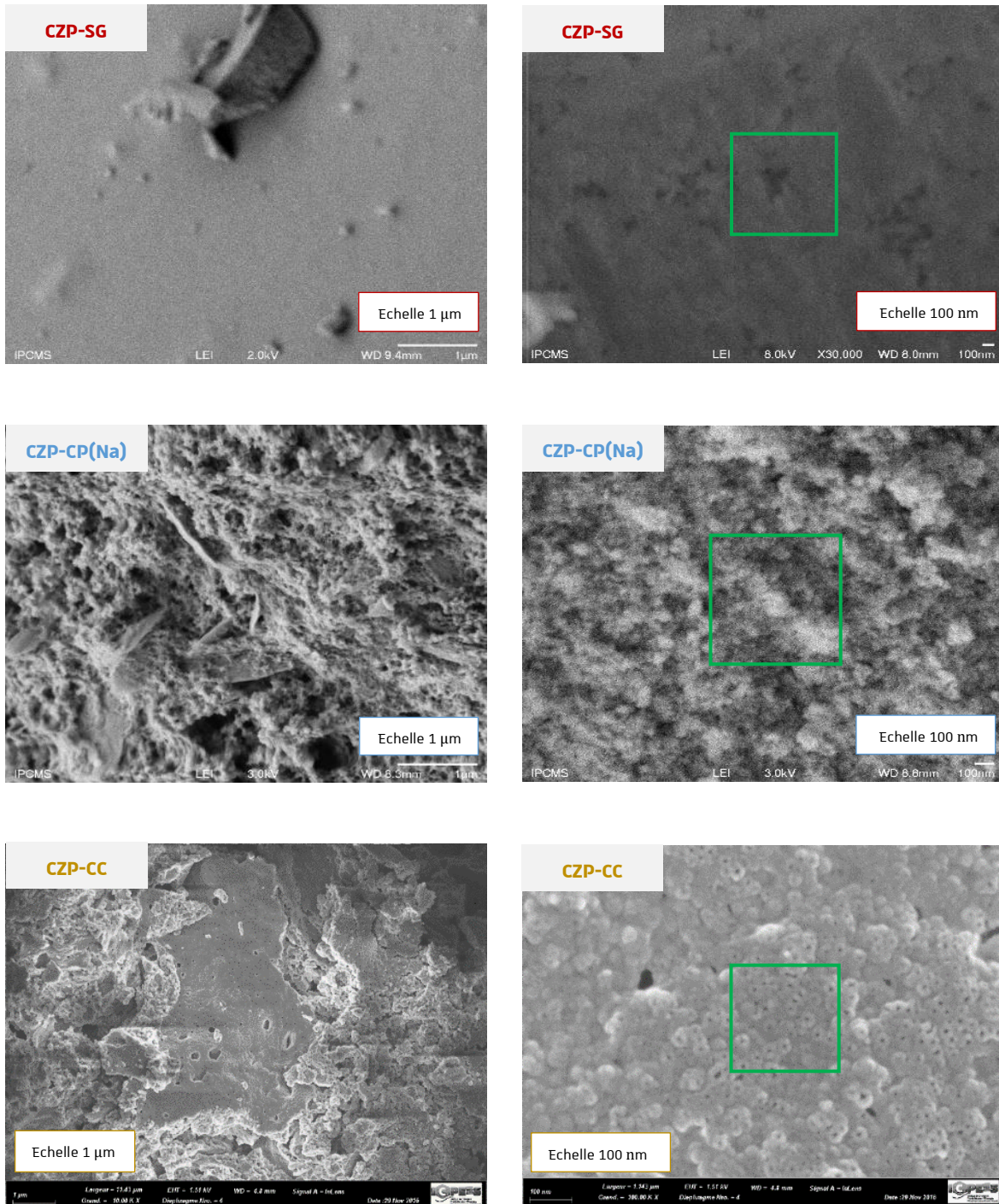


Figure III.2 : Clichés MEB réalisés sur les supports CZP-SG, CZP-CP(Na), CZP-CC.

L'analyse EDX des matériaux CZP-SG et CZP-CP(Na) révèle que ces derniers contiennent comme attendu environ 40% en masse de  $\text{CeO}_2$ , 55% en masse de  $\text{ZrO}_2$  et 5% en masse de  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ . De plus, le support synthétisé par méthode coprécipitation ne révèle pas la présence de Na résiduel indiquant que le lavage du précipité semble avoir été réalisé de manière efficace. En revanche, le matériau CZP-CC présente dans sa composition des quantités importantes de sodium et de silicium. Une analyse EDX a alors été réalisée sur le composite précurseur CZP-CC- $\text{SiO}_2$  afin de déterminer dans quelle mesure la dissolution de la silice par la soude a été efficace. En comparant les résultats de l'analyse EDX réalisée sur le support CZP-CC et sur le précurseur CZP-CC- $\text{SiO}_2$ , il apparaît que la soude n'a permis de dissoudre qu'environ 80% de la silice présente dans le précurseur. Après l'étape de dissolution de  $\text{SiO}_2$  avec NaOH, le matériau est lavé à l'eau distillée. Ce lavage est suivi par conductimétrie et est réalisé jusqu'à ce que la conductivité du filtrat soit quasiment égale à celle de l'eau distillée. Malgré cette procédure des résidus de  $\text{Na}_2\text{O}$  (2,6%) et de silice (12,1%) sont toujours présents dans le matériau CZP-CC.

% massique	Théorique	CZP-SG	CZP-CP(Na)	Précurseur composite CZP-CC- $\text{SiO}_2$	CZP-CC
$\text{CeO}_2$	40,0	39,7	39,3	31,4	37,1
$\text{ZrO}_2$	55,0	56,5	54,8	33,8	41,9
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	5,0	3,8	5,9	5,3	6,3
$\text{Na}_2\text{O}$	-	-	<0,1	-	2,6
$\text{SiO}_2$	-	-	-	29,5	12,1

Tableau III.3 : Résultats de l'analyse EDX (réalisée sur les régions marquées d'un rectangle vert sur la Figure III.2, sauf composite CZP-CC- $\text{SiO}_2$ ) des supports CZP-SG, CZP-CP(Na), CZP-CC et du composite CZP-CC- $\text{SiO}_2$ . (- : non présent).

### Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet de caractériser les différentes phases cristallines qui constituent les échantillons. La Figure III.3 montre les résultats de diffraction des rayons X sur poudre pour les échantillons de supports et de catalyseurs. Le Tableau III.4 présente le paramètre de maille (a) des structures cristallines observées ainsi que le diamètre moyen (D) des particules de supports et de NiO (calculés à partir des raies de diffraction et des équations présentées dans le Chapitre II. partie II.4.3).

Les méthodes pseudo sol-gel et combustion colloïdale permettent d'obtenir une phase tétragonale unique, de type  $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ , de paramètre de maille égal à 5,24 Å et 5,23 Å respectivement (Tableau III.4). Le diffractogramme de poudre du support CZP-CP(Na) présente deux phases cristallines : une maille cubique face centrée de  $\text{CeO}_2$  et une maille tétragonale d'un oxyde mixte de cérine-zircone de type  $\text{Ce}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2$ . La phase oxyde de praséodyme n'est pas identifiable dans le diffractogramme de poudre des matériaux. Le praséodyme est probablement intégré dans une des phases oxydes constituant le support. Cependant, sa cristallisation sous forme d'oxyde simple ne peut

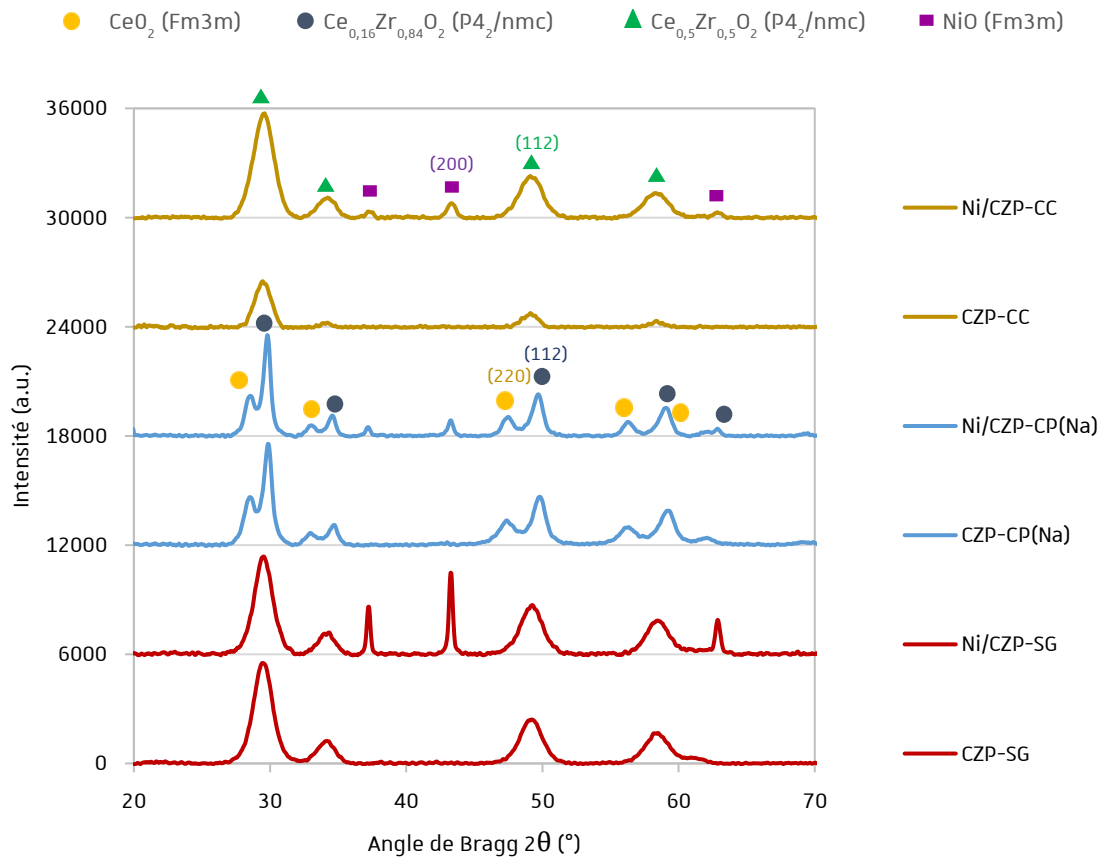


Figure III.3 : Diffractogrammes RX des supports CZP-SG, CZP-CP(Na), CZP-CC et des catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CC.

pas être totalement exclue : d'une part il présente des raies caractéristiques quasi identiques à celles de la cérine d'après les fiches JCPDS, en accord avec des rayons ioniques proches pour  $\text{Ce}^{4+}$  et  $\text{Pr}^{4+}$  (0,97 et 0,96 Å respectivement, en coordination 8) et, d'autre part, il n'est présent qu'en faible quantité dans l'oxyde (5% en masse). Puisque le support présente les raies caractéristiques de la cérine et d'un oxyde mixte de type  $\text{Ce}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2$  (avec cependant une possible insertion de praséodyme dans un de ces oxydes), il est possible de conclure qu'il y a eu un rejet de la cérine du réseau mixte durant la synthèse de l'oxyde. L'oxyde mixte cérine-zircone (ou cérine-zircone-praséodyme) résultant sera alors enrichi en Zr par rapport à l'oxyde non démixé attendu ( $\text{Ce}_{1,31}\text{Zr}_{2,52}\text{Pr}_{0,17}\text{O}_{7,98}$  équivalent à  $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,63}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_{1,99}$ ) et son paramètre de maille sera donc plus petit (rayon ionique  $\text{Zr}^{4+}=0,84$  Å en coordination 8). Les raies de diffraction sont donc attendues à des valeurs de  $2\theta$  plus grandes lorsque la proportion de zirconium augmente. Le paramètre de maille cubique de la cérine  $\text{CeO}_2$  (ou cérine-praséodyme) est calculé à partir de la raie de diffraction issue du plan (220) de la phase cubique à  $2\theta=48^\circ$ . Il vaut 5,41 Å (Tableau III.4) et correspond à la valeur attendue pour la cérine pure. Notons que l'insertion de praséodyme dans cette maille ne générerait qu'une infime modification du rayon ionique moyen et donc du paramètre de maille. Le paramètre de maille pseudo-cubique de l'oxyde mixte de type  $\text{Ce}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2$  est également calculé à partir de la raie de diffraction issue du plan (112) de la phase tétragonale (assimilée à une phase pseudo-cubique), et vaut 5,19 Å (Tableau III.4). Seule la méthode coprécipitation ne permet pas ici d'obtenir une phase cristalline unique.

Suite à l'imprégnation du support, une phase NiO (maille cubique face centrée) est détectée dans les diffractogrammes des supports imprégnés. La présence de NiO ne modifie pas les raies de diffraction du support ni les tailles de particules constituant le support. Comme les supports sont imprégnés avec le même pourcentage massique de nickel et que ce dernier ne s'insère pas dans la structure cristalline du support, il est possible de conclure que plus petite est la taille des cristallites de NiO calculée, plus grande sera la dispersion. Le diamètre moyen des cristallites de NiO suit cet ordre : Ni/CZP-SG (25 nm) > Ni/CZP-CP(Na) (20 nm) >> Ni/CZP-CC (11 nm). Ce résultat est en accord avec les résultats de physisorption d'azote. Les plus grandes surfaces spécifiques ( $S_{\text{BET}}$  : Ni/CZP-SG (32 m<sup>2</sup>/g) < Ni/CZP-CP(Na) (34 m<sup>2</sup>/g) << Ni/CZP-CC (112 m<sup>2</sup>/g)) permettent effectivement une meilleure dispersion du nickel. Etant donné que le paramètre de maille et le diamètre des particules constituant le support sont identiques avant et après imprégnation, dans la suite du manuscrit ils seront uniquement présentés après imprégnation.

		<b>CZP-SG</b>	<b>CZP-CP(Na)</b>	<b>CZP-CC</b>
<b>Support</b>	<b><math>a_{\text{CeO}_2}</math> (Å)</b>	-	5,41	-
	<b><math>D_{\text{CeO}_2}</math> (nm)</b>	-	9	-
	<b><math>a_{\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2}</math> (Å)</b>	5,24	5,19	5,23
	<b><math>D_{\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2}</math> (nm)</b>	5	9	5

		<b>Ni/CZP-SG</b>	<b>Ni/CZP-CP(Na)</b>	<b>Ni/CZP-CC</b>
<b>Catalyseur</b>	<b><math>a_{\text{CeO}_2}</math> (Å)</b>	-	5,41	-
	<b><math>D_{\text{CeO}_2}</math> (nm)</b>	-	9	-
	<b><math>a_{\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2}</math> (Å)</b>	5,24	5,19	5,23
	<b><math>D_{\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2}</math> (nm)</b>	5	9	5
	<b><math>a_{\text{NiO}}</math> (Å)</b>	4,18	4,18	4,17
	<b><math>D_{\text{NiO}}</math> (nm)</b>	<b>25</b>	<b>20</b>	<b>11</b>

Tableau III.4 : Caractéristiques DRX des supports CZP-SG, CZP-CP(Na), CZP-CC et des catalyseurs Ni/ CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CC. (- : non présent).

### Réduction en température programmée

L'analyse TPR permet d'étudier la réductibilité des différentes espèces oxydées présentes dans le matériau, indiquant leur température de réduction. Une étude quantitative est également estimée en considérant la quantité d'hydrogène consommée. La Figure III.4 présente les profils de consommation d'hydrogène obtenus au cours de la TPR-H<sub>2</sub> en fonction de la température pour les supports et les catalyseurs. Le Tableau III. 5 présente la consommation totale d'hydrogène des supports et des catalyseurs, ainsi que le pourcentage de réduction de la cérine correspondant. Les profils TPR des oxydes simples CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> et NiO sont présentés en Annexe 2.



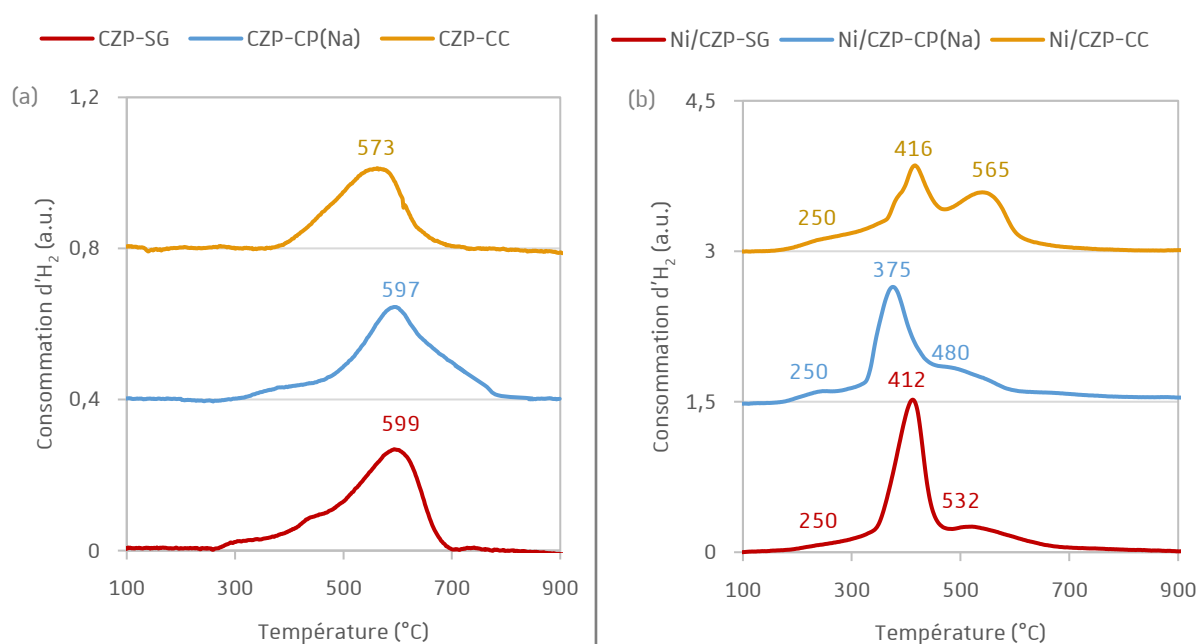


Figure III.4 : Profils TPR (a) des supports CZP-SG, CZP-CP(Na), CZP-CC et (b) des catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CC

Les supports CZP-SG, CZP-CP(Na) et CZP-CC présentent un pic de réduction à un maximum de 599, 597 et 573 °C respectivement. Le support CZP-CP(Na) présente un profil de consommation plus large vers les hautes températures. Le profil de réduction de CeO<sub>2</sub> (présenté en Annexe 2) consiste en deux zones de réduction vers 530 et 820°C, attribués à la réduction successive de la cérine de surface et de la cérine volumique.<sup>116,118-119</sup> L'ajout de Zr dans l'oxyde permet de diminuer la température de réduction de la cérine qui se situe alors vers 570 °C.<sup>119</sup> Ceci correspond bien aux profils TPR des supports synthétisés. Dans le cas du support CZP-CP(Na), la zone de consommation plus large vers les hautes températures est alors cohérente avec la présence de deux phases contenant du cérium dont une sans zirconium, qui présente ainsi une température de réduction supérieure. La réduction du praséodyme accompagne celle de la cérine vers 570 °C.<sup>174</sup>

L'addition de 10% en masse de nickel abaisse la température de réduction du matériau car l'hydrogène activé sur le nickel réduit plus facilement le support. Trois nouvelles zones de réduction apparaissent dans les profils TPR des catalyseurs supportés, avec des maxima de température vers 250 °C, entre 370 et 420 °C et entre 480-570 °C. Pour une composition typique de catalyseur imprégné à 10% en masse de nickel, la quantité de nickel par masse de catalyseur est de 1,70 mmol<sub>Ni</sub>/g, qui correspond également à la quantité d'hydrogène consommé pour une réduction de NiO à Ni<sup>0</sup>. D'après le Tableau III.5, la consommation d'H<sub>2</sub> augmente en moyenne de 1,83 mmol<sub>H<sub>2</sub></sub>/g après imprégnation, valeur légèrement supérieure à celle liée à la réduction du NiO en Ni<sup>0</sup>. La littérature relate que la réduction de NiO massique en Ni<sup>0</sup> se produit vers 380°C,<sup>175</sup> ce qui correspond bien au maximum du

<sup>174</sup> Abel J. Thèse : Corrélations compositions chimiques- structures d'oxydes mixtes (Ce/Zr) à base de Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> et propriétés de réductibilité. Université Sciences et Technologies, Bordeaux I, 2011.

<sup>175</sup> Louis C., Cheng Z.X., Che M. *Journal of Physical Chemistry*. 1993, 97(21), 5703-5712.

profil TPR vers 370-420 °C. La réduction du nickel de surface débute dès 150 °C environ, ce qui favorise la réduction de la cérine. Finalement l'épaulement vers 250 °C correspond à la réduction de NiO de plus faible interaction avec le support et de la cérine de surface, dans l'environnement du nickel, qui voit sa température de réduction diminuer avec la présence de nickel. L'épaulement large autour de 480-570 °C correspond à la réduction de la cérine massique. Les profils TPR des catalyseurs synthétisés par méthode pseudo sol-gel et combustion colloïdale présentent des maxima, correspondant à la température de réduction du nickel et de la cérine de surface vers 410°C. Cette température est supérieure à celle correspondant au maximum du profil de réduction du matériau imprégné synthétisé par coprécipitation (375 °C). Ce résultat indique une plus forte interaction métal-support pour les matériaux synthétisés par méthode pseudo sol-gel et combustion colloïdale, qui peut être influencée par la présence de l'oxyde mixte dans ces matériaux. Une étude plus complète en rapport avec ce dernier point est présentée dans la partie III.4.2.

Dans le Tableau III. 5, le calcul du pourcentage de réduction de la cérine comprend plusieurs hypothèses : (i) la composition du support correspond à celle théorique (40% CeO<sub>2</sub> - 55% ZrO<sub>2</sub> -5% Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>), (ii) 10% en masse du catalyseur réduit sont sous la forme Ni<sup>0</sup>, (iii) tout le nickel et le praséodyme (initialement considéré sous forme Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>) sont réduits (en Ni<sup>0</sup> et Pr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (iv) le cérium est présent sous la forme Ce<sup>4+</sup>, (v) la zircone ne se réduit pas. Le pourcentage de réduction de la cérine, pour chacun des supports, ne correspond pas à une réduction totale de la cérine. Dans le support synthétisé par coprécipitation le pourcentage de réduction de la cérine (75%) est légèrement inférieur à celui des supports préparés par sol-gel (79%) et par combustion colloïdale (80%). Ce résultat est cohérent avec une phase de cérine pure, dans le matériau CZP-PC(Na), plus difficilement réductible qu'une phase mixte CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. Dans tous les cas, l'imprégnation de nickel permet une réduction totale de la cérine, pour chacun des matériaux.

	<b>CZP-SG</b>	<b>Ni/CZP-SG</b>	<b>CZP-CP(Na)</b>	<b>Ni/CZP-CP(Na)</b>	<b>CZP-CC</b>	<b>Ni/CZP-CC</b>
<b>Consommation H<sub>2</sub> (mmol/g)</b>	1,04	2,89	1,00	2,84	1,06	2,85
<b>Réduction Ce<sup>4+</sup> (%)</b>	79	104	75	97	80	98

Tableau III.5 : Consommation totale d'hydrogène (TPR) et pourcentage de réduction de la cérine des supports CZP-SG, CZP-CP(Na), CZP-CC et des catalyseurs correspondants.

La réduction du nickel et de la cérine, en Ni<sup>0</sup> et Ce<sup>3+</sup> respectivement, est nécessaire pour effectuer les réactions catalytiques. Il est donc important de pré-réduire le catalyseur avant de tester ses performances catalytiques. Les résultats TPR ont montré qu'une température de 400 °C permet de réduire la phase NiO et la cérine de surface. Dans tous les tests catalytiques présentés dans ce manuscrit, les catalyseurs seront activés à 400 °C (6 h). La caractérisation TPD-H<sub>2</sub> est alors réalisée à la température de pré-réduction, 400 °C, afin de calculer la surface de nickel mise en jeu pour les tests catalytiques.

### Désorption d'H<sub>2</sub> en température programmée

La désorption thermo-programmée d'hydrogène (TPD-H<sub>2</sub>) permet d'estimer la surface de nickel métallique présente sur la surface du catalyseur. Contrairement à la chimisorption seule, la TPD-H<sub>2</sub> permet également de différencier différents types de Ni<sup>0</sup> de surface. Le matériau est pré-réduit 1 h à 400 °C (2°C/min) sous 10%<sub>vol</sub>H<sub>2</sub>/Ar (50 Nml/min) (voir partie II.5.5).

La Figure III.5 montre la désorption d'hydrogène en fonction de la température pour les trois catalyseurs. Le catalyseur Ni/CZP-SG présente un large pic de désorption à haute température, autour de 530 °C, ainsi qu'un faible pic de désorption à basse température (140 °C environ). Le catalyseur Ni/CZP-CP(Na) présente également un large pic de désorption avec un maxima à 590 °C. Le catalyseur Ni/CZP-CC présente un pic de désorption vers 90 °C, et un pic large composé de deux maxima à 309 °C et 574 °C, décrivant différents modes d'adsorption de l'hydrogène sur le nickel.

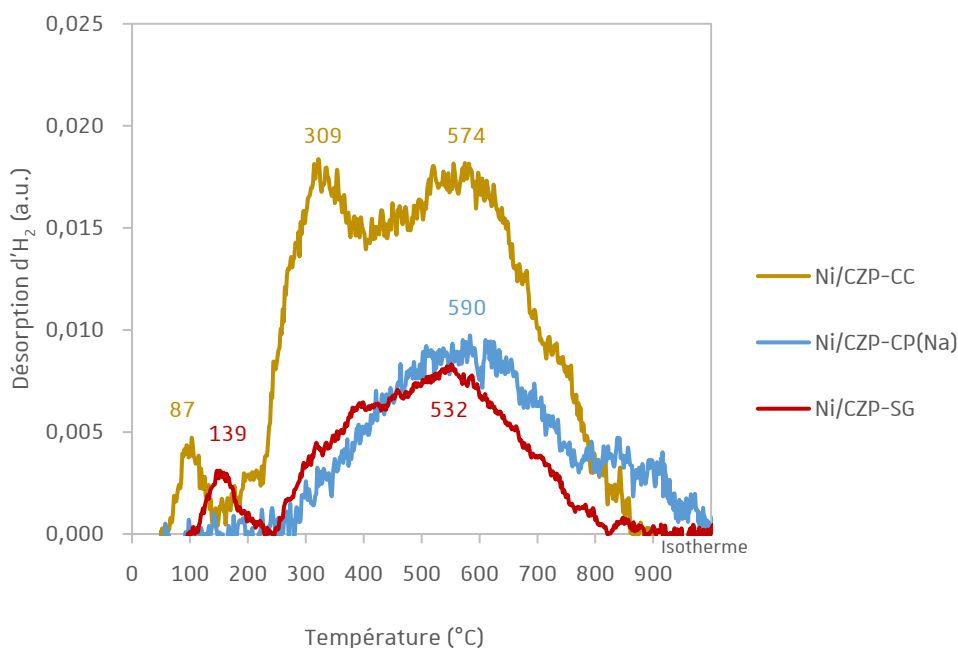


Figure III.5 : Profils TPD-H<sub>2</sub> des catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CC, normalisés à la masse de l'échantillon.

La surface métallique de nickel disponible après réduction à 400 °C est calculée à partir du volume d'hydrogène désorbé en TPD (Tableau III.6). La surface métallique calculée dépend fortement du mode de synthèse du support et suit cet ordre : Ni/CZP-SG (4,0 m<sup>2</sup>/g) ≈ Ni/CZP-CP(Na) (4,3 m<sup>2</sup>/g) << Ni/CZP-CC (8,3 m<sup>2</sup>/g). Plus la surface de nickel est importante, plus la dispersion augmente (Ni/CZP-SG (6%) = Ni/CZP-CP(Na) (6%) << Ni/CZP-CC (12%)) et donc plus la taille des particules de Ni<sup>0</sup> est petite, favorisée par une plus grande surface spécifique.

	<b>Ni/CZP-SG</b>	<b>Ni/CZP-CP(Na)</b>	<b>Ni/CZP-CC</b>
<b>H<sub>2</sub> désorbé (mmol/g<sub>cat</sub>)</b>	0,052	0,087	0,106
<b>S<sub>Ni<sup>0</sup></sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>4,0</b>	<b>4,3</b>	<b>8,3</b>
<b>Dispersion Ni<sup>0</sup> (%)</b>	6	6	12
<b>D<sub>Ni<sup>0</sup></sub> (nm)</b>	<b>17</b>	<b>16</b>	<b>8</b>

Tableau III.6 : Quantité totale d'hydrogène désorbé (TPD-H<sub>2</sub>), surface de Ni<sup>0</sup>, taille des particules de Ni<sup>0</sup> et dispersion de Ni<sup>0</sup> des catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CC.

Il est possible de comparer la taille de Ni<sup>0</sup> calculées par TPD-H<sub>2</sub> à la taille de NiO calculée par DRX. Jeangros *et al.*<sup>176</sup> ont montré par microscopie électronique à transmission que NiO et Ni, de structure cubique à face centrée, ont des paramètres de maille de 4,18 Å et 3,68 Å respectivement. Dans leurs travaux de diffraction des électrons, Courtade *et al.*<sup>177</sup> ont prouvé la présence de NiO et Ni par les bonnes similitudes des distances interréticulaires données par les fiches de données cristallographiques de NiO (fiche JCPDS n°47-1047) et Ni (fiche JCPDS n°04-0850). L'identification a été réalisée en utilisant  $d_{(111)}[\text{NiO}] = 2,412 \text{ \AA}$  et  $d_{(200)}[\text{Ni}] = 1,762 \text{ \AA}$  correspondant respectivement à des paramètres de maille de 4,177 et 3,524 Å, proche des valeurs obtenus par Jeangros *et al.*<sup>176</sup> Ainsi, le rapport de taille NiO/Ni est de 1,185/1. À partir des tailles de Ni<sup>0</sup> obtenus par TPD-H<sub>2</sub> pour Ni/CZP-SG (17 nm), Ni/CZP-CP(Na) (16 nm) et Ni/CZP-CC (8 nm), les valeurs des tailles de NiO correspondantes sont respectivement de 20, 19 et 10 nm. Ces valeurs sont assez proches de celles obtenues expérimentalement par DRX, respectivement 25, 20 et 12 nm. Les valeurs de NiO obtenues par DRX sont légèrement supérieures à celles calculées par TPD-H<sub>2</sub>. Il est possible que cette différence provienne du fait que la taille moyenne donnée par DRX est une moyenne en volume donnant plus de poids aux grosses particules qu'une moyenne en surface donnée par TPD-H<sub>2</sub>. De plus, une ligne de base est soustraite au diffractogramme RX brut avant la mesure de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction, ce qui induit une source d'erreur dans le calcul de la taille de cristallite.

<sup>176</sup> Jeangros Q., Hansen T.W., Wagner J.B., Damsgaard C.D., Dunin-Borkowski R.E., Hébert C., Herle J.V., Hessler-Wyser A. *Journal of Materials Science*. 2013, 48(7), 2893-2807.

<sup>177</sup> Courtade L., Turquat C., Muller C., Lisoni J.G., Goux L., Wouters D.J., Goguenheim D., Roussel P., Ortega L. *Thin Solid Films*. 2008, 516(12), 4083-4092.

### III.2.3 Performance catalytique

Après réduction sous hydrogène à 400 °C (6 h), les catalyseurs sont testés en co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub> 78/13/9, 40,5 Nml/min, GHSV = 45 000 h<sup>-1</sup>) puis en conditions de méthanation post co-électrolyse (H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 70/12/8/5/5, 45,0 Nml/min, GHSV = 50 000 h<sup>-1</sup>). Plus de précisions sont apportées sur les conditions des tests catalytiques dans le Chapitre II partie II.3.

#### Tests catalytiques

Le tableau III.7 récapitule les densités apparentes et les surfaces de Ni<sup>0</sup> pour chacun des catalyseurs, ainsi que la masse de catalyseur utilisée. La masse de catalyseur utilisée est identique entre les conditions de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> et les conditions de mélange post co-électrolyse. Ce changement des conditions réactionnelles est réalisé à la suite sur le même lot de catalyseur. Le passage des conditions de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> aux conditions de mélange poste co-électrolyse, qui implique une augmentation du débit total de réactif de 40,5 et 45,0 Nml/min, impacte alors le GHSV qui augmente de 45 000 à 50 000 h<sup>-1</sup>. La surface de Ni<sup>0</sup> mise en jeu dans le lit catalytique a été calculée en fonction de la masse de catalyseur utilisée et de la surface de Ni<sup>0</sup> calculée par TPD-H<sub>2</sub>.

	Ni/CZP-SG	Ni/CZP-CP(Na)	Ni/CZP-CC
<b>Densité apparente</b>	2,30	1,75	0,59
<b>Test catalytique : masse (mg)</b>	124	95	32
<b>Test catalytique : surface Ni<sup>0</sup> (m<sup>2</sup>)</b>	0,50	0,41	0,26

Tableau III.7 : Densité apparente des catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CC ; masse de catalyseur utilisée pour les tests catalytiques en co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> (45 000 h<sup>-1</sup>) et en mélange post co-électrolyse (50 000 h<sup>-1</sup>) et surface de Ni<sup>0</sup> associée (calculée à partir de S<sub>Ni<sup>0</sup></sub>, TPD-H<sub>2</sub>).

La Figure III.6 illustre l'activité des catalyseurs en fonction de la température de réaction en conditions de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> et en mélange post co-électrolyse. Les résultats sont présentés en fonction du rendement en CH<sub>4</sub> puisque ce dernier est assumé comme équivalent à la conversion de CO<sub>x</sub> car la sélectivité en CH<sub>4</sub> est quasi totale (>99%). Les trois catalyseurs synthétisés ne montrent pas d'activité à 250 °C quelle que soit la composition du mélange réactionnel. En co-méthanation CO/CO<sub>2</sub>, entre 250 et 300 °C, l'activité augmente largement pour les catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CC passant à 47%, 81% et 65% de rendement en CH<sub>4</sub> respectivement. Entre 250 et 300 °C, il est fort probable que l'activité des catalyseurs ne soit pas linéaire. À 400 °C, le rendement en CH<sub>4</sub> du catalyseur Ni/CZP-CG atteint celui obtenu avec le matériau Ni/CZP-CC (66%). Le catalyseur obtenu par méthode coprécipitation est le plus actif en en co-méthanation, avec un rendement en CH<sub>4</sub> de 85% à 350 °C.

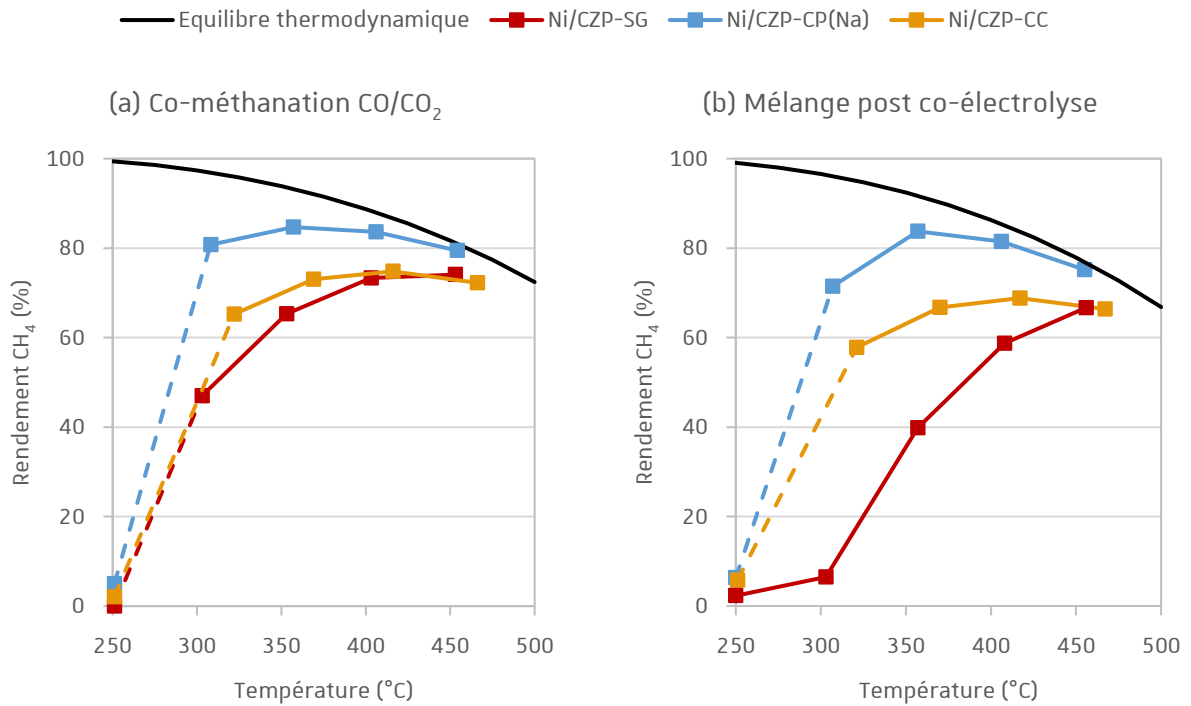


Figure III.6 : Résultats catalytiques des catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CC, (a) en méthanation CO/CO<sub>2</sub> (45 000 h<sup>-1</sup>) et (b) en mélange réactionnel post co-électrolyse (50 000 h<sup>-1</sup>), à pression atmosphérique.

Après passage sous flux réactionnel post co-électrolyse (Figure III.6b), le catalyseur Ni/CZP-SG est fortement affecté par la présence de CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O, en particulier à basse température (7% de rendement à 300 °C). L'activité du catalyseur Ni/CZP-CC chute dans une moindre mesure après ajout de CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O. Le catalyseur Ni/CZP-CP(Na) est affecté à 300 °C, température pour laquelle le rendement en méthane, initialement à 81% en co-méthanation CO/CO<sub>2</sub>, chute à 71% en conditions post co-électrolyse. Le catalyseur Ni/CZP-CP(Na) est le plus actif en méthanation post co-électrolyse, avec un rendement en CH<sub>4</sub> de 84% à 350 °C, pour une surface de nickel mise en jeu de 0,54 m<sup>2</sup>. Pour une surface de nickel 1,6 fois plus petite (0,34 m<sup>2</sup>), le catalyseur Ni/CZP-CC montre un rendement de 67% à 350. Il est donc également possible de conclure que par rapport à la surface de nickel mise en jeu dans le lit de catalyseur, le catalyseur Ni/CZP-CC est le plus actif.

### Diffraction des rayons X après réduction et après test

Après les tests catalytiques discutés précédemment, les catalyseurs ont été caractérisés par DRX afin de vérifier la dispersion des particules de Ni<sup>0</sup> et la nature des phases en présence. Il est possible qu'une réoxydation de Ni<sup>0</sup> en NiO au cours de la réaction entraîne une perte d'activité au cours du temps. Une autre cause de désactivation des catalyseurs peut provenir du frittage des particules de nickel lors de la réaction. Des analyses DRX des catalyseurs après la procédure de pré-réduction (400 °C, 2°C/min, 6 h) ont été également réalisées afin de vérifier que tout le nickel a bien été réduit.

L'analyse des diffractogrammes des catalyseurs après réduction (Figure III.7) montre la présence de  $\text{Ni}^0$  quel que soit le catalyseur, la phase  $\text{NiO}$  n'est jamais détectée. La procédure de réduction est donc efficace. Après test, il semble que les raies correspondant à  $\text{Ni}^0$  s'affinent pour chaque catalyseur, indiquant un phénomène de frittage. Afin d'étudier ce phénomène, la taille des cristallites a été déterminée après les différentes étapes (Tableau III.8). La taille moyenne des cristallites de  $\text{Ni}^0$  a été déterminée à partir de la raie de diffraction correspondant au plan cristallin (111). À partir de cette taille de cristallite et de la teneur théorique en nickel, la surface de  $\text{Ni}^0$  a pu être déterminée.

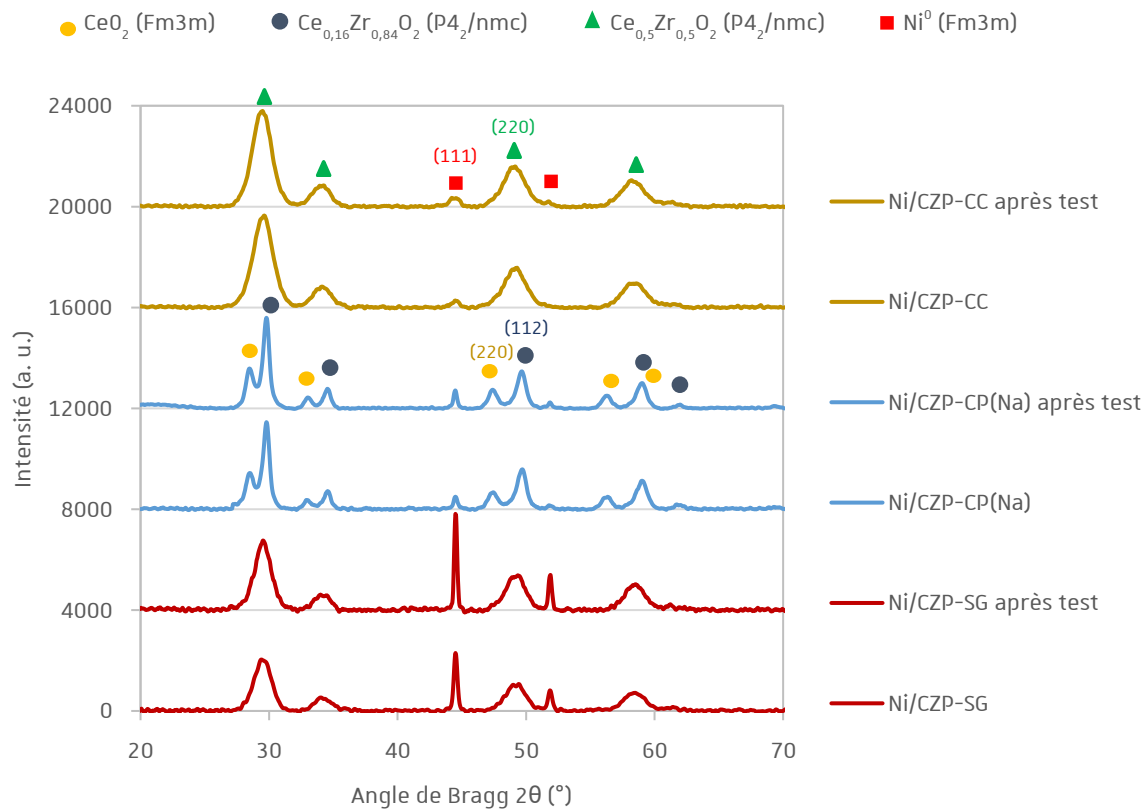


Figure III.7 : Diffractogrammes RX des catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CC après réduction et après test.

Les tailles des cristallites de  $\text{Ni}^0$  calculées par DRX après réduction suivent la même tendance que les valeurs calculées par TPD- $\text{H}_2$  (Tableau III.6) tout en étant légèrement supérieures pour les mêmes raisons que celles citées précédemment. Une légère augmentation de la taille moyenne des cristallites après test par rapport à l'étape précédente, c'est-à-dire après réduction, est observée pour le catalyseur Ni/CZP-SG passant ainsi respectivement de 25 nm à 31 nm. Concernant les catalyseurs Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CC, la taille de  $\text{Ni}^0$  ne varie pas significativement au cours du test. Les valeurs des paramètres de maille des phases du support sur le matériau non réduit (Tableau III.4) sont identiques à celles du matériau après réduction et après test (Tableau III.8).

	<b>Ni/CZP-SG</b>		<b>Ni/CZP-CP(Na)</b>		<b>Ni/CZP-CC</b>	
	<i>Après réduction</i>	<i>Après test</i>	<i>Après réduction</i>	<i>Après test</i>	<i>Après réduction</i>	<i>Après test</i>
<b><math>D_{Ni^0}</math> (nm)</b>	25	31	27	29	12	9
<b><math>a_{CeO_2}</math> (Å)</b>	-	-	5,42	5,42	-	-
<b><math>a_{CeO_2-ZrO_2}</math> (Å)</b>	5,23	5,23	5,19	5,19	5,24	5,25

Tableau III.8 : Tailles des cristallites de nickel et paramètres de maille des phases du support des catalyseurs Ni/CZP-SG, Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CC après réduction et après test. (- : non présent).

### Résumé de la section III.2 : Choix du mode de synthèse

- Les méthodes pseudo sol-gel et combustion colloïdale permettent d'obtenir des oxydes mixtes, et en font donc des synthèses contrôlées par rapport à la méthode coprécipitation.
- Les meilleures propriétés texturales sont obtenues avec la méthode combustion colloïdale. Cependant la soude ne permet pas d'ôter toute la silice, qui reste en partie encapsulée dans le matériau. La synthèse par coprécipitation permet d'obtenir un matériau avec un plus grand volume de pores par rapport à la synthèse pseudo sol-gel.
- Les profils de réductibilité indiquent une plus forte interaction métal-support pour les catalyseurs supportés synthétisés par méthodes pseudo sol-gel et combustion colloïdale, qui peut être influencée par la présence de l'oxyde mixte.
- La désorption thermo-programmée indique la présence de plusieurs modes d'adsorption de l'hydrogène sur le nickel. La surface métallique est largement la plus élevée dans le cas du matériau synthétisé par combustion colloïdale.
- Le catalyseur le plus actif en co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> et en conditions post co-électrolyse est le catalyseur supporté synthétisé par coprécipitation.
- Pour un GHSV indentique, le catalyseur synthétisé par coprécipitation est le plus actif en méthanation. Cependant, le rendement en méthane rapporté à la surface de Ni<sup>0</sup> est le plus élevé dans le cas du catalyseur Ni/CZP-CC. Le désavantage de la synthèse par combustion colloïdale est lié à sa méthode de préparation. Comme indiqué dans la partie expérimentale II.3.2, un chauffage de la solution de précurseur à 160 °C entraîne une augmentation rapide de la température qui atteint 300 °C lors de la combustion, avec la formation de flamme. En vue d'un procédé commercial de Power-to-Methane, une telle méthode de synthèse pour la production d'une importante quantité de support ne serait pas envisageable. La suite du travail se porte donc sur l'optimisation de la méthode coprécipitation.



### III.3 Optimisation de la synthèse par coprécipitation

La partie III.2 a montré que la synthèse initiale par coprécipitation est une synthèse prometteuse. Il existe de nombreuses possibilités de modification de cette synthèse, telles que la nature de l'agent précipitant et l'utilisation d'un tensioactif, dans le but d'améliorer les propriétés physico-chimiques du matériau et ainsi son activité catalytique.

#### III.3.1 Effet des sels de coprécipitation

##### III.3.1.1 But et nomenclature

Dans le cadre du projet CHOCHCO, il a été décidé de réaliser des tests de méthanation au CEA-Liten dans un réacteur-échangeur semi-pilote ( $64\text{ cm}^3$ ), mettant en œuvre des masses de catalyseurs de l'ordre de la dizaine de grammes. Un changement de l'échelle de synthèse visant à préparer 40 g de support, alors que des synthèses de 4 g sont réalisées typiquement au laboratoire, a donc été étudié. Les clichés présentés dans le Figure III.8 illustrent la différence d'échelle des montages réactionnels pour la synthèse du support au laboratoire (à gauche) et pour la synthèse grande échelle réalisée à l'IUT Robert Schuman d'Illkirch (à droite).

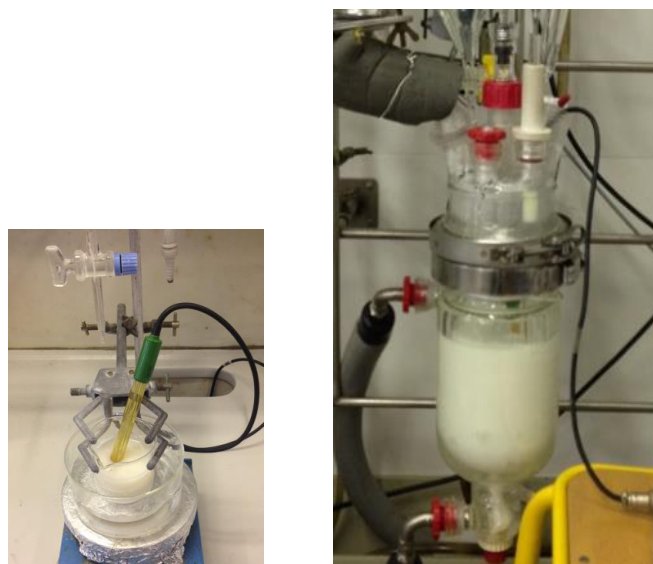


Figure III.8 : Montage de coprécipitation. A gauche : synthèse au laboratoire (4 g, 200 ml), et à droite : réacteur grande échelle (40 g, 2 l).

L'étape la plus problématique a été celle du lavage du précipité. Le lavage du précipité a pour but de retirer les résidus nitrates et les résidus de sodium provenant respectivement des sels métalliques et du sel de carbonate de départ. Or, pour une grande quantité de précipité le lavage est

fastidieux et la filtration est lente. Un lavage efficace est cependant important car la littérature a montré que de petites quantités de métaux alcalins, tels que Na et K, dans un support catalytique, peut avoir un effet néfaste pour la réaction de méthanation au profit de la réaction de Water Gas Shift ou des réactions de croissance de chaîne (Fischer-Tropsch).<sup>178-181</sup> Alternativement, il est possible d'envisager l'utilisation d'un sel de carbonate plus adapté qui permettra peut-être de s'affranchir d'un lavage minutieux, tel que le carbonate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

Deux synthèses par coprécipitation ont été réalisées : une synthèse de 40 g impliquant le sel de sodium comme agent précipitant et une synthèse de 4 g impliquant le sel d'ammonium. Dans chaque cas le précipité obtenu après mûrissement a été séparé en deux lots qui ont subi différents lavages, tels que les décrit le Tableau III.9.

<b>Agent précipitant</b>	<b>Quantité synthétisée</b>	<b>Type de lavage</b>	<b>Code du support</b>	<b>Code du catalyseur</b>
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	40 g	Faible lavage : 0,2 l <sub>H2O</sub> /g	CZP-CP(Na, faible lavage)	Ni/CZP-CP(Na, faible lavage)
		Fort lavage : 1,7 l <sub>H2O</sub> /g	CZP-CP(Na)	Ni/CZP-CP(Na)
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	4 g	Aucun lavage : 0 l <sub>H2O</sub> /g	CZP-CP(NH <sub>4</sub> , aucun lavage)	Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> , aucun lavage)
		Fort lavage : 1,7 l <sub>H2O</sub> /g	CZP-CP(NH <sub>4</sub> )	Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> )

Tableau III.9 : Nomenclature des supports synthétisés en fonction du sel de carbonates utilisé et de la méthode de lavage, CZP-CP(Na, faible lavage), CZP-CP(Na), CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage), CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et des catalyseurs correspondants Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>).

Pour la synthèse utilisant l'agent précipitant  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , le suivi du lavage par conductimétrie est présenté dans la Figure III.9, qui montre l'évolution de la conductivité des eaux de lavage (environ tous les 1,9 l) en fonction du volume total d'eau de lavage utilisé. Le temps de lavage indiqué correspond au temps nécessaire pour le lavage du précipité de carbonates correspondant à une synthèse grande échelle de 40 g. Le lavage du gâteau de précipité par 8 litres d'eau distillée a nécessité 2 jours, correspondant à 0,2 litres d'eau par gramme d'oxyde CZP calciné final (0,2 l/g<sub>oxyde</sub>). La conductivité de l'eau de lavage atteint alors 185  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Une partie du précipité ainsi obtenu a été calciné et l'oxyde ainsi obtenu prend la notation CZP-CP(Na, faible lavage). L'autre partie du précipité a été lavée jusqu'à ce que la conductivité de l'eau de lavage atteigne celle de l'eau distillée. Après 9 jours de lavage la conductivité du filtrat est égale 20  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , équivalente à celle de l'eau distillée. A ce stade le gâteau de précipité a été lavé avec 64 litres d'eau distillée, correspondant à un volume par gramme d'oxyde CZP calciné final de 1,7 l/g<sub>oxyde</sub>. Après calcination, l'oxyde obtenu est noté CZP-CP(Na). Ce lot l'équivalent de celui présenté en partie III.2 pour une synthèse de 4g.

<sup>178</sup> Ang M.L., Oemar U., Saw E.T., Mo L., Kathiraser Y., Chia B.H., S. Kawi. *ACS Catalysis*. 2014, 4(9), 3237-3248.

<sup>179</sup> Komaya T., Bell A.T., Weng-Sieh Z., Gronsky R., Engelke F., King T.S., Pruski M. *Journal of Catalysis*. 1995, 152(2), 350-359.

<sup>180</sup> Uner D.O., Pruski M., Gerstein B.C., King T.S. *Journal of Catalysis*. 1994, 146(2), 530-536.

<sup>181</sup> Williams F.J., Lambert R.M. *Catalysis Letters*. 2000, 70(1-2), 9-14.

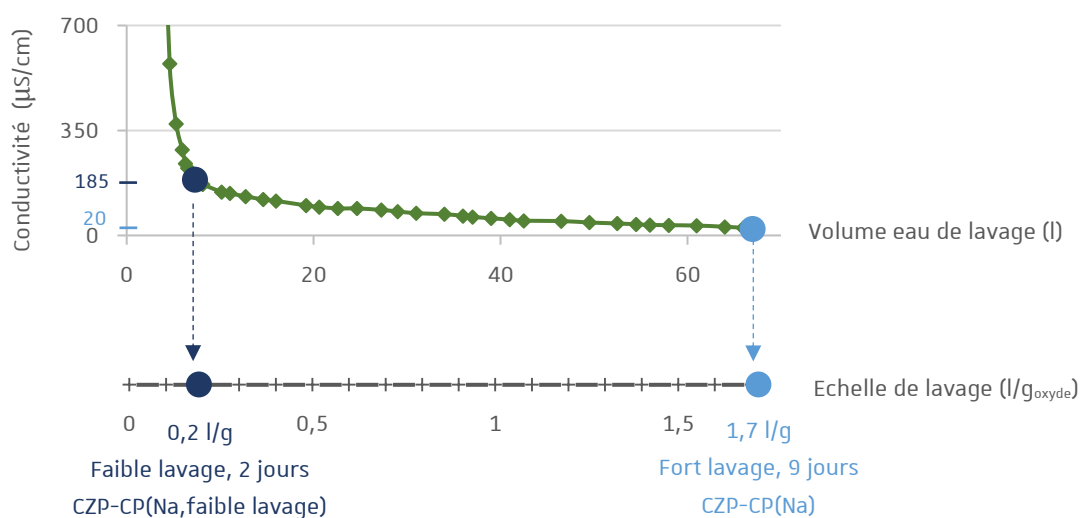


Figure III.9 : Conductivité de la fraction de lavage ( $\mu\text{S/cm}$ ) en fonction du volume total d'eau de lavage (l) et correspondance avec l'échelle de lavage (en  $\text{l/g}_{\text{oxyde}}$ ) pour les matériaux CZP-CP(Na, faible lavage) et CZP-CP(Na) correspondant à une synthèse de 40 g d'oxyde.

Le précipité obtenu par la synthèse utilisant l'agent précipitant  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  a été séparé en deux lots. Un premier lot n'a subi aucun lavage et est appelé CZP-CP( $\text{NH}_4$ , aucun lavage). L'autre lot a été lavé avec l'équivalent de 1,7 litres d'eau distillée par gramme de support oxyde CZP calciné et est appelé CZP-CP( $\text{NH}_4$ ).

### III.3.1.2 Caractérisations

#### Spectroscopie des photoélectrons X

Les spectres XPS du niveau d'énergie Na 1s (1072 eV) des supports CZP-CP(Na, faible lavage) et CZP-CP(Na) sont présentés dans la Figure III.10. Une raie est observée uniquement pour le support ayant subi un faible lavage. Ce résultat est en accord avec l'analyse MEB présentée en partie III.2.2 pour laquelle la présence de sodium n'a pas été détectée pour CZP-CP(Na). Un lavage à 1,7  $\text{l/g}_{\text{oxyde}}$  permet donc d'ôter de manière efficace le sodium, qui n'est présent ni dans le volume du support ni à sa surface. Dans leurs travaux, Kruissink *et al.*<sup>132</sup> ont mentionné qu'il était difficile d'éliminer l'ion sodium des précipités préparés par copréciptation de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  et  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{NaOH}$  et que ceci est particulièrement vrai lorsque des lots plus importants d'échantillon sont préparés.

Les compositions massiques de surface des supports, en considérant les oxydes de cérium, zirconium et praséodyme et le sodium sont présentées dans le Tableau III.10. Le support CZP-CP(Na, faible lavage) est empoisonné par une proportion non négligeable de sodium en surface, à hauteur de 7,1% en masse. En considérant uniquement les oxydes de cérium, zirconium et praséodyme, il apparaît que, quel que soit le lavage, les supports CZP-CP(Na, faible lavage) et CZP-CP(Na) sont constitués respectivement de 40,5% en masse et 41,7% en masse de  $\text{CeO}_2$ , 55,0% en

masse et 52,2% en masse de  $ZrO_2$ , et 4,5% en masse et 6,2% en masse de  $Pr_6O_{11}$ . Ces valeurs de composition en surface sont proches des valeurs volumiques calculées en MEB dans le cas du support CZP-CP(Na) (39,3% en masse de  $CeO_2$ , 58,4 % de  $ZrO_2$  et 5,9% de  $Pr_6O_{11}$ ).

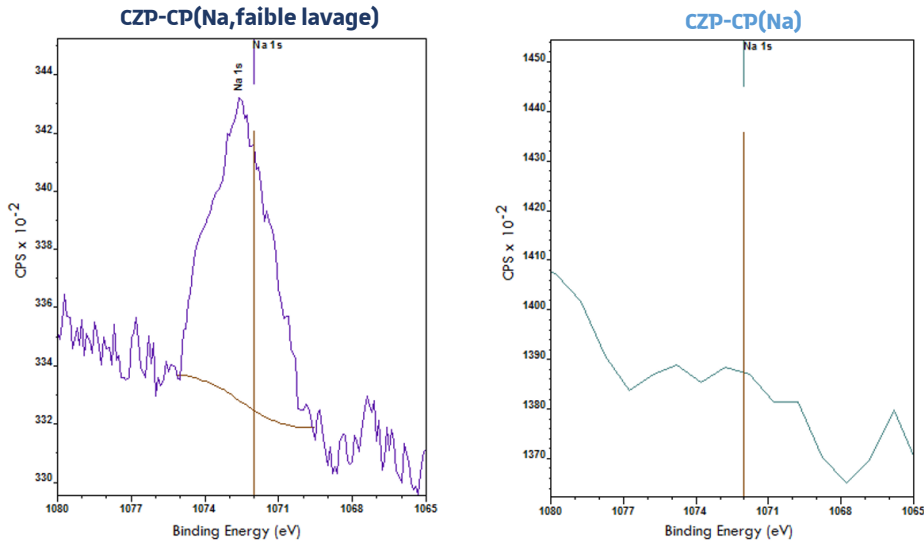


Figure III.10 : Spectres XPS du niveau d'énergie Na 1s des supports CZP-CP(Na, faible lavage) à gauche et CZP-CP(Na) à droite.

% massique	CZP-CP(Na, faible lavage)	CZP-CP(Na)
<b>CeO<sub>2</sub></b>	37,6	41,7
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	51,0	52,2
<b>Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub></b>	4,2	6,2
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	7,1	< 0,1

Tableau III.10 : Composition de surface des supports CZP-CP(Na, faible lavage) et CZP-CP(Na).

### Physiorption d'azote et densité apparente

Les isothermes adsorption-désorption de  $N_2$  et la distribution du diamètre des pores des quatre supports sont représentés sur la Figure III.11. Il apparaît que les supports présentent des isothermes de type IV. Au vu des volumes adsorbés, il semble que l'utilisation du sel de carbonate permet d'augmenter la surface spécifique par rapport à une synthèse utilisant  $Na_2CO_3$  comme agent précipitant. Tous les supports présentent une hystérésis de type H2, caractéristique de structures mésoporeuses de pores en encier (col étroit) ou plus probablement d'espaces entre les particules.

Le Tableau III.11 résume les propriétés texturales des supports en fonction des lavages. Le support CZP-CP(Na, faible lavage) présente une surface de  $23 \text{ m}^2/\text{g}$ , diminuée de plus de la moitié par rapport à la surface de  $51 \text{ m}^2/\text{g}$  du support CZP-CP(Na). Cette faible surface spécifique est

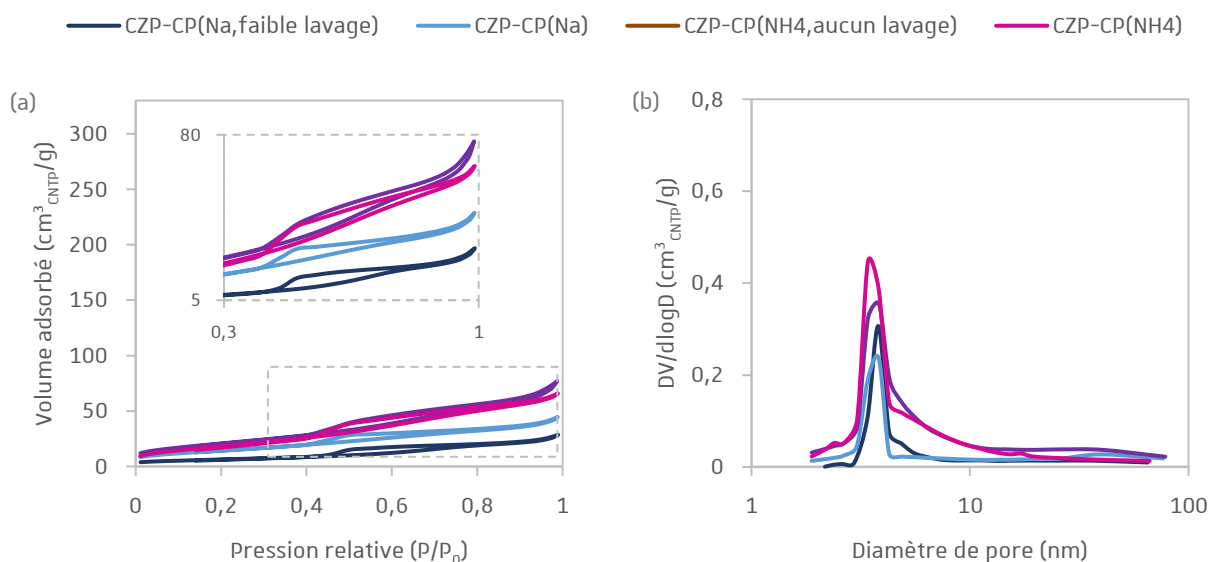


Figure III.11 : (a) Isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> et (b) distribution de la taille de pores, des supports CZP-CP(Na, faible lavage), CZP-CP(Na), CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage), CZP-CP(NH<sub>4</sub>).

	<b>CZP-CP(Na, faible lavage)</b>	<b>CZP-CP(Na)</b>	<b>CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage)</b>	<b>CZP-CP(NH<sub>4</sub>)</b>
<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	23	51	77	69
<b>V<sub>pores</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	0,06	0,07	0,13	0,11
<b>D<sub>pores</sub> (nm)</b>	6	5	5	5
<b>Densité apparente du catalyseur</b>	1,83	1,75	1,61	1,63

Tableau III.11 : Propriétés texturales des supports CZP-CP(Na, faible lavage), CZP-CP(Na), CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage), CZP-CP(NH<sub>4</sub>) ; densité apparente des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>).

probablement due à la forte teneur en sodium calculée par XPS. Ång *et al.*<sup>178</sup> ont travaillé sur des catalyseurs de cérine dopés au sodium et imprégnés de nickel (10% en masse) de type Ni/xNa/CeO<sub>2</sub> (x faisant référence à la variation du pourcentage massique de sodium dans le support). Les auteurs ont observé que la diminution de la surface spécifique, avec l'augmentation de la charge de Na, est principalement due à la pénétration de Na dans les pores du support d'oxyde de cérium pendant l'imprégnation, entraînant le blocage des pores et une diminution subséquente de la surface. Le matériau synthétisé avec le sel (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> n'ayant subi aucun lavage, CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage), présente des caractéristiques texturales plus intéressantes que celles du matériau CZP-CP(NH<sub>4</sub>), ayant subi un fort lavage. Ceci peut être expliqué par le fait que les ions ammonium sont bien décomposés thermiquement durant la calcination sous air. Il semble que cette décomposition génère de la porosité dans le support CZP et en augmente ainsi la surface spécifique. Les catalyseurs synthétisés avec le sel de carbonate d'ammonium sont légèrement moins denses (densité d'environ 1,6) que les catalyseurs synthétisés avec le sel de carbonate de sodium (densité d'environ 1,8).

### Diffraction des rayons X

La Figure III.12 présente les résultats de diffraction des rayons X sur poudre des catalyseurs issus de l'imprégnation des quatre supports discutés précédemment. Dans tous les cas, les supports CZP cristallisent sous la forme de deux oxydes, une phase mixte de type  $\text{Ce}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2$  tétragonale ( $P4_2/nmc$ ) et d'une phase  $\text{CeO}_2$  cubique pure ( $Fm3m$ ). Le praséodyme est probablement intégré dans un des oxydes constituant le support mais peut également être présent sous forme d'un oxyde simple, difficilement identifiable, comme discuté dans la partie III.2.2. Le nickel est présent sous la forme cristalline  $\text{NiO}$  cubique à face centrée.

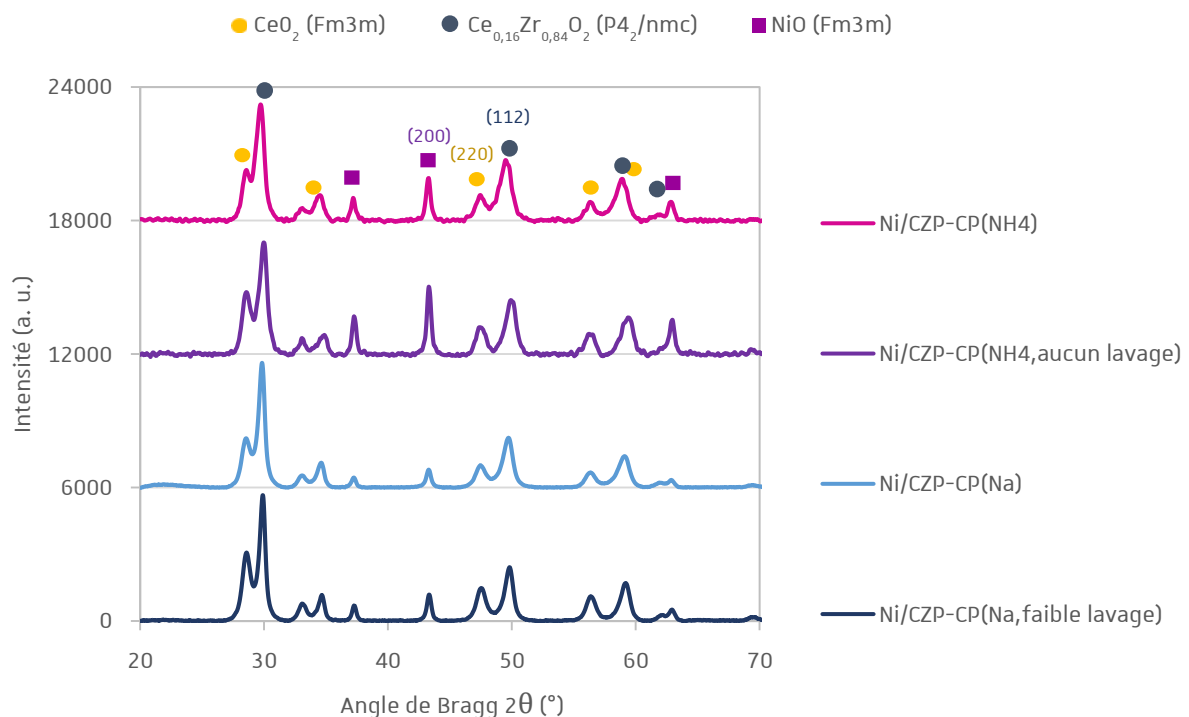


Figure III.12 : Diffractogrammes des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>).

Le Tableau III.12 liste les paramètres de maille pseudo-cubiques des différentes phases cristallines ainsi que les diamètres moyens des domaines cristallins correspondants. La taille des domaines cristallins de  $\text{CeO}_2$  et de l'oxyde de type  $\text{Ce}_{0,16}\text{Zr}_{0,84}\text{O}_2$  est légèrement plus importante dans le matériau faiblement lavé Ni/CZP-CP(Na, faible lavage) par rapport au matériau bien lavé Ni/CZP-CP(Na) (respectivement 10 et 12 nm contre 9 et 9 nm). Ceci est en accord avec les travaux de Ang *et al.*<sup>178</sup> qui ont observé, sur des catalyseurs de  $\text{CeO}_2$  dopés au Na et imprégnés de Ni ( $\text{Ni}/x\text{Na}/\text{CeO}_2$ ) déjà mentionnés précédemment, une augmentation de la taille des cristallites de  $\text{CeO}_2$  avec une augmentation de la charge de Na. Cet effet a été expliqué par la diffusion des cations  $\text{Na}^+$  (1,18 Å) dans

le réseau de CeO<sub>2</sub>. Xie *et al.*<sup>182</sup> ont également montré que les cations Na<sup>+</sup> sont capables de s'incorporer dans la structure cristalline interne de ZrO<sub>2</sub> durant la synthèse. Dans le cas des matériaux synthétisés à partir de carbonates de sodium, quelle que soit l'intensité du lavage, le paramètre de maille de CeO<sub>2</sub> et de l'oxyde de type Ce<sub>0,16</sub>Zr<sub>0,84</sub>O<sub>2</sub> est de 5,41 et 5,18 Å respectivement. Ce résultat n'est pas en accord avec les hypothèses citées précédemment car la substitution de Ce<sup>4+</sup> ou Zr<sup>4+</sup> par des cations de Na<sup>+</sup> plus gros devrait générer une expansion du réseau et donc une augmentation du paramètre maille. Le paramètre de maille de l'oxyde de type Ce<sub>0,16</sub>Zr<sub>0,84</sub>O<sub>2</sub> est plus faible dans le cas du matériau Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage) que dans le cas du matériau Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>), respectivement 5,16 Å et 5,20 Å, attestant d'une forte différence de composition de cet oxyde mixte. Le lavage des précurseurs carbonates synthétisés avec le sel d'ammonium semble donc avoir un effet sur la composition des phases cristallines. Un lavage intense tend à favoriser la cristallisation d'une phase mixte plus riche en cériine.

Malgré les meilleures propriétés texturales des matériaux obtenus avec le sel d'ammonium par rapport à ceux obtenus avec le sel de sodium, il ne semble pas y avoir d'effet sur la taille des cristallites de NiO, autour de 20 nm, reflétant une dispersion identique pour les quatre catalyseurs.

	<i>Ni/CZP-CP(Na, faible lavage)</i>	<i>Ni/CZP-CP(Na)</i>	<i>Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage)</i>	<i>Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>)</i>
<b><math>a_{\text{CeO}_2}</math> (Å)</b>	5,41	5,41	5,41	5,41
<b><math>D_{\text{CeO}_2}</math> (nm)</b>	10	9	9	8
<b><math>a_{\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2}</math> (Å)</b>	5,18	5,18	5,16	5,20
<b><math>D_{\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2}</math> (nm)</b>	12	9	9	8
<b><math>a_{\text{NiO}}</math> (Å)</b>	4,18	4,18	4,17	4,18
<b><math>D_{\text{NiO}}</math> (nm)</b>	<b>20</b>	<b>19</b>	<b>21</b>	<b>20</b>

Tableau III.12 : Paramètres de maille et tailles des cristallites des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>).

### **Réduction en température programmée**

Le Tableau III.13 donne la consommation d'hydrogène des supports CZP-CP(Na, faible lavage), CZP-CP(Na), CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage), CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et des supports imprégnés. Le pourcentage de réduction de la cériine des supports préparés avec le sel d'ammonium est de 79-84%. Il est légèrement plus élevé que celui calculé pour les supports formés à partir du sel de sodium (75-77%). Pour les matériaux imprégnés, il apparaît que la réductibilité de la cériine est totale quel que soit le sel de précipitation utilisé ou l'intensité du lavage.

<sup>182</sup> Xie H., Lu J., Shekhar M., Elam J.W., Delgass W.N., Ribeiro F.H., Weitz E., Poepplmeier K.R. *ACS Catalysis*. 2013, 3(1), 61-73.

	<b>CZP-CP(Na, faible lavage)</b>		<b>CZP-CP(Na)</b>		<b>CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage)</b>		<b>CZP-CP(NH<sub>4</sub>)</b>	
	Support	Catalyseur	Support	Catalyseur	Support	Catalyseur	Support	Catalyseur
<b>Consommation H<sub>2</sub> (mmol/g)</b>	1,03	2,86	1,00	2,84	1,11	2,84	1,04	2,85
<b>Réduction Ce<sup>4+</sup> (%)</b>	77	99	75	97	84	97	79	98

Tableau III.13 : Consommation totale d'hydrogène (TPR) et pourcentage de réduction de la cérine des supports CZP-CP(Na, faible lavage), CZP-CP(Na, lavage), CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage), CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et des catalyseurs correspondants.

### Désorption d'H<sub>2</sub> en température programmée

Une analyse par TPD-H<sub>2</sub> a été réalisée sur ces catalyseurs afin de calculer la surface métallique accessible et la dispersion de la phase métallique active. Les courbes de désorption d'hydrogène sont présentées dans la Figure III.13.

Différents pics de désorption peuvent être observés dans les profils TPD-H<sub>2</sub>, en accords avec des sites de forces d'adsorption différentes.<sup>183</sup> Il apparaît clairement qu'il y a une forte influence des sels précipitants utilisés sur les températures de désorption. Une zone large de désorption présentant deux sommets à environ 600 °C et 770 °C est observée pour les matériaux Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CP(Na, faible lavage). Pour Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage) la désorption de l'hydrogène est observée dès les basses températures, est maximale vers 230-260 °C et continue jusqu'à environ 800 °C.

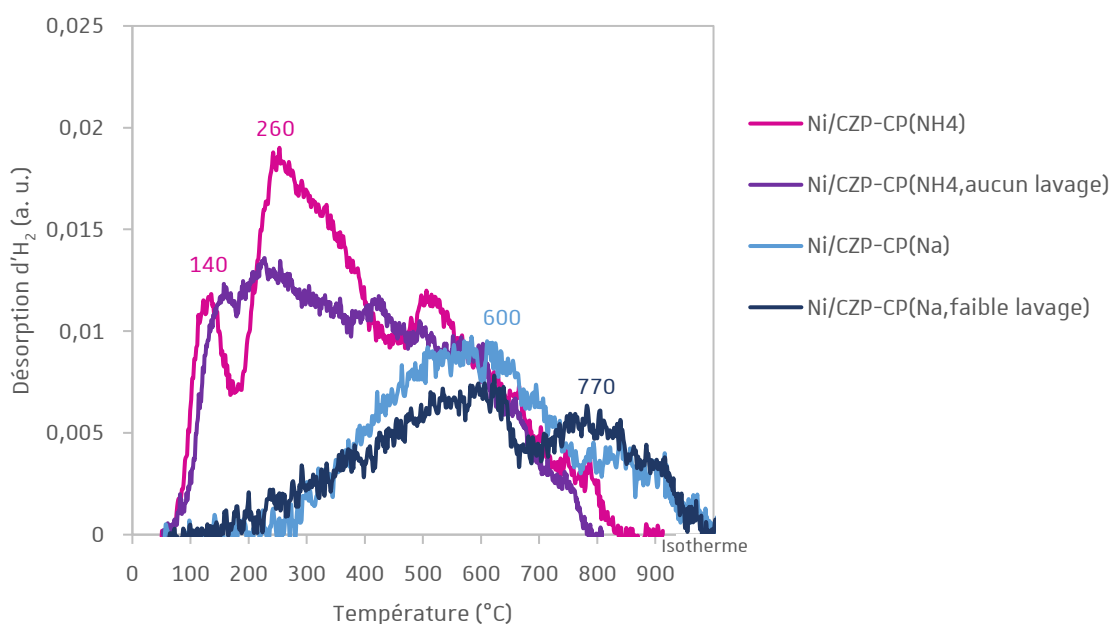


Figure III.13 : Profils TPD-H<sub>2</sub> des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>), normalisés à la masse de l'échantillon.

<sup>183</sup> De Fretas Silva T., Dias J.A.C., Guim arães Maciel C., Assaf J.M. *Catalysis Science & Technology*. 2013, 3(3), 635-643.



Les valeurs de surface métallique et de dispersion sont présentées dans le Tableau III.14. La surface métallique des catalyseurs synthétisés avec le sel  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  est plus élevée (environ  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que celle des catalyseurs synthétisés avec le sel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (environ  $4 \text{ m}^2/\text{g}$ ). Ces résultats semblent être cohérents avec les résultats de physisorption d'azote, où la surface spécifique des supports synthétisés avec  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (environ  $70 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est plus élevée que celle des catalyseurs synthétisés avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $<50 \text{ m}^2/\text{g}$ ), permettant une meilleure dispersion du nickel. Bien que la taille des cristallites de NiO, calculée par analyse DRX, suppose une dispersion inchangée au cours de la réduction, cette technique d'analyse n'est pas sensible à la surface des particules. Kruissink *et al.*<sup>131</sup> ont étudié l'évolution de la surface de nickel en fonction de la teneur en impuretés de sodium dans des catalyseurs coprécipités Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ils ont observé que la surface de nickel décroît avec l'augmentation de la teneur en sodium : pour <0,01, 2,0 et 4,0% en masse de sodium, la surface de nickel métallique décroît respectivement à 29, 22 et  $8 \text{ m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ . Pour des supports de cérine ce phénomène a également été observé. Ang *et al.*<sup>178</sup>, qui ont travaillé sur des catalyseurs dopés au Na (Ni/xNa/CeO<sub>2</sub>), déjà cités, ont montré que la dispersion du métal diminue avec l'augmentation de la charge de Na. Les auteurs ont conclu que cette faible dispersion est causée par la diminution de la surface spécifique des matériaux avec des charges de Na plus élevées. Komaya *et al.*<sup>179</sup> ont également observé que la présence de Na, dans des échantillons de catalyseurs Ru/TiO<sub>2</sub>, affecte fortement la surface de Ru disponible pour l'adsorption d'H<sub>2</sub>. Les auteurs ont montré que la diminution de la surface métallique disponible est causée par l'encapsulation des particules de Ru par des dérivés de TiO<sub>2</sub> amorphes de type Na<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>. Il est donc possible que l'augmentation de la surface de nickel des matériaux synthétisés avec le sel d'ammonium soit causée par la présence d'un type de nickel supplémentaire qui est recouvert de Na<sup>+</sup> dans le cas des matériaux synthétisés avec le sel de sodium. Ce résultat est cohérent avec les profils TPD-H<sub>2</sub> qui présentent pour les quatre matériaux des allures de désorption similaires à haute température uniquement. L'absence de zone de désorption à basse température pour les catalyseurs synthétisés avec le sel de sodium pourrait être représentative de ce type de nickel recouvert de Na sans lavage suffisant.

	<i>Ni/CZP-CP(Na, faible lavage)</i>	<i>Ni/CZP-CP(Na)</i>	<i>Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage)</i>	<i>Ni/CZP- CP(NH<sub>4</sub>)</i>
<b>H<sub>2</sub> désorbé (mmol/g)</b>	0,049	0,055	0,082	0,087
<b>S<sub>Ni<sup>0</sup></sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>3,9</b>	<b>4,3</b>	<b>6,4</b>	<b>6,8</b>
<b>Dispersion Ni<sup>0</sup> (%)</b>	6	7	10	10
<b>D<sub>Ni<sup>0</sup></sub> (nm)</b>	<b>17</b>	<b>16</b>	<b>11</b>	<b>10</b>

Tableau III.14 : Quantité totale d'hydrogène désorbé (TPD-H<sub>2</sub>), surface de Ni<sup>0</sup>, taille des particules de Ni<sup>0</sup> et dispersion de Ni<sup>0</sup> des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>).

### Désorption de CO<sub>2</sub> en température programmée

Afin d'obtenir des informations sur la répartition des sites basiques à la surface des supports, des expériences de désorption en température programmée ont été réalisées en utilisant CO<sub>2</sub> comme molécule sonde. La force des sites basiques, c'est-à-dire faible, intermédiaire, forte et très forte, a été estimée à partir des profils de désorption de CO<sub>2</sub>, pour les plages de températures respectives de 50-200, 200-400, 400-650 et >650 ° C.<sup>166</sup> Les courbes TPD-CO<sub>2</sub> des supports sont présentées dans la Figure III.14 (sauf celui du support CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage) qui n'a pas été réalisé). Les profils obtenus sont normalisés à la surface spécifique de l'échantillon. Les trois supports étudiés présentent des profils de désorption de CO<sub>2</sub> différents. Tous les supports présentent un pic de désorption vers 130 °C. L'intensité de ce pic est cependant bien plus importante pour le support CZP-CP(NH<sub>4</sub>), reflétant un plus grand nombre de sites de faible basicité pour ce matériau par unité de surface. Le matériau CZP-CP(NH<sub>4</sub>) ne possède pas de site de très forte basicité. Pour CZP-CP(Na) (lavage intense également) la basicité est décalée vers une intensité un peu plus forte. La majorité des sites est de basicité intermédiaire. Le support CZP-CP(Na, faible lavage) possède le moins de sites de basicité intermédiaire mais possède une quantité importante de sites de très forte basicité (pic intense à 790 °C). La présence de sites de très forte basicité semble donc être au détriment des sites moins basiques. L'augmentation de la force basique du support CZP-CP(Na, faible lavage) peut être corrélée à la présence de sodium en surface. La présence de cet oxyde basique ou la possible formation de liaisons Na-O-M (M=Ce, Zr, Pr) affirmée par Ang *et al.*<sup>178</sup>, peut expliquer l'augmentation de l'affinité de ces oxygène basiques pour CO<sub>2</sub>.

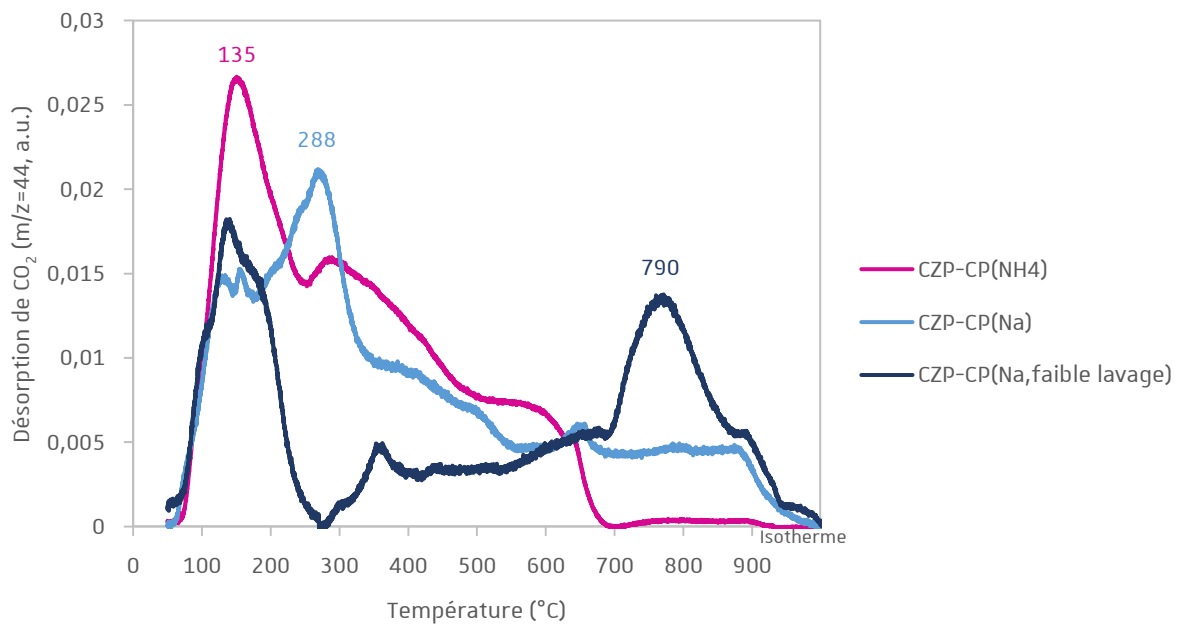


Figure III.14 : Profils TPD-CO<sub>2</sub> des supports CZP-CP(Na, faible lavage), CZP-CP(Na) et CZP-CP(NH<sub>4</sub>), normalisés à la surface spécifique.

En comparant les résultats de TPD-H<sub>2</sub> et de TPD-CO<sub>2</sub>, il apparaît que le catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>), et probablement également le catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,aucun lavage), est le seul à montrer des zones de désorption similaires. Ce catalyseur a l'avantage d'être capable de désorber H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> dès les basses températures, ce qui est favorable à la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub> qui est réalisée, dans ce travail, entre 250 et 450 °C.

### III.3.1.3 Performance catalytique

#### Tests catalytiques

Les conditions classiques correspondent aux conditions décrites dans le paragraphe II.2.2, à savoir un GHSV de 45 000 h<sup>-1</sup> en condition de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> et un GHSV de 50.000 h<sup>-1</sup> en condition post co-électrolyse. Le Tableau III.15 résume les masses de catalyseurs utilisées et la surface de nickel mises en jeu dans le lit de catalyseur. Malgré de plus faibles masses de catalyseur utilisées en raison de la plus faible densité apparente des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,aucun lavage) et Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) par rapport aux catalyseurs supportés synthétisés avec le sel de sodium, les surfaces de nickel mises en jeu sont plus élevées pour ces catalyseurs (0,55 et 0,60 m<sup>2</sup> contre 0,42 et 0,41 m<sup>2</sup> pour Ni/CZP-CP(Na,faible lavage) et Ni/CZP-CP(Na).

	<i>Ni/CZP-CP(Na, faible lavage)</i>	<i>Ni/CZP-CP(Na)</i>	<i>Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage)</i>	<i>Ni/CZP- CP(NH<sub>4</sub>)</i>
<b>Densité apparente</b>	1,83	1,75	1,61	1,63
<b>Test catalytique : masse (mg)</b>	99	95	87	88
<b>Test catalytique : surface Ni<sup>0</sup> (m<sup>2</sup>)</b>	0,42	0,41	0,55	0,60

Tableau III.15 : Densité apparente des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) ; masse de catalyseur utilisée pour les tests catalytique en co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> (45 000 h<sup>-1</sup>) et en mélange post co-électrolyse (50 000 h<sup>-1</sup>) et surface de Ni<sup>0</sup> associée (calculée à partir de S<sub>Ni<sup>0</sup></sub>, TPD-H<sub>2</sub>).

Il apparaît clairement dans la Figure III.15 que les catalyseurs supportés synthétisés avec le sel d'ammonium sont les seuls actifs à basse température en co-méthanation CO/CO<sub>2</sub>. Le flux de réactif chauffé par le four à 250 °C permet d'initier les réactions, augmentant la température dans le lit réactionnel *via* les réactions exothermiques de méthanation. Dans ces conditions, la température du thermocouple interne placé sous le lit de catalyseur atteint 271 °C. Les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,aucun lavage) et Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) présentent une activité catalytique identique. Le catalyseur Ni/CZP-CP(Na) atteint l'activité des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,aucun lavage) et Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) à 400 °C, proche de l'équilibre thermodynamique. La plus faible activité de ce catalyseur peut être expliquée par la plus faible surface de nickel métallique mise en jeu dans le test. Une autre explication est basée

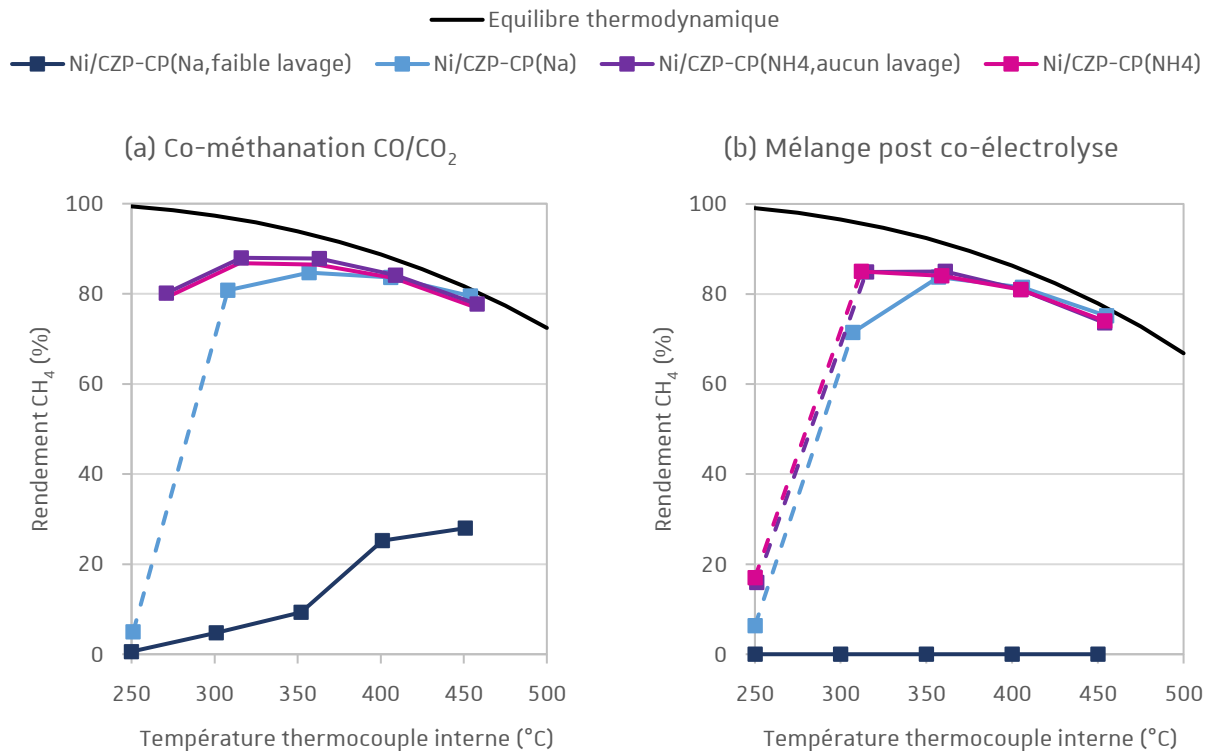


Figure III.15 : Résultats catalytiques des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), Ni/CZP-CP(Na), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>), (a) en méthanation CO/CO<sub>2</sub> (45 000 h<sup>-1</sup>) et (b) en mélange réactionnel post co-électrolyse (50 000 h<sup>-1</sup>), à pression atmosphérique.

sur les résultats de l'analyse TPD-CO<sub>2</sub> (Figure III.14) qui a mis en évidence un nombre équivalent de sites de basicité faible à forte (50-650 °C) par unité de surface pour les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZP-CP(Na) mais également la présence de sites de très forte basicité (température de désorption >650 °C) dans le cas du catalyseur Ni/CZP-CP(Na). Etant donné que la surface spécifique du catalyseur Ni/CZP-CP(Na) et la masse de catalyseur utilisée sont inférieures à celles du catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>), le nombre de sites basiques capables de chimisorber CO<sub>2</sub> est moins important dans ce cas. De plus, les sites fortement basiques (>650 °C) n'ont potentiellement pas une forte activité pour la réaction de méthanation entre 250 et 450 °C. Le catalyseur Ni/CZP-CP(Na, faible lavage) est peu actif en co-méthanation, le rendement en CH<sub>4</sub> n'est que de 28% à 450 °C. Notons que les résultats catalytiques du matériau Ni/CZP-CP(Na, faible lavage) présentés dans la Figure III.15 correspondent aux rendements obtenus durant le premier cycle de température, après quoi le catalyseur s'est totalement désactivé. Notons également qu'un dépôt noir, caractéristique d'un dépôt de carbone, a été observé après test au niveau du lit catalytique usagé. À nouveau, l'analyse TPD-CO<sub>2</sub> peut expliquer ce résultat car ce catalyseur, en raison de la forte teneur en sodium, présente une plus forte concentration de sites de forte basicité (> 650 °C) au détriment de ceux de basicité intermédiaire (250-450 °C). La faible activité du catalyseur Ni/CZP-CP(Na, faible lavage) est en accord avec les travaux de Kruissink *et al.*<sup>131</sup> qui ont étudié l'influence des impuretés de sodium sur l'activité de méthanation de CO (H<sub>2</sub>/CO 85/15, 300 °C, P<sub>atm</sub>) de catalyseurs coprécipités Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. L'activité spécifique de méthanation de CO s'est avérée décroître sensiblement suite à la présence d'impuretés de sodium : 0,82, 0,69, 0,01 et 0,003 mol<sub>CH<sub>4</sub></sub>/g<sub>cat</sub>/h pour respectivement <0,01, 0,09, 4,0 et 4,1% en masse de sodium. Kamayo *et al.*<sup>179</sup>, qui

ont mis en évidence la diminution de la surface de ruthénium disponible dans les catalyseurs de type Ru/TiO<sub>2</sub> en présence de Na, ont mis en évidence deux types d'hydrogène en interaction avec Ru : l'hydrogène chimisorbé sur Ru et l'hydrogène chimisorbé sur Ru à proximité de Na. Les auteurs ont conclu que l'hydrogène à proximité de Na présente une mobilité réduite. Les résultats catalytiques d'hydrogénation de CO ont montré que la consommation de CO n'est pas affectée par la présence de Na mais la formation de CH<sub>4</sub> l'est fortement au profit des réactions de croissance de chaîne, particulièrement pour la formation d'oléfine C<sub>2</sub> et C<sub>4</sub> au profit des paraffines correspondantes. D'autres auteurs<sup>180,181</sup> sont également en accord avec ces observations. Une réaction parallèle importante aux réactions de croissance de chaîne est la réaction de Boudouard, qui conduit au dépôt de carbone sur la surface du catalyseur, provoquant la désactivation.<sup>184</sup> Il semble donc que la réaction de Boudouard (mise en évidence par le dépôt de carbone) soit favorisée sur ce catalyseur au profit de la formation de méthane en raison de la diminution de l'adsorption d'hydrogène et de la diminution de sa mobilité sur le métal. Un test complémentaire effectué sur ce catalyseur sera présenté par la suite dans le but de donner plus d'explications sur la faible activité.

L'ajout de CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O influe sur l'activité des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage) et Ni/CZP(NH<sub>4</sub>) qui perdent leur activité à 250 °C. Dans ces conditions de post-co-électrolyse, les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage) et Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) présentent encore une activité catalytique identique. L'activité de ces catalyseurs à 300 °C (environ 85% de rendement en CH<sub>4</sub>) est tout de même supérieure à celle du catalyseur Ni/CZP-CP(Na) (environ 71% de rendement en CH<sub>4</sub>). Le catalyseur Ni/CZP-CP(Na, faible lavage) n'est pas actif en conditions réactionnelles post co-électrolyse.

### **Diffraction des rayons X après réduction et après test**

Les diffractogrammes de poudre des catalyseurs réduits et après test Ni/CZP-CP(Na, faible lavage) et Ni/CZP-CP(Na), et du catalyseur réduit Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage), sont présentés dans la Figure III.16. Il apparaît que la procédure de réduction a bien permis de réduire tout le nickel en Ni<sup>0</sup> pour chacun des catalyseurs, confirmant ainsi une des hypothèses de base pour le calcul de la réductibilité de la cérine à partir des données TPR. Le catalyseur Ni/CZP-CP(Na, faible lavage) après test présente une raie de faible intensité caractéristique de NiO. La réoxydation partielle ou superficielle (coquille) de la phase métallique pourrait expliquer la perte d'activité catalytique.

Concernant le catalyseur Ni/CZP-CP(Na), la taille des cristallites de Ni<sup>0</sup> augmente légèrement après test (29 nm contre 24 nm après réduction) (Tableau III.16), impliquant une diminution de la surface de Ni<sup>0</sup> après test par frittage durant la réaction. La taille des cristallites de Ni<sup>0</sup> n'est pas modifiée pour le catalyseur Ni/CZP-CP(Na, faible lavage) après test.

---

<sup>184</sup> Brown R.C. Livre : Thermochemical Processing of Biomass : Conversion into Fuels, Chemicals and Power. John Wiley & Sons. 2011, 394 p.

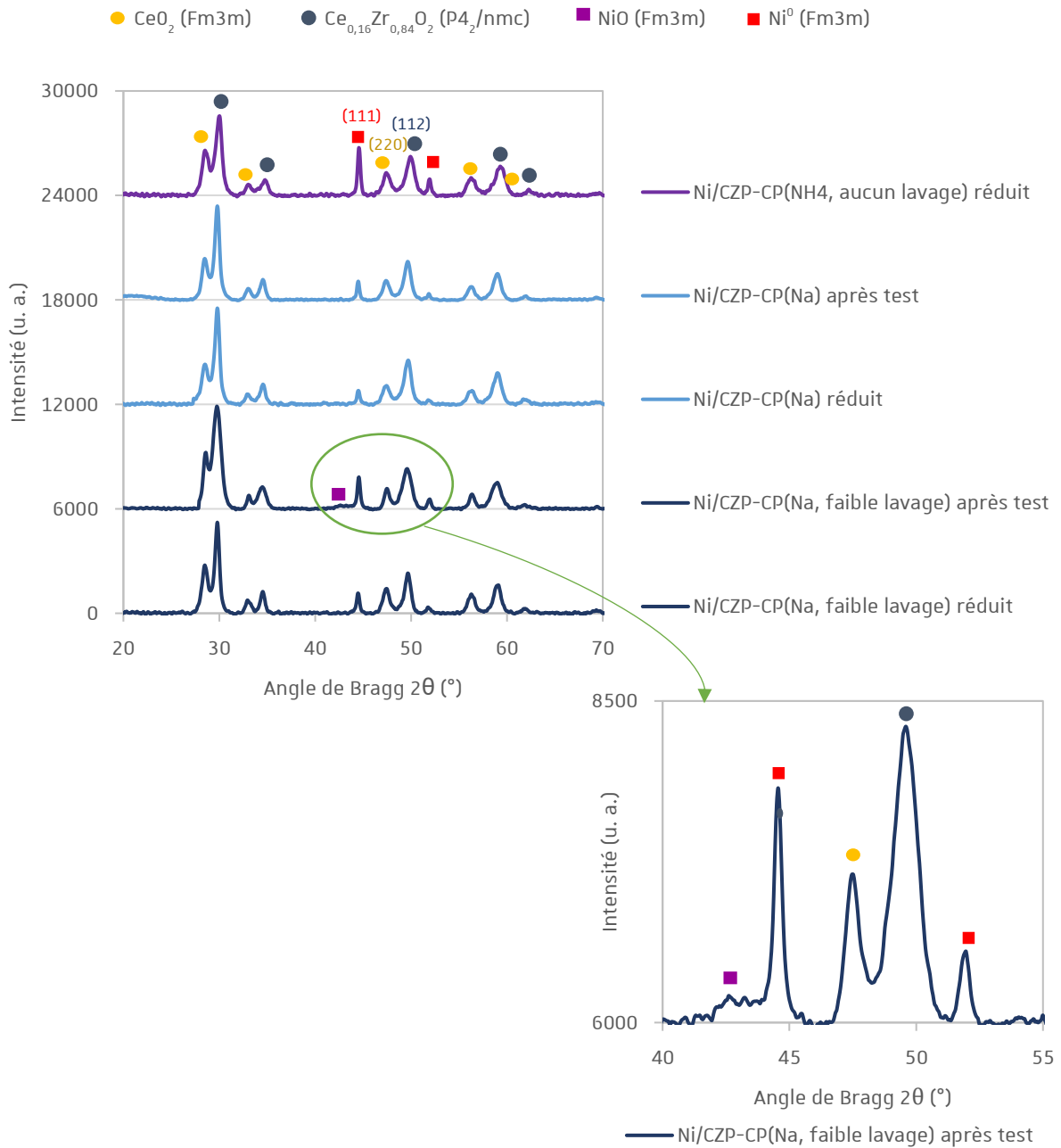


Figure III.16 : Diffractogrammes RX des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,faible lavage) et Ni/CZP-CP(Na) et Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) après réduction et après test.

		<b>D<sub>Ni<sup>0</sup> (nm)</sub></b>
<b>Ni/CZP-CP(Na,faible lavage)</b>	Après réduction	23
	Après test	23
<b>Ni/CZP-CP(Na)</b>	Après réduction	24
	Après test	29

Tableau III.16 : Tailles des cristallites de nickel des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,faible lavage) et Ni/CZP-CP(Na) après réduction et après test. (- : non présent).

### **Test complémentaire sur le catalyseur Ni/CZP-CP(Na, faible lavage)**

Ce test a été réalisé afin d'essayer de donner plus d'explications sur la faible activité du catalyseur Ni/CZP-CP(Na, faible lavage). Le catalyseur a été testé en méthanation de CO, CO<sub>2</sub> et CO/CO<sub>2</sub> dans les conditions de composition d'entrée décrites dans le Tableau III.17. Pour les tests en méthanation de CO et de CO<sub>2</sub>, les débits de CO<sub>2</sub> et CO ont été alternativement stoppés par rapport aux conditions de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub>, et l'hydrogène est alors en large sur-stœchiométrie pour ces réactions.

<b>Débits en ml/min</b>	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>N<sub>2</sub></b>
<b>Co-méthanation CO/CO<sub>2</sub></b>	31,5	5,4	3,6	5,0
<b>Méthanation CO<sub>2</sub></b>	31,5	-	3,6	5,0
<b>Méthanation CO</b>	31,5	5,4	-	5,0

Tableau III.17 : Compositions gazeuses en méthanation de CO, de CO<sub>2</sub> et en co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> pour le test complémentaire réalisé sur le catalyseur Ni/CZP-CP(Na, faible lavage), à pression atmosphérique.

La Figure III.17 illustre la conversion de carbone en fonction du temps, dans différentes conditions de composition et de température. Le catalyseur est actif en méthanation de CO<sub>2</sub> avec une conversion de 99% à 450 °C et une conversion de 93% à 350 °C. A 300 °C, la conversion de CO<sub>2</sub> chute à 28%. A cette même température, après ajout de CO au mélange des réactifs, la conversion CO<sub>x</sub> chute à 3% et est égale à celle obtenue en test classique de co-méthanation (voir Figure III.16). A la suite, le débit de CO est arrêté et la conversion de CO<sub>2</sub> atteint 15% à 300 °C, valeur bien inférieure à la conversion de 28% avant l'injection de CO. Une réduction à 450 °C durant 1 h sous hydrogène permet de retrouver l'activité. Notons qu'un test de réduction sous hydrogène à 400 °C durant 1 h s'est révélé insuffisant pour réactiver le catalyseur, excluant ainsi une désactivation liée à l'oxydation de la phase métallique, facilement réduite à 400 °C sous hydrogène. Il est donc très probable que la perte d'activité sous CO soit liée à la présence de carbone en surface, stable sous hydrogène à 400 °C et hydrogéné à la température de 450 °C. Après réactivation, l'activité du catalyseur en co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> à 350 °C est de 71%, bien supérieure à celle mesurée lors du test catalytique présenté dans la Figure III.16 (9%). Il y a donc bien un effet négatif des basses températures (250-300 °C) en co-méthanation qui impacte l'activité à 350 °C. Le catalyseur montre 100% de conversion en méthanation de CO à 350 °C, conversion qui chute à 12% à 300 °C. Enfin, le catalyseur se désactive avec le temps malgré une augmentation de la température à 350 °C.

En résumé, à des températures inférieures à 350 °C, il semble que la réaction de Boudouard soit favorisée sur ce catalyseur, entraînant la formation de dépôts de carbone en surface causant sa désactivation. Une régénération sous hydrogène à partir de 450 °C permet l'élimination du carbone et permet au catalyseur de retrouver son activité.

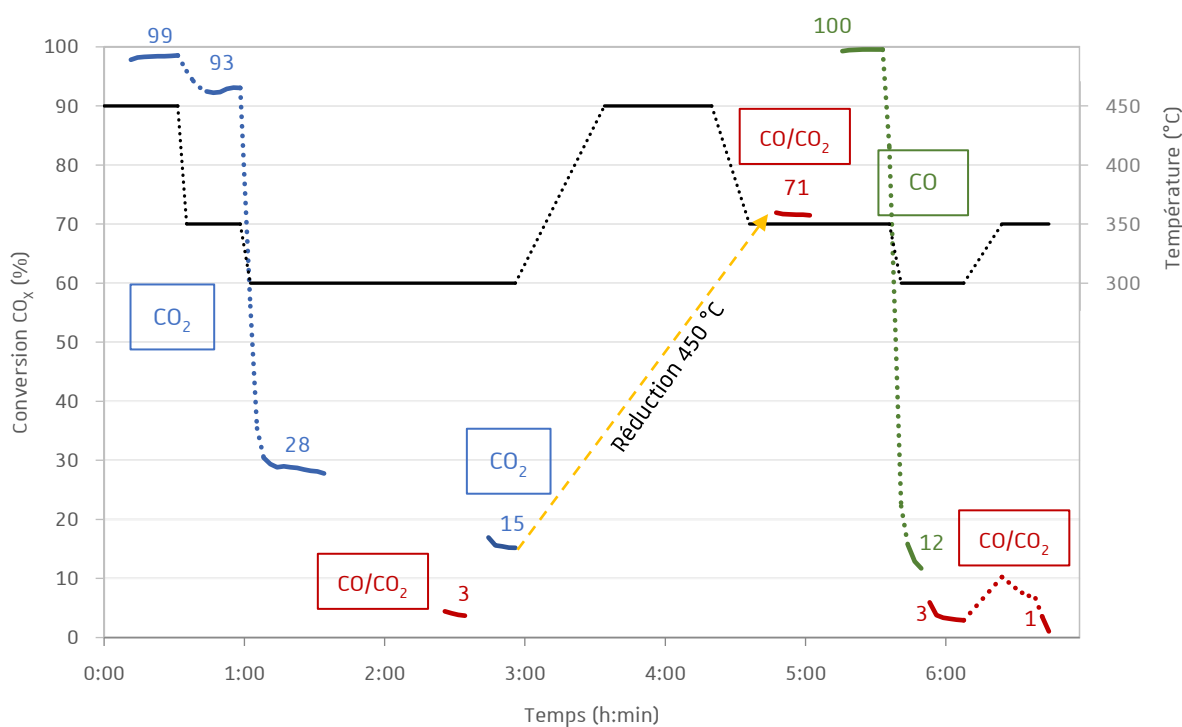


Figure III.17 : Test complémentaire, conversion de CO (en vert), CO<sub>2</sub> (en bleu), CO/CO<sub>2</sub> (en rouge) et température (en noir) en fonction du temps, réalisé sur le catalyseur Ni/CZP-CP(Na, faible lavage).

### **Test catalytique en conditions sévères (co-méthanation CO/CO<sub>2</sub>)**

L'activité des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, aucun lavage) et Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) étant similaires et les conversions proches de la limite thermodynamique à basse température (voir Figure III.15), il a été choisi de comparer ces catalyseurs en co-méthanation de CO/CO<sub>2</sub> dans des conditions plus sévères. Pour ce faire, les masses des catalyseurs indiquées dans le Tableau III.14 ont été divisées par deux et les débits de chaque gaz ont été doublés. Le GHSV atteint alors 180 000 h<sup>-1</sup> en conditions sévères contre 45 000 h<sup>-1</sup> en conditions de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> classique. La Figure III.18 présente le rendement de méthane en fonction du temps à différents paliers de température entre 250 °C et 150 °C.

Il apparaît clairement que l'activité de ces deux catalyseurs est similaire. Le rendement en méthane diminue avec la température, passant de 77% à 250 °C à 71% à 200 °C puis à 64% à 175 °C. Les catalyseurs ne montrent plus d'activité à 150 °C.

Ainsi il n'y a aucune influence du lavage des précurseurs mixtes sur l'activité catalytique des matériaux synthétisés à partir de l'agent précipitant (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Ce résultat est tout à fait satisfaisant dans l'optique de produire à plus grande échelle des matériaux actifs à basse température.



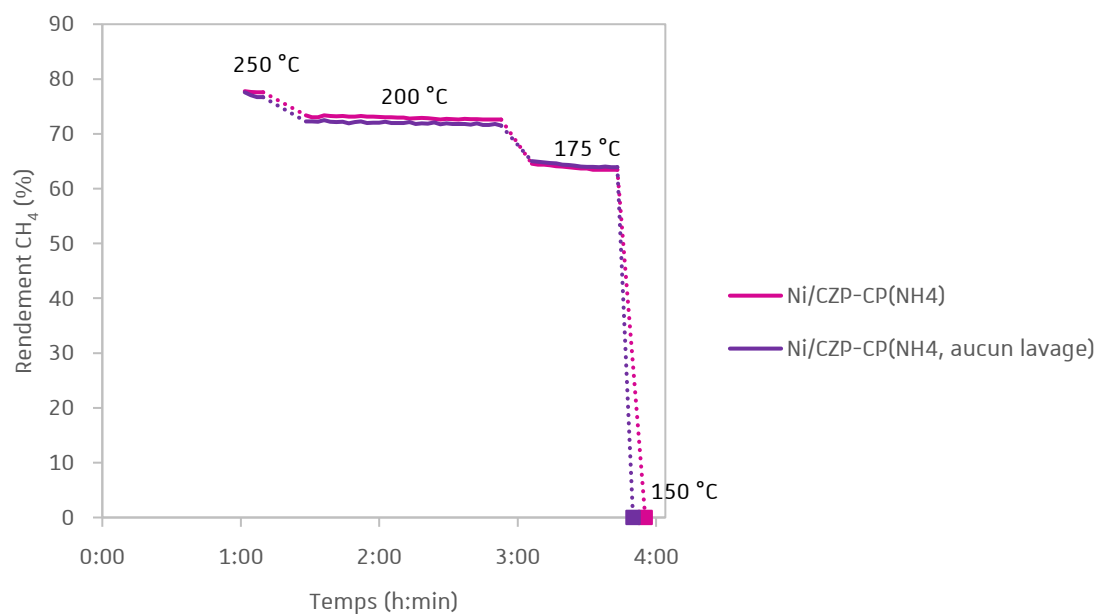


Figure III.18 : Rendement en  $\text{CH}_4$  en fonction du temps et des paliers de température (250, 200, 175 et 150 °C) en conditions sévères de co-méthanation  $\text{CO/CO}_2$  ( $180\,000\text{ h}^{-1}$ ) pour les catalyseurs  $\text{Ni/CZP-CP(NH}_4, \text{ aucun lavage)}$  et  $\text{Ni/CZP-CP(NH}_4)$ , à pression atmosphérique.

### Résumé de la section III.3.1 : Effet des sels de copréciipitation

- L'utilisation de l'agent précipitant  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , par rapport à  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , permet l'obtention d'un matériau aux meilleures propriétés texturales, induisant une probable meilleure dispersion de  $\text{Ni}^0$  (TPD- $\text{H}_2$ ).
- Le support faiblement lavé synthétisé avec le sel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  présente d'importants résidus de Na en surface qui augmentent la quantité de sites de forte basicité et conduisent à une forte baisse de l'activité catalytique. Ce type de matériau est fortement sujet à la désactivation par dépôt de carbone.
- Les synthèses à partir de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  comme agent précipitant, quelle que soit l'intensité du lavage, permettent la formation d'un support possédant majoritairement des sites de basicité intermédiaire et des sites de désorption de l'hydrogène à basse température, rendant ainsi les catalyseurs actifs en co-méthanation  $\text{CO/CO}_2$  dès 175 °C.

### III.3.2 Effet du tensioactif et comparaison avec un support industriel

#### III.3.2.1 But et nomenclature

L'utilisation d'un agent structurant pour la synthèse de solides mésoporeux a récemment ouvert de nouvelles opportunités pour la conception de matériaux présentant des surfaces spécifiques élevées.<sup>146</sup> Ce procédé entraîne une copie inverse de l'agent structurant au niveau du matériau.<sup>185</sup> Généralement ces matériaux ont des tailles de pores spécifiques permettant leur application comme tamis moléculaire pour les réactions souhaitées. Les agents structurants peuvent être classés en deux catégories : durs et souples. Les agents structurants durs sont généralement des matériaux à l'état solide avec une structure et une morphologie particulières, tels que les nanoparticules de SiO<sub>2</sub>, tandis que les agents structurants souples sont généralement dans un état semblable à un fluide, tels que les émulsions *via* un tensioactif.<sup>186,187</sup> La procédure de synthèse de matériaux *via* un agent structurant est généralement divisée en trois étapes. La première étape est la préparation de l'agent structurant. Deuxièmement, une méthode de synthèse, telle la précipitation, la méthode sol-gel ou la combustion du gel, est utilisée et est assistée par l'agent structurant pour synthétiser le matériau. L'élimination de l'agent structurant est la dernière étape et sa méthode dépend du type d'agent structurant utilisé. Les agents structurants souples peuvent être éliminés par lavage ou bien spontanément lors de la calcination du matériau. Les agents structurants durs, qui résistent à des températures élevées, doivent être éliminés par des réactions chimiques (traitement acide par exemple) souvent peu respectueuses de l'environnement. C'est pour cette raison notamment que les tensioactifs sont souvent utilisés.<sup>188</sup> Toutefois, par rapport aux agents structurants durs, un plus faible contrôle de la morphologie du matériau cible est obtenu avec l'utilisation des tensioactifs et ces derniers agissent alors plutôt comme des « amplificateurs de surface » ou des « pseudo-agents structurants ».<sup>189</sup>

Les tensioactifs sont des molécules bifonctionnelles qui contiennent une tête hydrophile et une queue hydrophobe. Les tensioactifs se distinguent en quatre groupes selon la nature de la partie hydrophile : anioniques, cationiques, zwitterioniques ou non ioniques. Les tensioactifs anioniques ne peuvent pas être utilisés car ils précipitent directement avec les sels de nitrates métalliques. Le tensioactif cationique CTAB (bromure de cétyl-triméthyl-ammonium) est souvent utilisé dans la

---

<sup>185</sup> Thomas A., Goettmann F., Antonietti M. *Chemistry of Materials*. 2008, 20(3), 738-755.

<sup>186</sup> Rodriguez-Abreu C., Vilanova N., Solans C., Ujihara M., Imae T., López-Quintela A., Lopez-Quintela A. *Nanoscale Research Letters*. 2011, 6(1), 330, 7 pages.

<sup>187</sup> Xie Y., Kocaefe D., Chen C., Kocaefe Y. *Journal of Nanomaterials*. 2016, 2016, 10 pages.

<sup>188</sup> Alvar E.N., Rezaei M., Alvar H.N. *Powder Technology*. 2010, 198(2), 275-278.

<sup>189</sup> Terribile D., Trovarelli A., Llorca J., De Leitenburg C., Dolcetti G. *Journal of Catalysis*. 1998, 178(1), 299-308.

littérature pour obtenir des matériaux avec des surfaces spécifiques élevées,<sup>145,190-193</sup> permettant une meilleure dispersion de la phase active. Son rôle dans la synthèse coprécipitation a déjà été préalablement discuté dans la partie I.4.4.

Le matériau ainsi préparé, par voie coprécipitation assistée par le tensioactif CTAB, sera noté CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T). Il sera comparé au matériau CZP-CP(NH<sub>4</sub>) déjà étudié dans la partie III.3.1. Ces supports seront également comparés à un support industriel (CZP-com) de composition Ce<sub>0,33</sub>Zr<sub>0,63</sub>Pr<sub>0,04</sub>O<sub>1,99</sub> identique, fourni par Rhodia (actuellement Solvay), également synthétisé par coprécipitation assistée par un tensioactif.

L'imprégnation de Ni sur le support commercial CZP-com a été réalisée suivant la même procédure que pour les supports CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T), décrite dans le paragraphe II.3.2. Le Tableau III.18 récapitule les codes des supports suivant leur méthode de préparation ainsi que les codes des supports imprégnés qui forment les catalyseurs.

<b>Synthèse, agent précipitant</b>	<b>Tensioactif</b>	<b>Code du support</b>	<b>Code du catalyseur</b>
Coprécipitation, (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Non	CZP-CP(NH <sub>4</sub> )	Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> )
	Oui	CZP-CP(NH <sub>4</sub> ,T)	Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ,T)
Support industriel	-	CZP-com	Ni/CZP-com

Tableau III.18 : Nomenclature des supports synthétisés en fonction de la méthode de préparation, CZP-CP(NH<sub>4</sub>), CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et CZP-com, et des catalyseurs correspondants Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et Ni/CZP-com.

### III.3.2.2 Caractérisations

#### **Physiorption d'azote et densité apparente**

Les isothermes adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des matériaux sont représentés sur la Figure III.19. En ce qui concerne les matériaux CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T), les isothermes appartiennent à la classe type IV et présentent l'hystérésis de type H2 caractéristique de pores en encier (col étroit) ou à des espaces entre les particules. L'utilisation du tensioactif résulte en une surface du support CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) plus importante. Les isothermes du support commercial CZP-com, et du catalyseur associé, présente également le type IV. Cependant ces échantillons présentent une hystérésis de type H1, correspondant à la présence de mésopores cylindriques.

<sup>190</sup> Derekaya F.B., Ermergen D.M. *Turkish Journal of Chemistry*. 2014, 38(4), 568-580.

<sup>191</sup> Luo J.Y., Meng M., Yao J.S., Li X.G., Zha Y.Q., Wang X., Zhang T.Y. *Applied Catalysis B : Environmental*. 2009, 87(1-2), 92-103.

<sup>192</sup> Wang M., Gu Y., Qin L., Li J., Xu W. *Journal of Central South University of Technology*. 2008, 15(6), 796-800.

<sup>193</sup> Gaigneaux E., Vos D.E.D, Jacobs P.A., Martens J.A., Ruiz P., Poncelet G. Grange P. Livre : Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts. Elsevier, 2002, 1150 p.

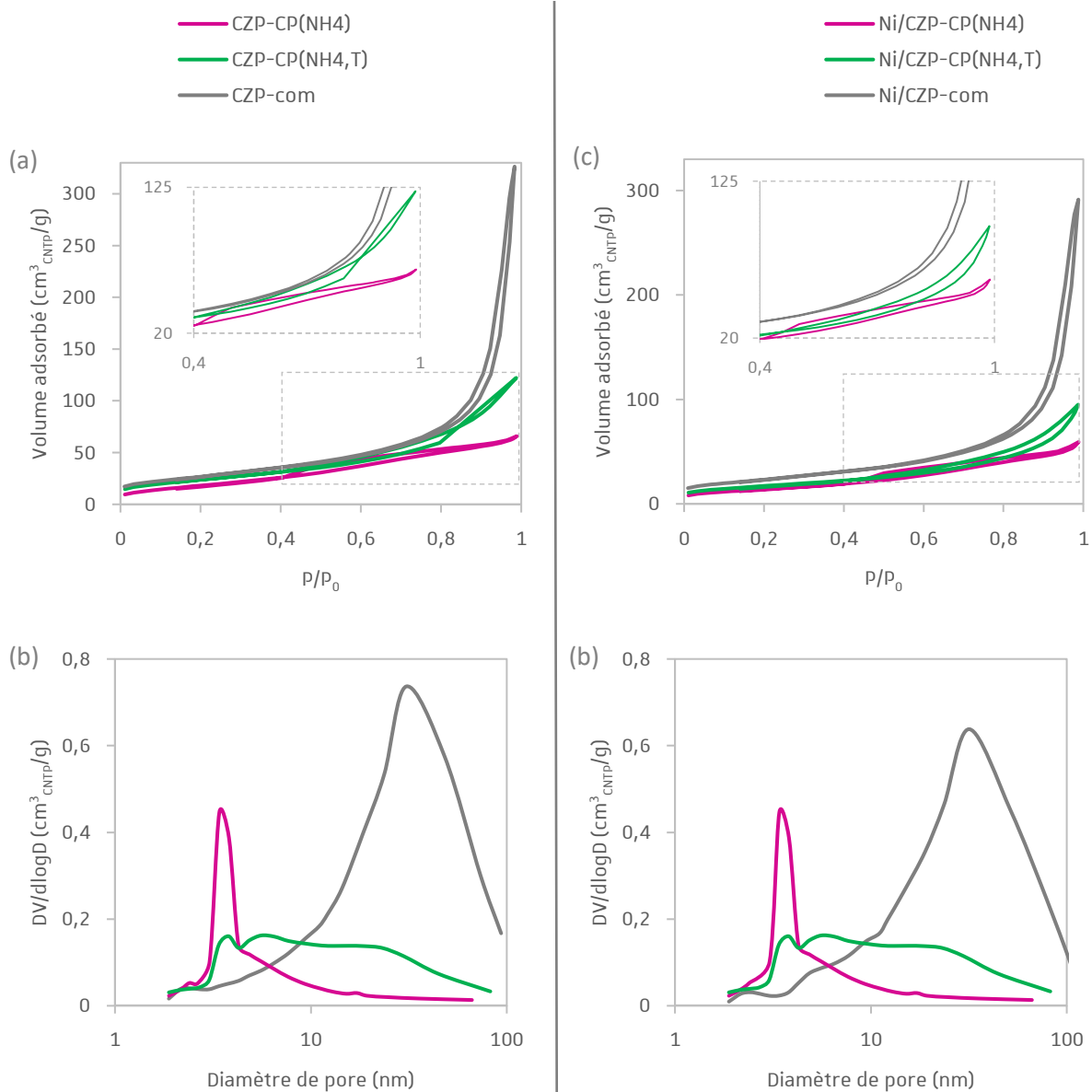


Figure III.19 : Isothermes de physiorption d'azote et distribution de la taille des pores (a) et (b) des supports CZP-CP(NH<sub>4</sub>), CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et CZP-com et (c) et (d) des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et Ni/CZP-com .

La distribution de la taille des pores a été déterminée en utilisant le modèle BJH à partir des branches de désorption d'azote. Alors que la distribution de taille de pore pour le support CZP-CP(NH<sub>4</sub>) révèle un profil relativement étroit, centré sur 4 nm, la distribution est beaucoup plus large dans le cas du support CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T). Dans l'étape de calcination, les cations cétyl-triméthyl-ammonium de tensioactif présents dans le précipité sont décomposés thermiquement et leur combustion entraîne une augmentation de la taille des pores et du volume poreux total. Le matériau CZP-com présente un profil de répartition large et intense, centré sur un diamètre de pore moyen de 32 nm. Dans tous les cas présentés, l'imprégnation entraîne une légère baisse du volume adsorbé mais l'allure générale des profils reste identique.

Le Tableau III.19 récapitule les caractéristiques texturales des matériaux. L'utilisation du tensioactif entraîne une augmentation de la surface spécifique, du volume poreux et du diamètre de

pores, permettant ainsi d'obtenir un catalyseur de plus faible densité ( $d=1,31$  pour CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et  $d=1,63$  pour CZP-CP(NH<sub>4</sub>)). Le support CZP-com est cependant largement plus poreux.

	Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> )		Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> ,T)		Ni/CZP-com	
	Support	Catalyseur	Support	Catalyseur	Support	Catalyseur
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	69	52	84	62	97	84
$V_{pores}$ (cm <sup>3</sup> /g)	0,11	0,10	0,18	0,15	0,51	0,46
$D_{pores}$ (nm)	5	6	8	9	19	20
Densité apparente	/	1,63	/	1,31	/	0,99

Tableau III.19 : Propriétés texturales des supports CZP-CP(NH<sub>4</sub>), CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et CZP-com et des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et Ni/CZP-com ; densité apparente des catalyseurs. (/ : donnée manquante).

### Diffraction des rayons X

La Figure III.20 présente les résultats de diffraction des rayons X sur poudre pour les échantillons de catalyseurs. Le catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) présente les mêmes phases cristallines que CZP-CP(NH<sub>4</sub>) : l'oxyde de cérium pur CeO<sub>2</sub>, d'un oxyde de type Ce<sub>0,16</sub>Zr<sub>0,84</sub>O<sub>2</sub> plus pauvre en cérium que l'oxyde mixte attendu et une phase NiO. En revanche le catalyseur Ni/CZP-com présente une phase NiO et une phase tétragonale unique d'un oxyde mixte de composition intermédiaire à celle des deux oxydes à base de cérium mentionnés précédemment.

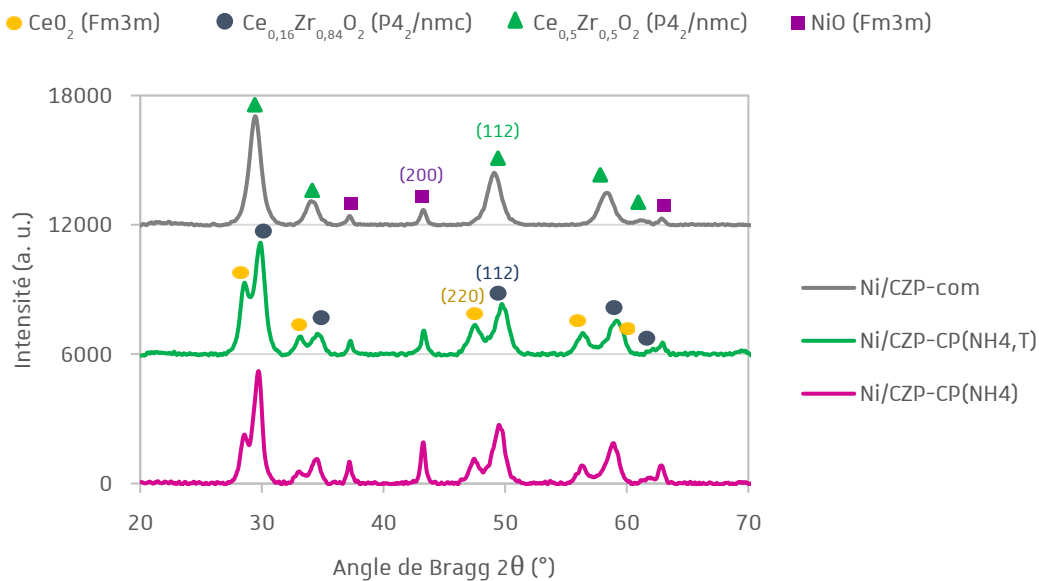


Figure III.20 : Diffractogrammes de poudre des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et Ni/CZP-com.

D'après les paramètres de maille (Tableau III.20) il semble que l'oxyde CZP présent dans le matériau Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) (5,18 Å) soit plus pauvre en cérium que l'oxyde CZP présent dans le matériau Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) (5,20 Å). Le paramètre de maille de l'oxyde mixte du catalyseur Ni/CZP-com est de 5,24 Å, valeur obtenue pour le support CZP-SG synthétisé par méthode sol-gel (5,23 Å) et pour le support préparé par combustion colloïdale CZP-CC (voir Tableau III.4), confirmant la présence d'une solution solide CZP. La taille des particules de NiO calculée varie de 20 à 15 nm. Elle dépend de la méthode de préparation des supports et suit cet ordre : Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) ≈ Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) > Ni/CZP-com. Ce résultat est cohérent avec les résultats de physisorption d'azote, où les matériaux présentant une plus importante surface spécifique permettent une meilleure dispersion de la phase active.

	Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> )	Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> , T)	Ni/CZP-com
$a_{\text{CeO}_2}$ (Å)	5,41	5,41	-
$D_{\text{CeO}_2}$ (nm)	8	6	-
$a_{\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2}$ (Å)	5,20	5,18	5,24
$D_{\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2}$ (nm)	8	7	7
$a_{\text{NiO}}$ (Å)	4,18	4,18	4,18
$D_{\text{NiO}}$ (nm)	<b>20</b>	<b>19</b>	<b>15</b>

Tableau III.20 : Caractéristiques DRX des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et Ni/CZP-com. (- : non présent).

### Réduction en température programmée

Les profils de réduction des supports CZP-CP(NH<sub>4</sub>), CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et CZP-com ont montré des allures similaires. Au niveau des catalyseurs correspondants, il a été observé une interaction Ni-support légèrement plus forte pour le catalyseur Ni/CZP-com déduite d'une température de réduction de la zone correspondante légèrement plus élevée que celle des autres matériaux. Pour tous les supports, 80% de la cérine est réduite au cours de l'analyse TPR. Pour les matériaux imprégnés, la réductibilité de la cérine est totale quel que soit le matériau.

### Désorption d'H<sub>2</sub> en température programmée

Les profils de désorption d'hydrogène sont présentés dans la Figure III.21 et les valeurs de surfaces métalliques et de dispersion sont présentées dans le Tableau III.21. Les catalyseurs supportés synthétisés au laboratoire présentent des profils de désorption similaires. Trois pics distincts de désorption sont observés vers 140, 260 et 520 °C pour le catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et vers 130, 290 et 520 °C pour le catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T). Le profil de désorption d'hydrogène pour le catalyseur Ni/CZP-com est très différent. Il se compose d'un pic de désorption de faible intensité vers 150 °C et d'une zone large centrée sur 520 °C. Notons que ce profil est similaire au profil TPD-H<sub>2</sub> obtenu pour le catalyseur Ni/CZP-SG pour lequel la phase cristalline d'oxyde mixte est identique.

La surface de nickel, calculée d'après la quantité d'hydrogène désorbée, est sensiblement identique (environ  $7 \text{ m}^2/\text{g}$ ) pour les trois catalyseurs. Ce résultat n'est pas en accord avec la caractérisation DRX, où le diamètre le plus faible diamètre des cristallites NiO a été donné pour le matériau Ni/CZP-com, reflétant une meilleure dispersion de  $\text{Ni}^0$  pour ce matériau. Pour les raisons déjà discutées précédemment, ce sera la surface de nickel calculée par TPD qui sera prise en compte.

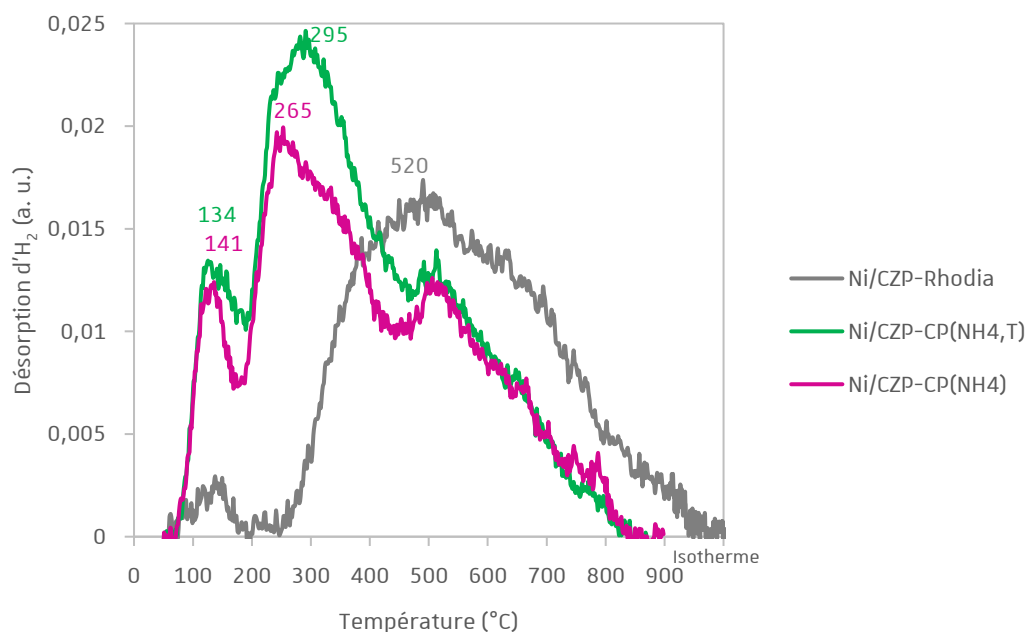


Figure III.21 : Profils TPD- $\text{H}_2$  des catalyseurs Ni/CZP-CP( $\text{NH}_4$ ), Ni/CZP-CP( $\text{NH}_4$ ,T) et Ni/CZP-com, normalisés à la masse de l'échantillon.

	Ni/CZP-CP( $\text{NH}_4$ )	Ni/CZP-CP( $\text{NH}_4$ ,T)	Ni/CZP-com
<b><math>\text{H}_2</math> désorbé (mmol/g)</b>	0,087	0,098	0,081
<b><math>S_{\text{Ni}^0}</math> (<math>\text{m}^2/\text{g}</math>)</b>	<b>6,8</b>	<b>7,7</b>	<b>6,4</b>
<b>Dispersion <math>\text{Ni}^0</math> (%)</b>	10	11	10
<b><math>D_{\text{Ni}^0}</math> (nm)</b>	<b>10</b>	<b>9</b>	<b>11</b>

Tableau III.21 : Quantité totale d'hydrogène désorbé (TPD- $\text{H}_2$ ), surface de  $\text{Ni}^0$ , taille des particules de  $\text{Ni}^0$  et dispersion de  $\text{Ni}^0$  des catalyseurs Ni/CZP-CP( $\text{NH}_4$ ), Ni/CZP-CP( $\text{NH}_4$ ,T) et Ni/CZP-com.

### Désorption de $\text{CO}_2$ en température programmée

Les courbes TPD- $\text{CO}_2$  des supports sont présentées dans la Figure III.22. Les profils de désorption sont similaires pour les trois supports : un premier pic de désorption de  $\text{CO}_2$  centré sur  $169 \text{ }^\circ\text{C}$ , caractéristique de sites de faible basicité ( $50\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$ ), un second pic de désorption aux environs de  $280 \text{ }^\circ\text{C}$ , caractéristique de sites de basicité intermédiaire ( $250\text{--}450 \text{ }^\circ\text{C}$ ), très peu de sites très fortement

basiques. L'intensité globale des massifs de désorption pour ces trois supports est similaire, reflétant un nombre de sites globalement similaire pour ces trois supports par unité de surface.

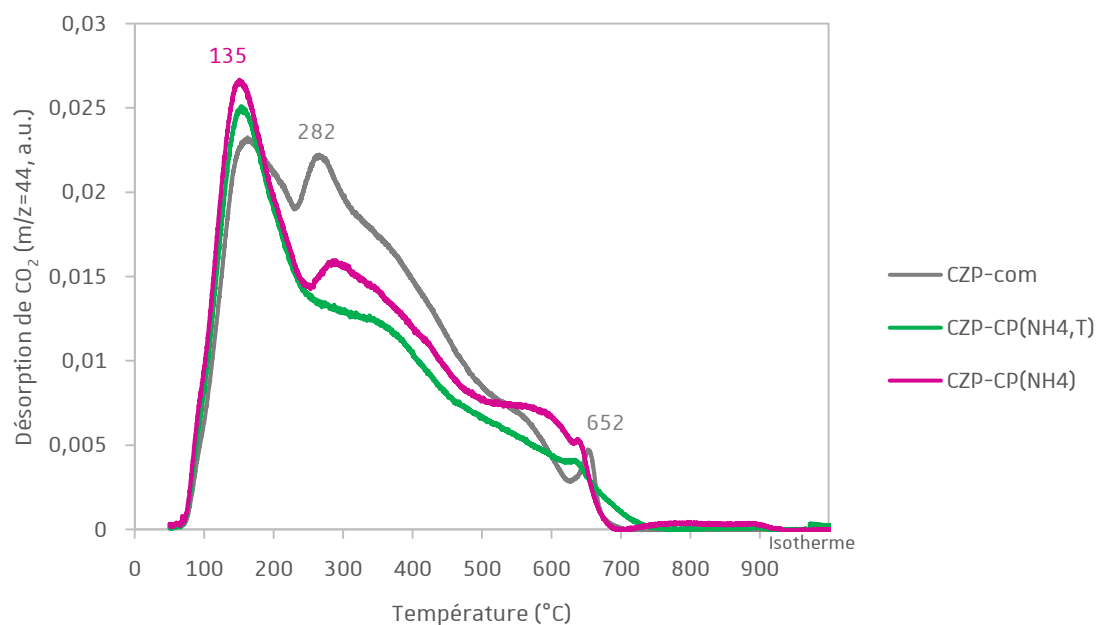


Figure III.22 : Profils TPD- $\text{CO}_2$  des supports CZP-CP( $\text{NH}_4$ ), CZP-CP( $\text{NH}_4$ ,T) et CZP-com, normalisés à la surface spécifique.

### III.3.2.3 Performance catalytique

#### Tests catalytiques

Le Tableau II.22 résume les masses de catalyseurs utilisées et la surface de nickel associée.

	Ni/CZP-CP( $\text{NH}_4$ )	Ni/CZP-CP( $\text{NH}_4$ ,T)	Ni/CZP-com
<b>Densité apparente</b>	1,63	1,31	0,99
<b>Test catalytique : masse (mg)</b>	88	71	54
<b>Test catalytique : surface <math>\text{Ni}^0</math> (<math>\text{m}^2</math>)</b>	0,60	0,54	0,34

Tableau III.22 : Densité apparente des catalyseurs Ni/CZP-CP( $\text{NH}_4$ ), Ni/CZP-CP( $\text{NH}_4$ ,T) et Ni/CZP-com ; masse de catalyseur utilisée pour les tests catalytiques en co-méthanation  $\text{CO}/\text{CO}_2$  ( $45\ 000\ \text{h}^{-1}$ ) et en mélange post co-électrolyse ( $50\ 000\ \text{h}^{-1}$ ) et surface de  $\text{Ni}^0$  associée (calculée à partir de  $S_{\text{Ni}^0, \text{TPD-H}_2}$ ).

Il apparaît clairement dans la Figure III.23 que les trois catalyseurs sont actifs à basse température en co-méthanation  $\text{CO}/\text{CO}_2$ . L'ajout de  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  qui perturbait l'activité catalytique du matériau Ni/CZP-CP( $\text{NH}_4$ ) n'impacte pas l'activité catalytique du matériau Ni/CZP-CP( $\text{NH}_4$ ,T). Il y a donc un effet positif de la voie d'optimisation par l'utilisation du tensioactif sur l'activité catalytique. Ce



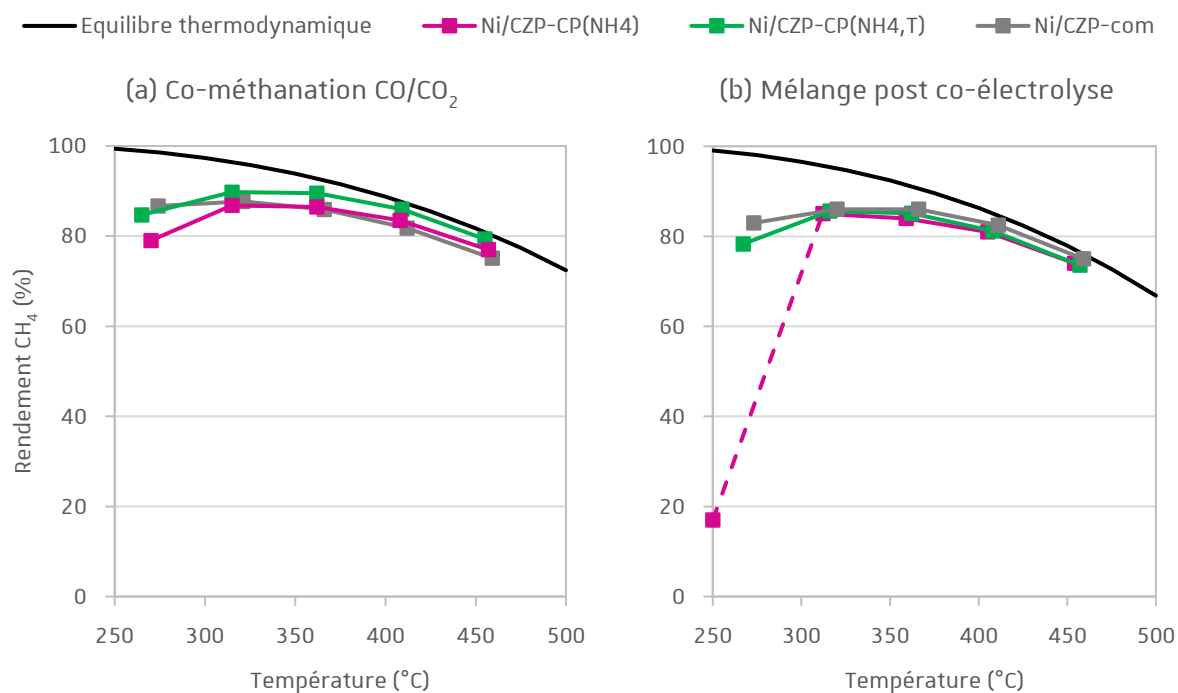


Figure III.23 : Résultats catalytiques des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et Ni/CZP-com, (a) en méthanation CO/CO<sub>2</sub> (45 000 h<sup>-1</sup>) et (b) en mélange réactionnel post co-électrolyse (50 000 h<sup>-1</sup>), à pression atmosphérique.

résultat est d'autant plus marquant que la surface de nickel impliquée dans le test catalytique est plus importante dans le cas de Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) (0,60 m<sup>2</sup> contre 0,54 m<sup>2</sup> pour Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T)). Les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et Ni/CZP-com présentent des activités similaires, proches de la limite thermodynamique.

### Diffraction de rayon X après réduction et après test

L'analyse DRX après réduction et après test a été réalisée sur les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et Ni/CZP-com. L'analyse des diffractogrammes (Figure III.24) montre la présence de Ni<sup>0</sup> quel que soit le catalyseur, la phase NiO n'est jamais détectée. La procédure de réduction est donc efficace et le nickel métallique ne s'est pas oxydé durant la réaction.

La taille des cristallites de nickel a été déterminée après les différentes étapes. La taille moyenne des cristallites de Ni<sup>0</sup> a permis de déterminer la surface de Ni<sup>0</sup> après réduction (c'est-à-dire avant test) et après test. Le récapitulatif de ces résultats est exposé dans le Tableau III.23. Une légère augmentation de la taille des cristallites après test est observée pour les deux catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et Ni/CZP-com (27 à 28 nm et de 14 à 16 nm, respectivement) bien qu'elle soit peu significative.

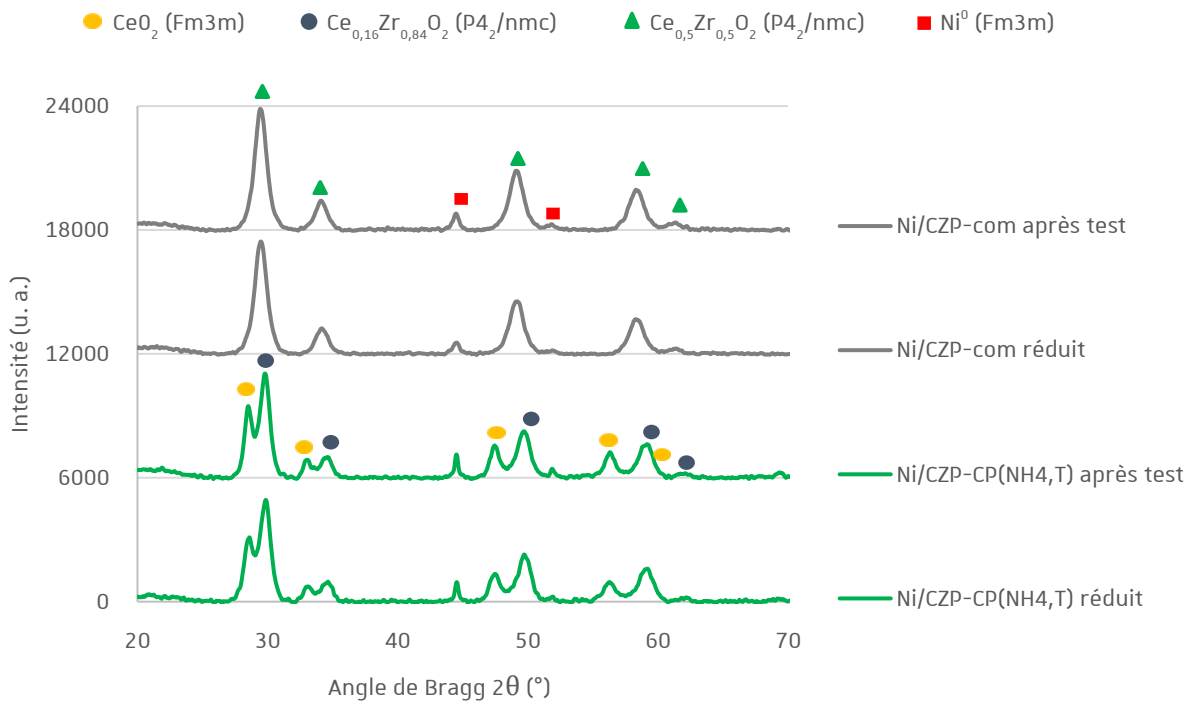


Figure III.24 : Diffractogrammes de poudre des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et Ni/CZP-com après réduction et après test.

$D_{Ni^0}$ (nm)	<i>Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>-T)</i>		<i>Ni/CZP-com</i>	
	Après réduction	Après test	Après réduction	Après test
	27	28	14	16

Tableau III.23 : Tailles des cristallites de nickel après réduction et après test pour les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et Ni/CZP-com.

### Test catalytique en conditions sévères (co-méthanation CO/CO<sub>2</sub>)

Des tests catalytiques en conditions sévères de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> (GHSV = 180 000 h<sup>-1</sup>, dans les conditions normales de température et de pression) ont été réalisés pour les trois catalyseurs. Par rapport en conditions sévères de co-méthanation classiques (45 000 h<sup>-1</sup>), la masse de catalyseur utilisée a été divisée par deux et le débit total des réactifs a été doublé. La Figure III.25 présente le rendement en CH<sub>4</sub> en fonction du temps à différents paliers de température entre 250 °C et 130 °C.

A 250 et 200 °C, tous les catalyseurs présentent une activité identique (79 et 75% de rendement en CH<sub>4</sub> environ). Alors que le catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) ne présente plus d'activité à 150 °C, la modification de la synthèse avec ajout d'un tensioactif permet de conserver l'activité jusqu'à 140 °C, température à laquelle le rendement en CH<sub>4</sub> du catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) atteint environ 60%. Ce résultat est d'autant plus marquant que la surface de nickel mise en jeu dans le test catalytique avec le catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) est moins importante que celle mise en jeu avec Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) (0,30 et 0,27 m<sup>2</sup> respectivement). L'activité des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et Ni/CZP-com est similaire, bien que le catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) présente une surface de nickel largement plus élevée que celle du catalyseur Ni/CZP-com (0,17 m<sup>2</sup>).

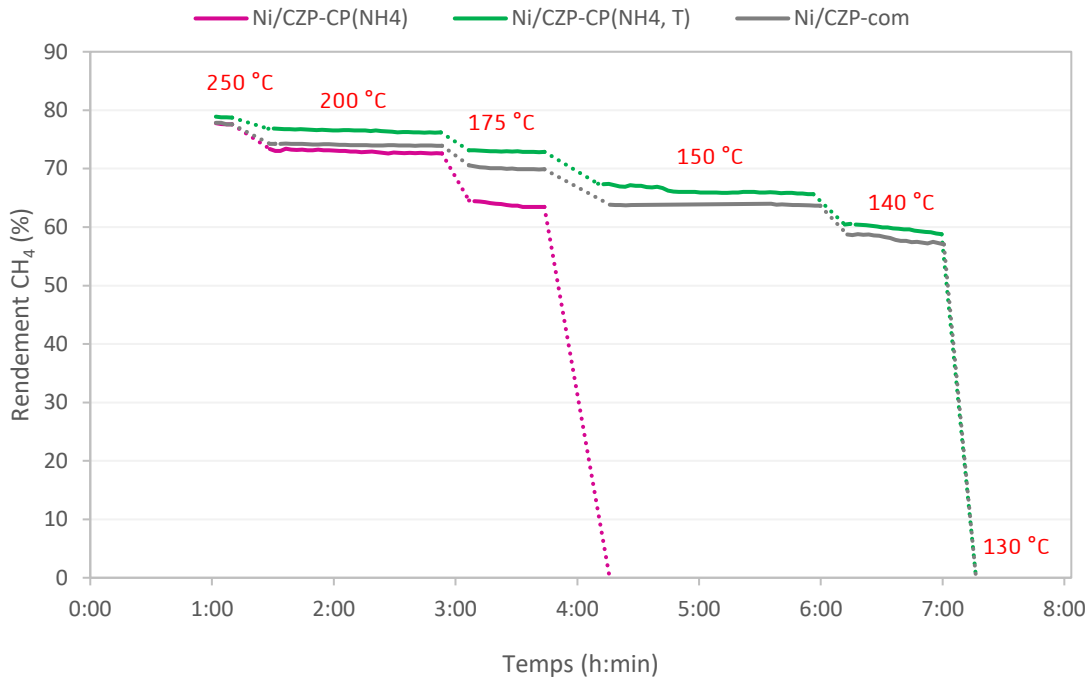


Figure III.25 : Rendement en CH<sub>4</sub> en fonction du temps et des paliers de température (250, 200, 175, 150, 140 et 130 °C) en conditions sévères de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> (180 000 h<sup>-3</sup>) pour les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, T) et Ni/CZP-com, à pression atmosphérique.

Après avoir atteint une faible activité liée à une cinétique lente à basse température, la température du four a été augmentée par paliers de 25 °C afin de vérifier si le catalyseur était capable de recouvrer son activité et à quelle température. La Figure III.26 montre le rendement de CH<sub>4</sub> en fonction de la température au cours de cette montée en température. Il apparaît que l'augmentation de la température à 275 °C permet de réactiver les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZP-com. Le catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, T) montre une meilleure performance en s'activant dès 250 °C. Il est donc possible de conclure que l'activation est facilitée dans le cas du catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>, T) par rapport à Ni/CZP-com.

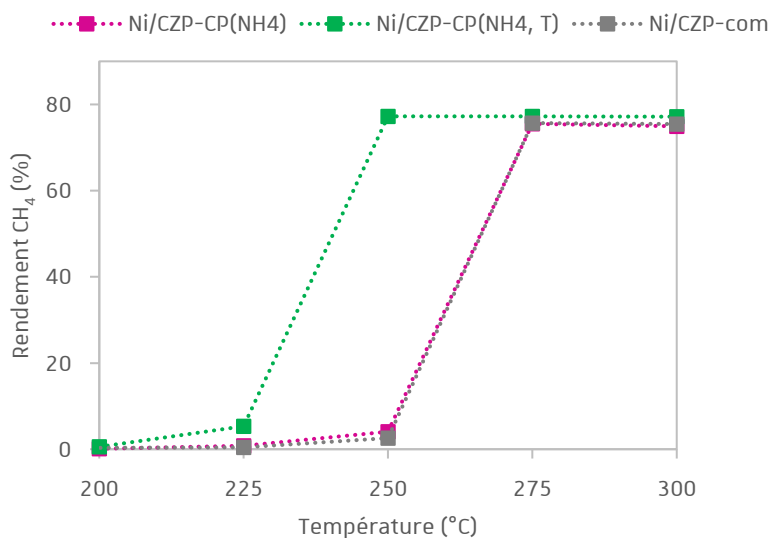


Figure III.26 : Etude de la température de réactivation en conditions sévères de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> (180 000 h<sup>-1</sup>) suite à la perte d'activité observée à basse température dans la Figure III.28 (conditions sévères de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> également), à pression atmosphérique.

### Résumé de la section III.3.2 : Effet du tensioactif et comparaison avec un support industriel

- La voie de synthèse coprécipitation assistée par un tensioactif permet d'augmenter la surface spécifique, le volume et le diamètre des pores du support obtenu, par rapport à une synthèse coprécipitation classique. Dans ce cas la dispersion de Ni est légèrement plus importante. Malgré les meilleures propriétés texturales du support commercial, la dispersion de Ni n'est pas la plus importante.
- Le catalyseur supporté synthétisé par voie assistée par tensioactif montre un fort rendement en CH<sub>4</sub> en conditions de méthanation post co-électrolyse à 250 °C (78%), alors que son homologue sans tensioactif n'est pas actif à cette température.
- Le catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et le catalyseur supporté sur support commercial présentent des activités similaires. Le catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) retrouve son activité à une température plus basse que celle nécessaire au catalyseur Ni/CZP-com.

## III.4 Influence de la nature de l'oxyde

### III.4.1 Effet du praséodyme

#### III.4.1.1 But et nomenclature

La littérature a montré que les oxydes mixtes de cériine-zircone sont devenus des supports prometteurs pour la réaction de méthanation du CO<sub>2</sub>.<sup>38,56,114,115,139,160</sup> Cet intérêt est principalement dû à une bonne capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> induite par des caractéristiques acido-basiques favorables et une mobilité en oxygène élevée. Comme discuté en introduction de ce manuscrit, le dopage d'un oxyde binaire de CZ par un cation de plus faible valence, tel que Pr<sup>3+</sup>, permet d'augmenter la conductivité ionique par la génération de lacune d'oxygène dans la maille. L'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène permet d'augmenter la mobilité en oxygène et de diminuer la barrière d'énergie d'activation de l'oxygène, favorisant ainsi l'hydrogénation du CO<sub>2</sub>. En effet, les tests de performance catalytique, réalisés par Wang *et al.*<sup>194</sup>, révèlent que l'introduction d'une petite quantité de praséodyme dans l'oxyde (Ce-Zr)O<sub>2</sub> abaisse la température de conversion T<sub>50</sub> (température pour laquelle 50% des réactifs ont été convertis) pour les conversions stœchiométriques de CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> et NO<sub>x</sub>

<sup>194</sup> Wang W., Lin P., Fu Y., Cao G. *Catalysis Letters*. 2002, 82(1-2), 19-27.

(catalyse trois voies). De plus, les matériaux présentant une forte mobilité en oxygène peuvent également favoriser la dispersion des métaux actifs, augmenter la stabilité thermique du catalyseur, et favoriser l'activité catalytique à l'interface métal-support.<sup>195,196</sup>

Afin de vérifier l'intérêt du dopage de l'oxyde  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  par le cation  $\text{Pr}^{3+}$  sur les réactions de co-méthanation, un support CZ de type  $\text{Ce}_{0,34}\text{Zr}_{0,66}\text{O}_2$  correspondant à un pourcentage massique  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  42-58 a également été synthétisé. Il est ici comparé à l'oxyde ternaire typique CZP de composition théorique  $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,63}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_{1,99}$  correspondant à un pourcentage massique  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$  40-55-5. Dans les deux types de supports CZP et CZ, le rapport Zr/Ce est identique. Les supports ont été synthétisés par coprécipitation utilisant  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  en tant qu'agent précipitant. Les supports sont ensuite imprégnés d'une solution de nickel et formeront les catalyseurs. La nomenclatures des matériaux est indiquée dans le Tableau III.24.

<b>Composition de l'oxyde</b>	<b>Code du support</b>	<b>Code du catalyseur</b>
$\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,63}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_{1,99}$	CZP-CP(NH <sub>4</sub> )	Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> )
$\text{Ce}_{0,34}\text{Zr}_{0,66}\text{O}_2$	CZ-CP(NH <sub>4</sub> )	Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> )

Tableau III.24 : Nomenclature des supports préparés avec praséodyme, CZP-CP(NH<sub>4</sub>), et sans praséodyme, CZ-CP(NH<sub>4</sub>), et des catalyseurs correspondants CZP-Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>).

### III.4.1.2 Caractérisation du support et des catalyseurs

#### **Physisorption d'azote et densité apparente**

Les isothermes adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  et la distribution de la taille des pores des supports CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et CZ-CP(NH<sub>4</sub>) et des supports imprégnés sont représentés sur la Figure III.27. Les isothermes appartiennent à la classe type IV et présentent l'hystérésis de type H2, quelle que soit la composition du support. Ces isothermes indiquent l'existence de mésopores, ou plutôt d'espaces interparticulaires. L'analyse des tendances observées dans les modèles de distribution de volume des pores révèle que la taille des pores est limitée à une gamme étroite de 2 à 13 nm.

Le Tableau III.25 résume les propriétés texturales des supports et des catalyseurs en fonction de la présence ou non de praséodyme. Il apparaît que la taille moyenne des pores est identique pour les deux supports (5 nm). Le volume poreux est légèrement plus grand dans le cas du support CZP-CP(NH<sub>4</sub>), 0,11 cm<sup>3</sup>/g, contre 0,09 cm<sup>3</sup>/g pour le support CZ-CP(NH<sub>4</sub>). Ainsi, une meilleure surface spécifique est obtenue pour le support et le catalyseur contenant du praséodyme. La densité apparente du matériau Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) est logiquement plus faible que celle du catalyseur Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>), 1,63 et 1,75 respectivement.

<sup>195</sup> Bernal S., Blanco G., Cauqui M.A., Cifredo G.A., Pintado J.M., Rodriguez-Izquierdo J.M. *Catalysis Letters*. 1998, 53(1-2), 51-57.

<sup>196</sup> Wang Q., Li G., Zhao B., Zhou R. *Journal of Molecular Catalysis Chemistry A : Chemical*. 2011, 339(1-2), 52-60.

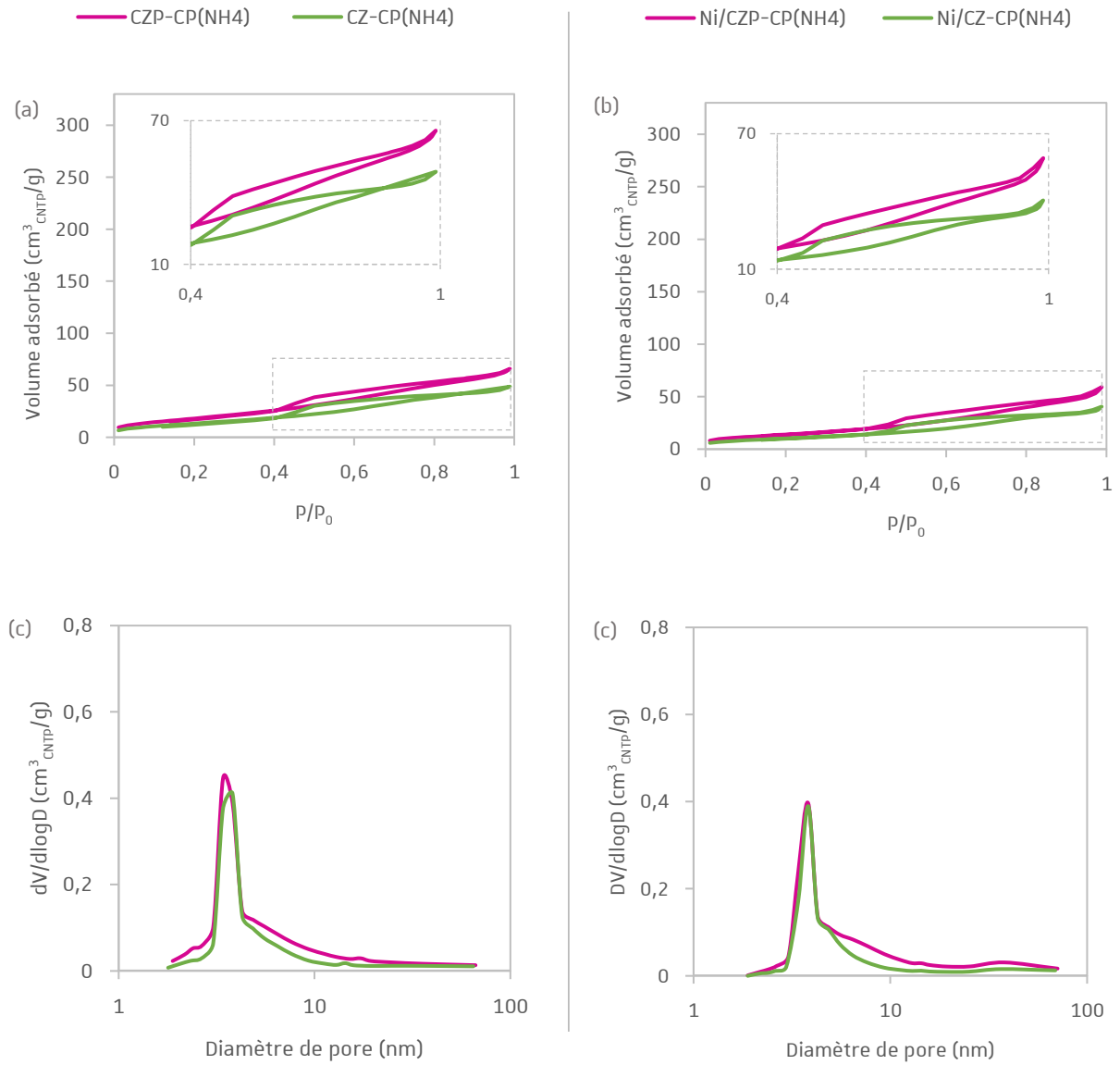


Figure III.27 : Isothermes de physiorption d'azote et distribution de la taille des pores (a) et (b) des supports CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et CZ-CP(NH<sub>4</sub>), et (c) et (d) des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>).

	<b>CZP-CP(NH<sub>4</sub>)</b>	<b>Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>)</b>	<b>CZ-CP(NH<sub>4</sub>)</b>	<b>Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>)</b>
<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>69</b>	52	<b>51</b>	38
<b>V<sub>pores</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>0,11</b>	0,10	<b>0,09</b>	0,07
<b>D<sub>pores</sub> (nm)</b>	<b>5</b>	6	<b>5</b>	5
<b>Densité apparente</b>	-	1,63	-	1,75

Tableau III.25 : Propriétés texturales des supports CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et CZ-CP(NH<sub>4</sub>) et des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>); densité apparente des catalyseurs.

### Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de poudre des matériaux Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>) sont présentés dans la Figure III.28. Dans les deux cas, les matériaux présentent la structure d'un oxyde partiellement démixé, composé d'une phase oxyde mixte de type Ce<sub>0,16</sub>Zr<sub>0,84</sub>O<sub>2</sub> plus riche en Zr que l'oxyde mixte attendu et une phase cubique de CeO<sub>2</sub> pure. A nouveau, dans cas du matériau Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>), le praséodyme peut soit être inséré dans la phase d'un des deux oxydes, soit cristalliser sous la forme d'un oxyde simple.

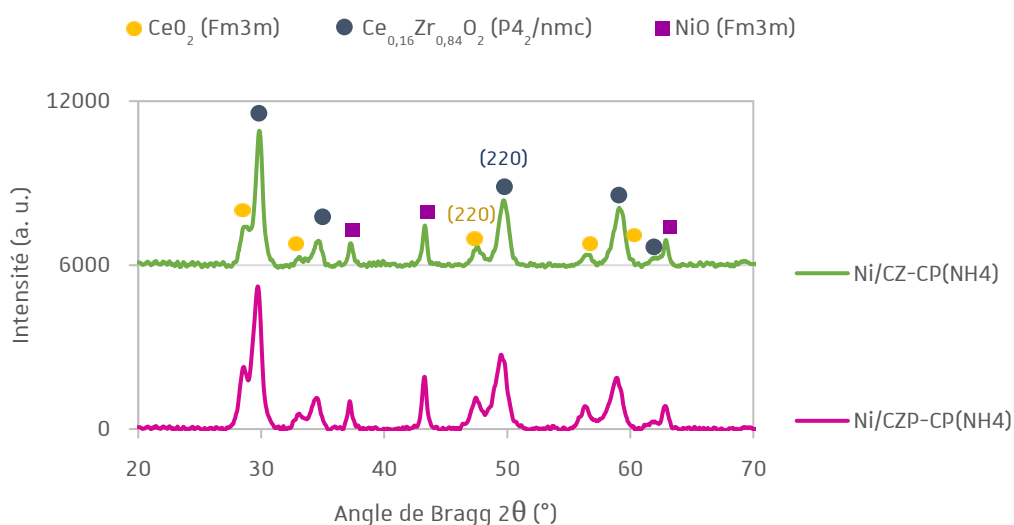


Figure III.28 : Diffractogrammes de poudre des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>).

Le Tableau III.26 liste les paramètres de maille et le diamètre de particule des différents oxydes. Il apparaît que le paramètre de maille de l'oxyde type Ce<sub>0,16</sub>Zr<sub>0,84</sub>O<sub>2</sub> du matériau CZP est plus grand (5,20 Å) que celui du matériau CZ (5,18 Å). Dans le cas du matériau CZP, il est donc possible que le praséodyme soit inséré dans cette phase type Ce<sub>0,16</sub>Zr<sub>0,84</sub>O<sub>2</sub>, causant une augmentation du paramètre de maille car Pr<sup>3+</sup> possède une rayon ionique moyen plus élevé que Zr<sup>4+</sup>, respectivement de 0,96 Å et 0,84 Å en coordinance 8. La taille des cristallites de NiO est du même ordre de grandeur pour les deux catalyseurs, autour de 20 nm.

	Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> )	Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> )
<b>a<sub>CeO2</sub> (Å)</b>	5,41	5,40
<b>D<sub>CeO2</sub> (nm)</b>	8	9
<b>a<sub>CeO2-ZrO2</sub> (Å)</b>	5,20	5,18
<b>D<sub>CeO2-ZrO2</sub> (nm)</b>	8	9
<b>a<sub>NiO</sub> (Å)</b>	4,18	4,18
<b>D<sub>NiO</sub> (nm)</b>	<b>20</b>	<b>21</b>

Tableau III.26 : Caractéristiques DRX des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>).

### Réduction en température programmée

Les profils TPR-H<sub>2</sub> des supports et des catalyseurs sont présentés dans la Figure III.29. Le dopage avec le praséodyme retarde légèrement la réduction de Ce<sup>4+</sup>. Pour les supports imprégnés, il apparaît clairement que la position du pic principal de réduction, correspondant à la réduction de NiO, est également déplacée vers les plus hautes températures (aux environs de 380 °C) dans le cas du support contenant du praséodyme. La présence de praséodyme augmente donc l'interaction nickel-support.

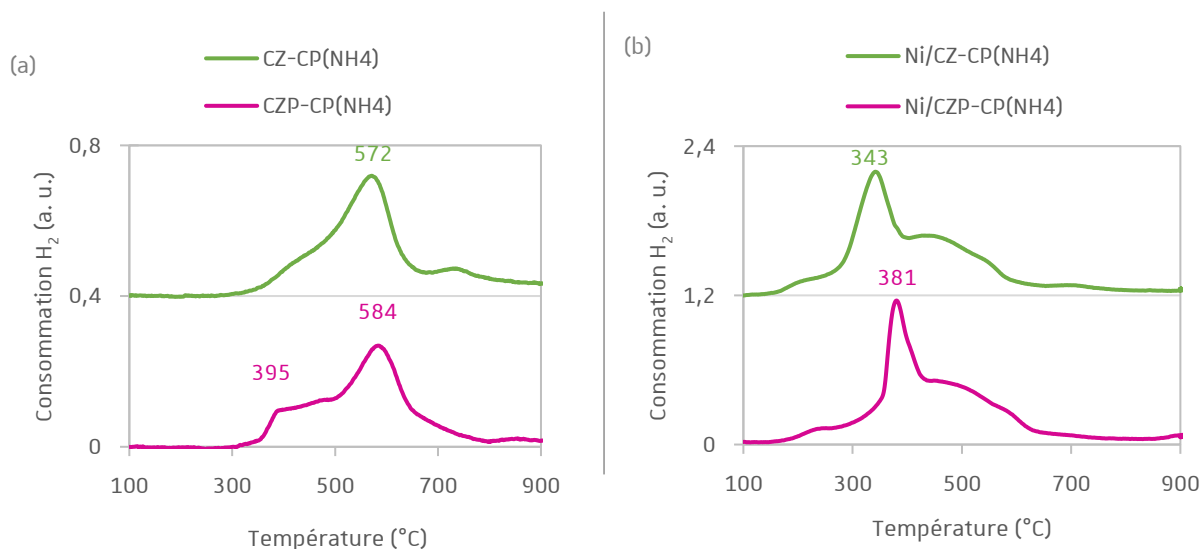


Figure III.29 : Profils TPR-H<sub>2</sub> (a) des supports CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et CZ-CP(NH<sub>4</sub>) et (b) des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>).

Comme attendu, le pourcentage de réduction de la cérine du support est plus bas lorsque le matériau contient du praséodyme (79% contre 92% sans praséodyme) (Tableau III.27). Cependant, dans le cas des catalyseurs, les consommations totales d'hydrogène correspondent à une réduction totale de la cérine.

	CZP-CP(NH <sub>4</sub> )	Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> )	CZ-CP(NH <sub>4</sub> )	Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> )
<b>Consommation H<sub>2</sub> (mmol/g)</b>	1,04	2,85	1,12	2,90
<b>Réduction Ce<sup>4+</sup> (%)</b>	79	98	92	108

Tableau III.27 : Consommation totale d'hydrogène (TPR) et pourcentage de réduction de la cérine des supports Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>) et des catalyseurs correspondants.

### Désorption d'H<sub>2</sub> en température programmée

Les profils de désorption d'hydrogène pour les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>) sont assez différents (Figure III.33). Alors que le profil de désorption du matériau Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) est



composé d'une zone large composée des trois pics distincts de désorption observés vers 130, 240 et 490 °C, le profil TPD du catalyseur Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>) est composé d'un pic de désorption de faible intensité à basse température (environ 160°C) et d'une large zone autour de 390 °C. La quantité d'hydrogène désorbé (Tableau III.27) est nettement plus importante pour le catalyseur dopé avec le praséodyme et la surface calculée de nickel atteint alors 6,8 m<sup>2</sup>/g, contre 4,4 m<sup>2</sup>/g pour le matériau non dopé. Le dopage par le praséodyme permet donc une meilleure dispersion de Ni<sup>0</sup> et donc des tailles de particule plus petites.

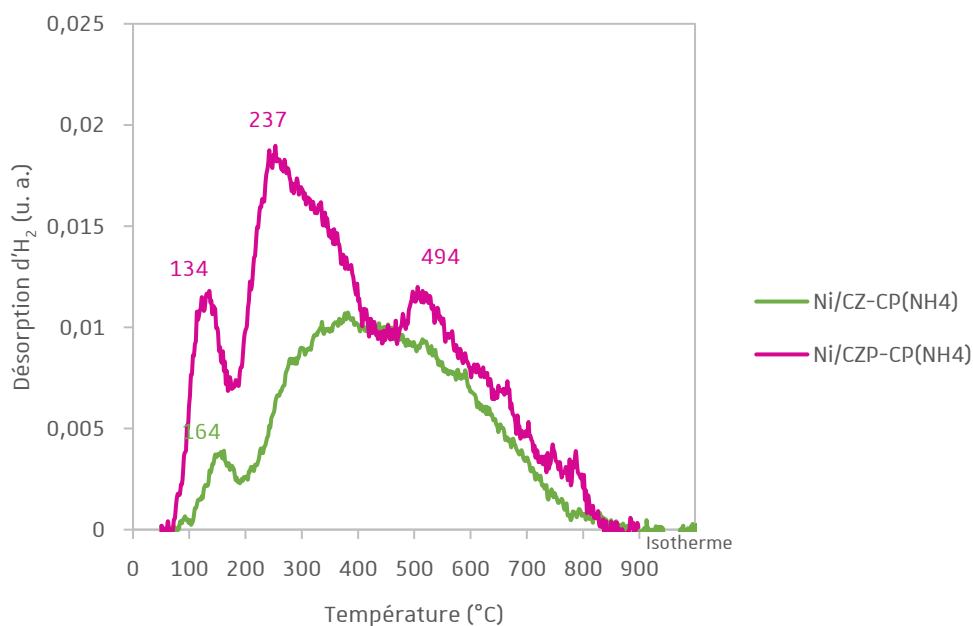


Figure III.30 : Profil TPD-H<sub>2</sub> des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>), normalisés à la masse de l'échantillon.

	Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> )	Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> )
<b>H<sub>2</sub> désorbé (mmol/g)</b>	0,087	0,057
<b>S<sub>Ni<sup>0</sup></sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>6,8</b>	<b>4,4</b>
<b>Dispersion Ni<sup>0</sup> (%)</b>	10	7
<b>D<sub>Ni<sup>0</sup></sub> (nm)</b>	<b>10</b>	<b>15</b>

Tableau III.28 : Quantité totale d'hydrogène désorbé (TPD-H<sub>2</sub>), surface de Ni<sup>0</sup>, taille des particules de Ni<sup>0</sup> et dispersion de Ni<sup>0</sup> des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>).

### III.4.1.3 Performance catalytique

#### Tests catalytiques

La surface de nickel mise en jeu dans le lit catalytique pour Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) est plus élevée que dans le cas du catalyseur Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>), respectivement 0,60 m<sup>2</sup> et 0,42 m<sup>2</sup> (Tableau III.29).

	Ni/CZP-CP(NH <sub>4</sub> )	Ni/CZ-CP(NH <sub>4</sub> )
<b>Densité apparente</b>	1,63	1,75
<b>Test catalytique : masse (mg)</b>	88	95
<b>Test catalytique : surface Ni<sup>0</sup> (m<sup>2</sup>)</b>	0,60	0,42

Tableau III.29 : Densité apparente des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>) ; masse de catalyseur utilisée pour les tests catalytiques en co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> (45 000 h<sup>-1</sup>) et en mélange post co-électrolyse (50 000 h<sup>-1</sup>) et surface de Ni<sup>0</sup> associée (calculée à partir de S<sub>Ni<sup>0</sup></sub>, TPD-H<sub>2</sub>).

La Figure III.31 montre que les deux catalyseurs présentent une activité similaire en co-méthanation CO/CO<sub>2</sub>. Un bon rendement en méthane est obtenu dès les basses températures. Cependant, à 250 °C, les catalyseurs sont affectés par la présence de CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O. Le rendement en CH<sub>4</sub> n'est plus que de 17% pour le catalyseur dopé et 8% pour le catalyseur non dopé. L'activité augmente largement à partir de 300 °C, et le rendement obtenu par le catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) reste légèrement supérieur à celui obtenu par le catalyseur non dopé Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>), respectivement 85% et 80%.

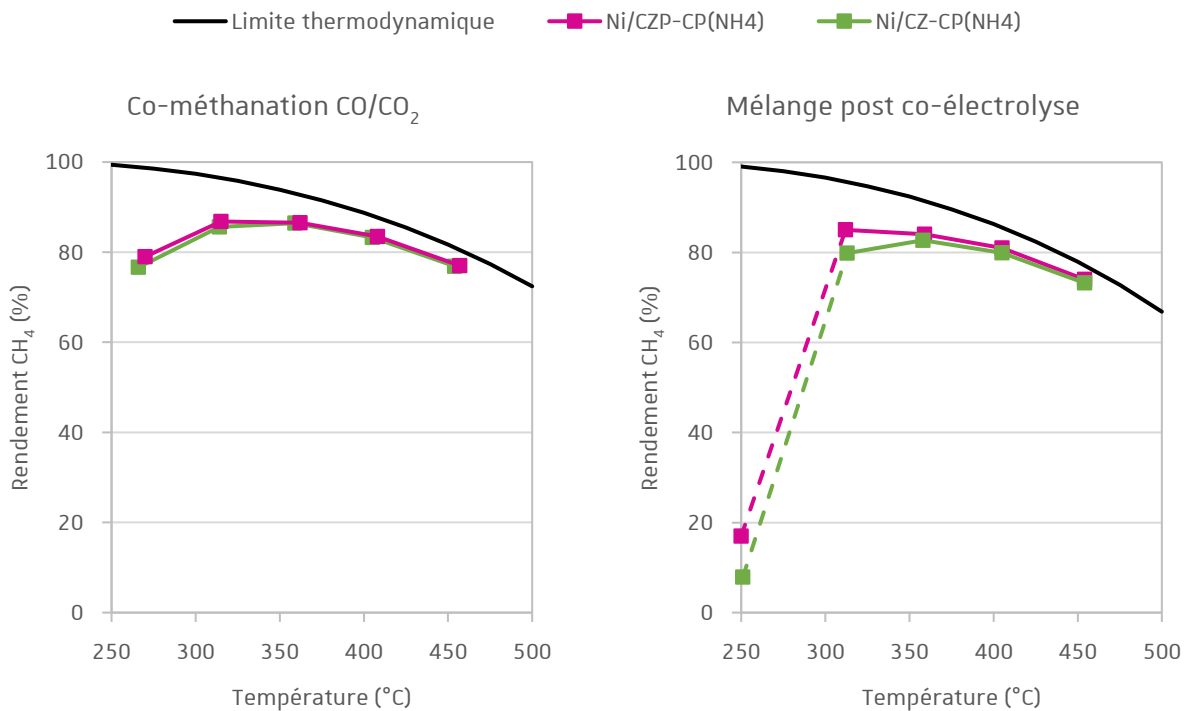


Figure III.31 : Résultats catalytiques des catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>) en méthanation CO/CO<sub>2</sub> (45 000 h<sup>-1</sup>) et en mélange réactionnel post co-électrolyse (50 000 h<sup>-1</sup>), à pression atmosphérique.

### Test catalytique en conditions sévères (co-méthanation CO/CO<sub>2</sub>)

Des tests catalytiques en conditions plus sévères ont été réalisés afin de mieux faire ressortir les différences d'activité.

Tout d'abord il apparaît (Figure III.32) que malgré un GHSV quadruplé entre les conditions classiques (45 000 h<sup>-1</sup>) et les conditions sévères (180 000 h<sup>-1</sup>), le rendement en méthane reste identique à 250 °C. Ce phénomène est observé pour l'ensemble des catalyseurs testés en conditions sévères actifs à 250 °C. Dans la pratique, l'augmentation du GHSV revient à augmenter le rapport débit/masse de catalyseur, et la non-maîtrise des transferts thermiques au niveau du lit de catalyseur cause l'emballement thermique des réactions exothermiques mises en jeu. Ainsi pour une température de four fixée à 250 °C, la température lue par le thermocouple interne, placé sous le lit catalytique en contact de la laine de quartz, est de 270 °C en conditions classiques et 304 °C en conditions sévères. Le rendement en CH<sub>4</sub> à 175 °C atteint 64% pour le catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et n'est que de 53% pour le catalyseur non dopé Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>). Les deux catalyseurs perdent totalement leur activité à 150 °C.

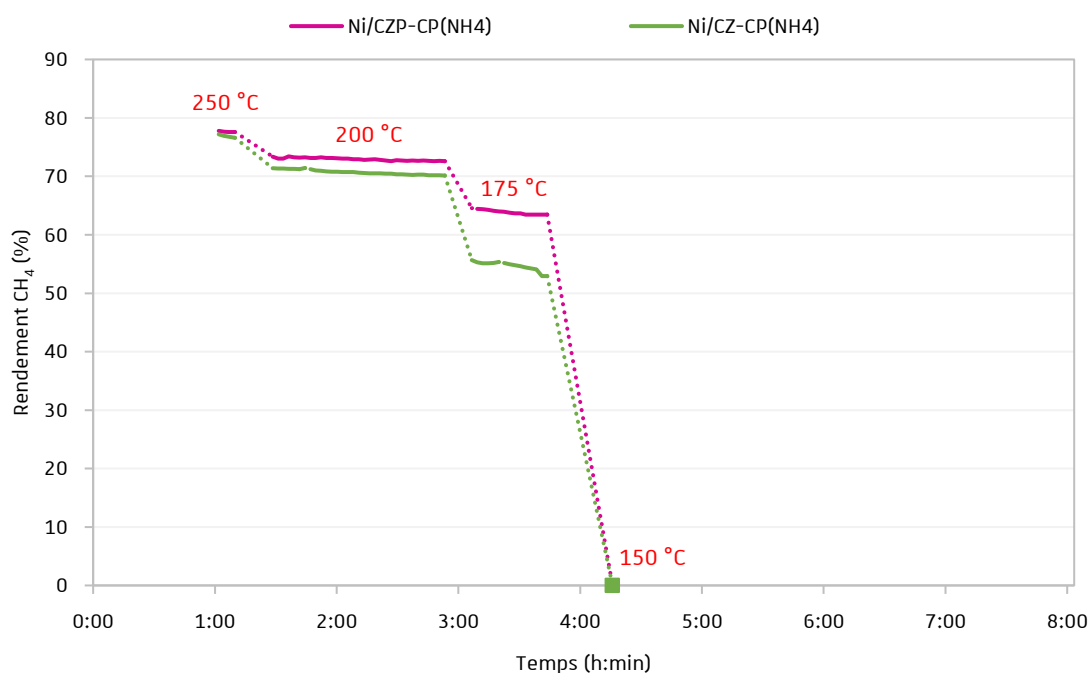


Figure III.32 : Rendement en CH<sub>4</sub> en fonction du temps et des paliers de température (250, 200, 175 et 150 °C) en conditions sévères de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> (180 000 h<sup>-1</sup>) pour les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>) et Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>), à pression atmosphérique.

Après avoir atteint une faible activité à basse température, la température du four a été augmentée par paliers de 25 °C. La Figure III.32 montre le rendement de CH<sub>4</sub> en fonction de la montée en température. Il apparaît qu'une élévation de la température entre 250 et 275 °C permet aux catalyseurs de recouvrer leur activité. Les deux catalyseurs affichent alors 76% de rendement à 275 °C.

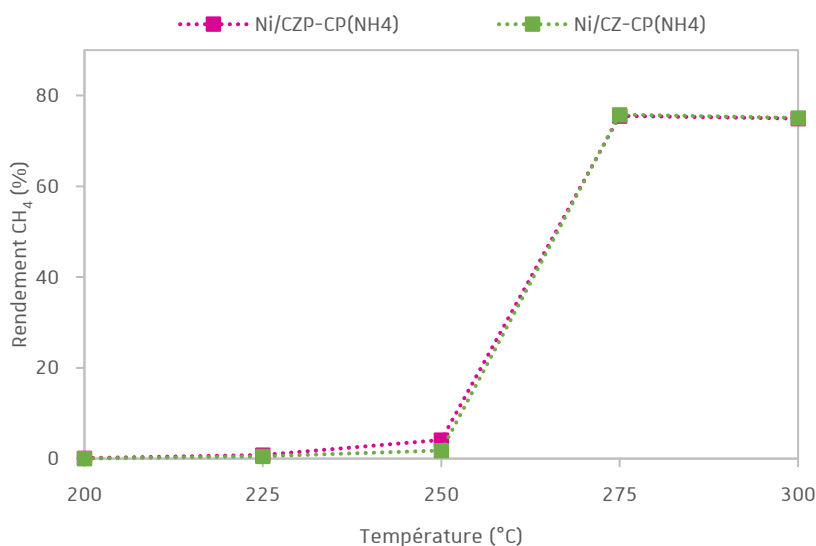


Figure III.33 : Rendement en CH<sub>4</sub> en fonction du temps et de la température en conditions sévères de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub>, pour les catalyseurs Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>), Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>).

#### Résumé de la section III.4.1 : Effet du praséodyme

- Le dopage de l'oxyde CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> par le praséodyme permet d'augmenter la surface spécifique et le volume poreux, du support obtenu par rapport à l'oxyde binaire CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>. L'augmentation de la dispersion de Ni<sup>0</sup> déterminée par TPD-H<sub>2</sub> est permise par une plus grande surface spécifique.
- Le dopage avec le praséodyme retarde légèrement la réduction de Ce<sup>4+</sup> dans le support. Le matériau dopé montre une plus forte interaction nickel-support.
- Le support ternaire CZP imprégné possède davantage de site d'adsorption de H<sub>2</sub> à moyennes températures (250-450 °C) où les échanges réversibles sont le plus favorisés.
- Les catalyseurs, avec ou sans praséodyme, affichent des activités catalytiques similaires. Il semble donc que l'augmentation de la mobilité d'oxygène, par le dopage du support CZ avec Pr, n'ait pas d'effet sur les réactions de méthanation. Il est possible que l'effet bénéfique du praséodyme puisse être caché par la structure partiellement démixée du support oxyde. La comparaison de la partie suivante permet vérifier ce dernier point.

### III.4.2 Effet de la formation effective de la solution solide CZP

#### III.4.2.1 But et nomenclature

Il a été vu dans ce chapitre que la synthèse de l'oxyde ternaire qui compose le support  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Pr}_6\text{O}_{11}$ , peut donner une solution solide ou un mélange d'oxydes. Un oxyde simple résulte de la combinaison binaire de l'oxygène avec un corps simple, métaux ou non-métaux. Un oxyde mixte résulte d'une combinaison de l'oxygène avec deux ou plusieurs éléments. Les éléments étrangers peuvent entrer en solution avec le métal de base en se substituant à ses atomes, ou en se plaçant aux interstices de son réseau.<sup>197</sup> Une solution solide est un mélange de corps purs formant un solide homogène.<sup>198</sup> Une solution solide n'a pas forcément de structure définie et les métaux sont distribués statistiquement en fonction de règles géométriques de stabilité électronique.

Par méthode pseudo sol-gel, l'hydrolyse partielle des propionates métalliques (milieu non anhydre) permet la formation de groupements hydroxo réagissant par condensation pour former le gel métallique mixte. La méthode de coprécipitation est plus délicate. Elle doit être réalisée de façon très précise avec une concentration, un pH, une température et des conditions de mélange qui doivent être identiques localement. Si tel est le cas tous les carbonates métalliques précipitent en même temps et le précipité prend la même composition en cation que la phase liquide, homogène. Dans ce travail il a été vu que les carbonates métalliques ne précipitent pas dans une seule phase homogène et ainsi le système démixe en une solution solide  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  riche en Zr et un oxyde simple  $\text{CeO}_2$  (avec une insertion probable de praséodyme dans l'un des deux oxydes). Il convient alors de vérifier qu'il n'y ait pas d'impact en catalyse par la présence d'un oxyde mixte vrai ou d'un mélange d'oxydes de même composition.

Les deux matériaux ici comparés ont été préparés par coprécipitation assistée par tensioactif, en utilisant l'agent précipitant  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Les précipités de carbonates métalliques ont été lavés avec un volume d'eau distillée par gramme d'oxyde CZP calciné final de 1,7 l/g<sub>oxyde</sub>. Un matériau présente la structure unique d'un oxyde mixte (OM) et l'autre un mélange d'oxydes (oxyde partiellement démixé OPD) (Tableau III.29). Il faut noter que l'obtention d'une phase unique ou d'une phase démixée n'a pas pu être maîtrisée durant la synthèse par coprécipitation. Il est probable que des hétérogénéités locales de composition de précipités suffisent à diriger la cristallisation de phases oxydes de compositions différentes. Malgré une démixtion des phases ou la présence d'une seule phase mixte, les matériaux ont une composition nominale égale.

<sup>197</sup> Lours P., Baillon F. Support de cours : Au Cœur des Matériaux Cristallins. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux. 2015.

<sup>198</sup> Febvre P., Taillet R., Villain L. Dictionnaire de physique. De Boeck Supérieur, 2013, 912 p.

Agent précipitant	Tensioactif	Structure cristalline du support	Code du support	Code du catalyseur
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Oui	Oxyde partiellement démixé (OPD)	CZP-CP(Na,T)OPD	Ni/CZP-CP(Na,T)OPD
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Oui	Oxyde mixte unique (OM)	CZP-CP(Na,T)OM	Ni/CZP-CP(Na,T)OM

Tableau III.30 : Nomenclature des supports oxyde mixte, CZP-CP(Na,T)OM, et oxyde partiellement démixé CZP-CP(Na,T)OPD, et des catalyseurs correspondants Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD.

### III.4.2.2 Caractérisation du support et des catalyseurs

#### Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de poudre RX des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OPD et Ni/CZP-CP(Na,T)OM sont représentés sur la Figure III.34. Le catalyseur Ni/CZP-CP(Na,T)OM présente les réflexions caractéristiques correspondant à la solution solide Ce<sub>0,33</sub>Zr<sub>0,63</sub>Pr<sub>0,04</sub>O<sub>1,99</sub>. Comme la base de données qui regroupe les fiches JCPDS ne possède pas celle qui correspond à l'oxyde attendu, la phase est indexée à l'oxyde présent dans une fiche JCPDS qui se rapproche le plus de la composition attendue, c'est-à-dire l'oxyde type Ce<sub>0,5</sub>Zr<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub>. Le catalyseur CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) présente une les phases cristallines de l'oxyde de cérium pur CeO<sub>2</sub> et d'un oxyde de type Ce<sub>0,16</sub>Zr<sub>0,84</sub>O<sub>2</sub> plus pauvre en cérium que l'oxyde mixte attendu. Selon la littérature, les oxydes mixtes CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> riches en Zr sont susceptibles d'être séparés en deux phases thermodynamiquement stables : Ce<sub>0,75</sub>Zr<sub>0,25</sub>O<sub>2</sub> et Ce<sub>0,16</sub>Zr<sub>0,84</sub>O<sub>2</sub>.<sup>126,199</sup> Pour des oxydes ternaires CZP, il a été montré que le dopage par le praséodyme, à hauteur de 9% en masse, permet de stabiliser la structure cubique unique de l'oxyde mixte CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>.<sup>126</sup>

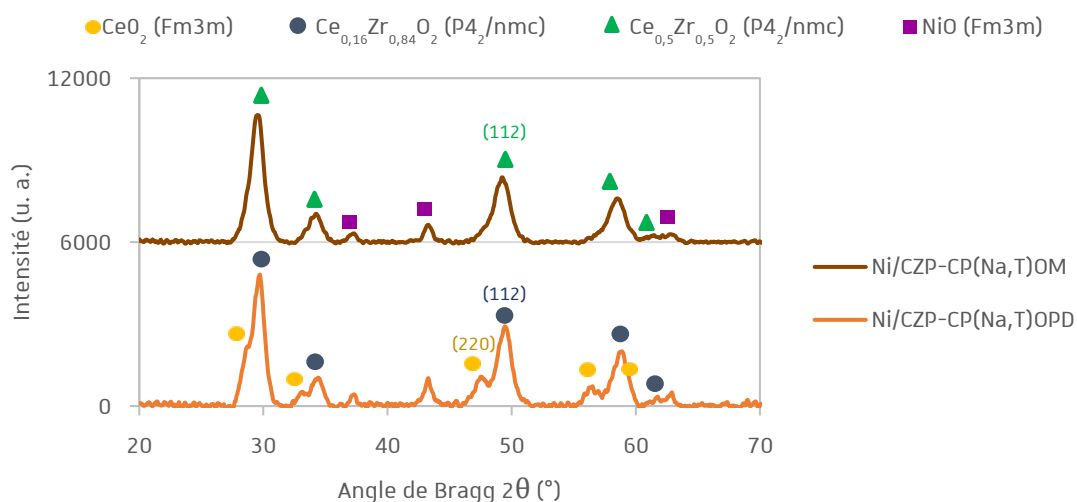


Figure III.34: Diffractogrammes de poudre des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD.

<sup>199</sup> Bozo C., Gaillard F., Guilhaume N. Characterisation of ceria-zirconia solid solutions after hydrothermal ageing. *Applied Catalysis A : General*. 2001, 220(1), 69-77.

Le paramètre de maille de cette solution solide tétragonale (assimilée à une phase pseudo-cubique) est de 5,23 Å (Tableau III.30). La taille des cristallites de NiO est de 11 nm. Dans le cas du catalyseur Ni/CZP-CP(Na,T)OPD, le diffractogramme montre un mélange de phases. Le support est composé d'une phase cubique de cérine pure ( $a=5,40$  Å) et d'une phase tétragonale d'une solution solide plus riche en zircon que l'oxyde mixte attendu ( $a=5,21$  Å). La taille des cristallites de NiO est de 13 nm.

	Ni/CZP-CP(Na,T)OPD	Ni/CZP-CP(Na,T)OM
$a_{\text{CeO}_2}$ (Å)	5,40	-
$D_{\text{CeO}_2}$ (nm)	6	-
$a_{\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2}$ (Å)	5,21	5,23
$D_{\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2}$ (nm)	7	6
$a_{\text{NiO}}$ (Å)	4,18	4,17
$D_{\text{NiO}}$ (nm)	<b>13</b>	<b>11</b>

Tableau III.31 : Caractéristiques DRX des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD. (- : non présent).

### Spectroscopie Raman

Le système cerine-zircone est plutôt complexe. Plusieurs phases ont été détectées, en fonction de la composition de  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ . L'oxyde cristallise en une structure cubique (c) pour des fortes teneurs en cérine, alors qu'une structure tétragonale est préférée des compositions entre 20%<Ce<80% et une phase monoclinique (m) est observée pour une teneur plus élevée en  $\text{ZrO}_2$ .<sup>167</sup> Yashima *et al.*<sup>200</sup> ont distingué trois phases tétragonales : la phase stable t, et deux phases métastables t' et t''. La phase t est caractérisé par sa plus grande orthogonalité ( $c/a=1,018$ ) par rapport à la phase t' ( $c/a\approx 1,010$ ).<sup>201</sup> La phase t'' ( $c/a=1$ ) est souvent référée à la phase cubique car les cations occupent les positions d'une structure cubique alors que quelques atomes d'oxygènes sont déplacés de leur position idéale vers des sites tétraédriques. En raison de de leurs fortes similitudes, les phases cubiques (c) et pseudo cubique (t'') ne peuvent pas être distingués par DRX.<sup>126,167,199</sup>

Les spectres Raman des oxydes CZP-CP(Na,T)OM et CZP-CP(Na,T)OPD sont représentés sur la Figure III.35. Les spectres présentent quatre bandes à environ 120, 260, 430 et 620  $\text{cm}^{-1}$ . Le mode Raman actif pour la structure fluorite cubique de  $\text{CeO}_2$  est centré autour de 465  $\text{cm}^{-1}$ ,<sup>167,202</sup> or ce dernier n'est pas observé. McBride *et al.*<sup>168</sup> ont enregistré des spectres Raman de solutions solides  $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$ , (RE=Pr, La, Nd, Eu, Gd et Tb) et ont constaté que le mode Raman de la cérine à 465  $\text{cm}^{-1}$  se

<sup>200</sup> Yashima M., Arashi H., Kakihana M., Yoshimura M. *Journal of American Ceramic Society*. 1994, 77(4), 1067-1071.

<sup>201</sup> Vlaic G., Di Monte R., Fornasiero P., Fonda E., Kašpar J., Graziani M. Redox property–local structure relationships in the Rh-loaded  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  Mixed Oxides. *Journal of Catalysis*. 1999, 182(2), 378-389.

<sup>202</sup> Lin X.M., Li L.P., Li G.S., Su W.H. *Materials Chemistry and Physics*. 2001, 69(1), 236-240.

déplace vers une fréquence plus basse en augmentant la proportion du dopant, quelle que soit la terre rare utilisée. Sur la Figure III.38, la bande à  $423\text{ cm}^{-1}$  semble donc correspondre au déplacement de la bande  $F_{2g}$  vers les basses fréquences suite à la formation de lacunes d'oxygènes suite au dopage de la cérine par le praséodyme. La bande à environ  $630\text{ cm}^{-1}$  est attribué à aux lacunes d'oxygènes créés lors de la substitution de  $\text{Ce}^{4+}$  par  $\text{Pr}^{3+}$ .<sup>167</sup> Les raies à  $120\text{ cm}^{-1}$  et  $260\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées au déplacement tétragonal des atomes d'oxygène à partir de leurs positions du réseau cubique idéal, ce qui indique la présence d'une phase  $t''$  dans les échantillons. La bande Raman typique de  $\text{ZrO}_2$  cubique ( $490\text{ cm}^{-1}$ )<sup>126</sup> n'est pas détectée.

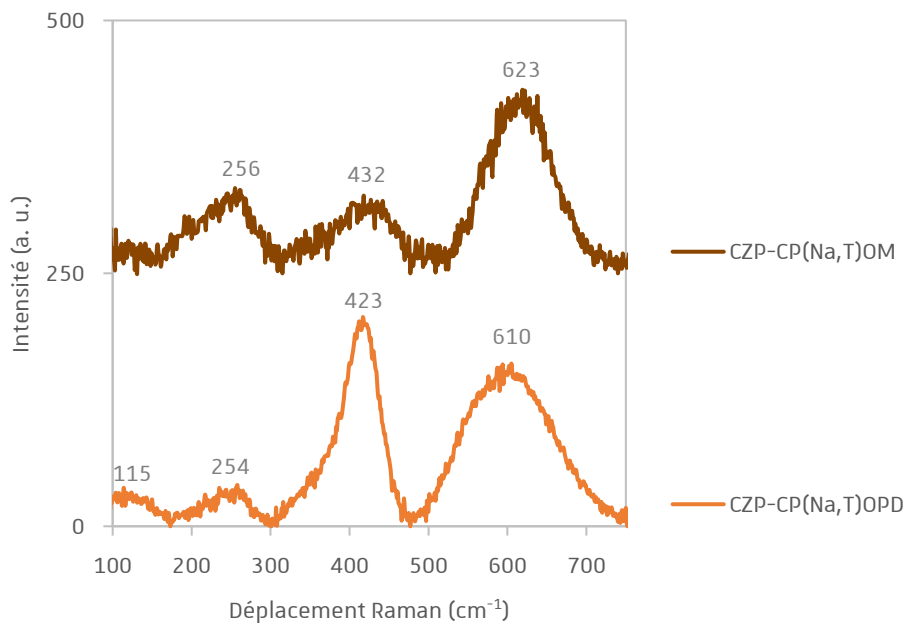


Figure III.35 : Spectres Raman des supports CZP-CP(Na,T)OM et CZP-CP(Na,T)OPD.

Les intensités des raies à  $423\text{ cm}^{-1}$  et  $610\text{ cm}^{-1}$  ont été calculées en fonction des résultats représentés sur la Figure III.35, qui sont désignées respectivement par  $I_{423}$  et  $I_{610}$ . Le rapport  $I_{610}/I_{423}$  peut être pris comme indicateur des proportions relatives de lacunes d'oxygène dans les échantillons.<sup>138,145</sup> Dans le cas de CZP-CP(Na,T)OPD le rapport  $I_{610}/I_{423}$  est de 0,8, alors que dans le cas de CZP-CP(Na,T)OM il est de 2,4. Sur la base de ces résultats, il est établi que la concentration de lacune d'oxygène est beaucoup plus élevée dans le cas d'un oxyde mixte CZP.

### **Physiorption d'azote et densité apparente**

Les isothermes adsorption-désorption de  $\text{N}_2$  et la distribution de la taille des pores des supports et des supports imprégnés sont représentés sur la Figure III.36. Il apparaît que le volume adsorbé et le diamètre moyen des pores augmente largement en présence de l'oxyde mixte par rapport à l'oxyde partiellement démixé.



Les caractéristiques texturales sont indiquées dans le Tableau III.32. La surface spécifique, le volume de pores et le diamètre moyen de pores sont significativement plus élevés dans le matériau présentant la phase oxyde mixte que dans le matériau doté d'une phase oxyde démixé. Etant donné que le matériau Ni/CZP-CP(Na,T)OM est le plus poreux, sa densité apparente est la plus faible.

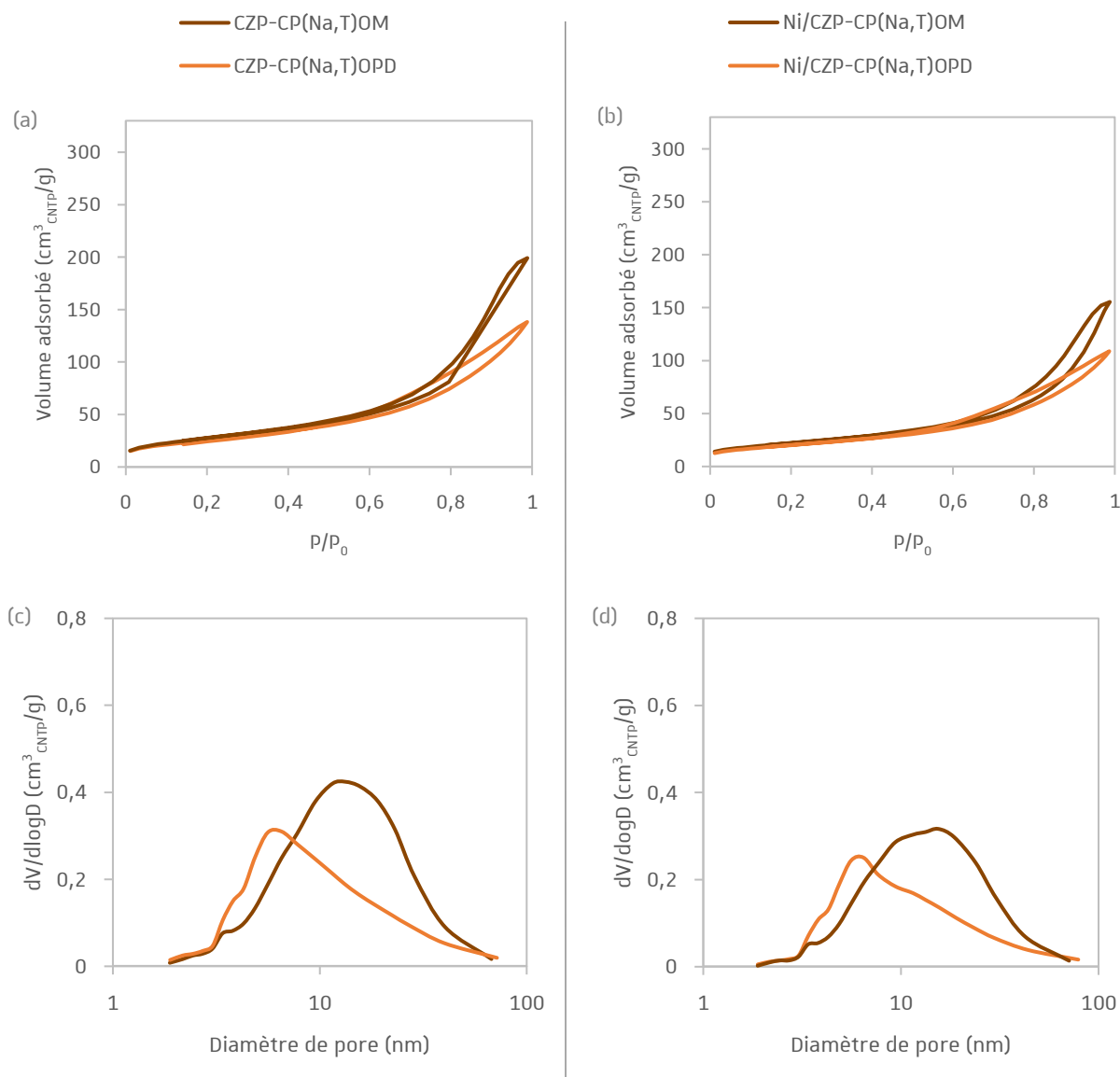


Figure III.36: Isothermes de physisorption d'azote et distribution de la taille des pores (a) et (b) des supports CZP-CP(Na,T)OM et CZP-CP(Na,T)OPD et (c) et (d) des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD.

	CZP-CP(Na,T)OPD		CZP-CP(Na,T)OM	
	Support	Catalyseur	Support	Catalyseur
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	<b>94</b>	71	<b>101</b>	80
$V_{pores}$ ( $cm^3/g$ )	<b>0,23</b>	0,17	<b>0,32</b>	0,24
$D_{pores}$ (nm)	<b>8</b>	8	<b>11</b>	11
Densité apparente	/	1,27	0,97	1,18

Tableau III.32 : Propriétés texturales des supports des supports CZP-CP(Na,T)OM et CZP-CP(Na,T)OPD et des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD ; densité apparente des catalyseurs. (/ : donnée manquante).

### Réduction en température programmée

Les profils de réduction des supports et des catalyseurs sont présentés dans la Figure III.37. Le support CZP-CP(Na,T)OM présente un pic principal de consommation d'hydrogène à plus haute température que le support partiellement démixé CPZ-CP(Na,T)OPD, respectivement vers 600 °C et 580 °C. Il a été rapporté que la phase cubique fluorite possède une meilleure capacité de stockage d'oxygène et est plus facilement réductible que la phase tétragonale.<sup>203</sup> Après imprégnation, le pic de réduction de NiO est déplacé vers les plus hautes températures en présence de l'oxyde mixte (405 °C contre 375 °C pour le matériau partiellement démixé). Il semble donc y avoir une meilleure interaction métal-support en présence de l'oxyde mixte.

Le Tableau III. 33 présente la consommation totale d'hydrogène des supports et des matériaux imprégnés ainsi que le pourcentage de réduction de la cérine correspondant. La consommation d'H<sub>2</sub> des supports CZP-CP(Na,T)OM et CZP-CP(Na,T)OPD correspond à une réduction partielle de la cérine, respectivement 76% et 88%. Il semble donc que la présence de l'oxyde mixte permette une meilleure réduction du support. En revanche, dans les deux cas la consommation d'H<sub>2</sub> des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD correspond à une réduction totale de la cérine.

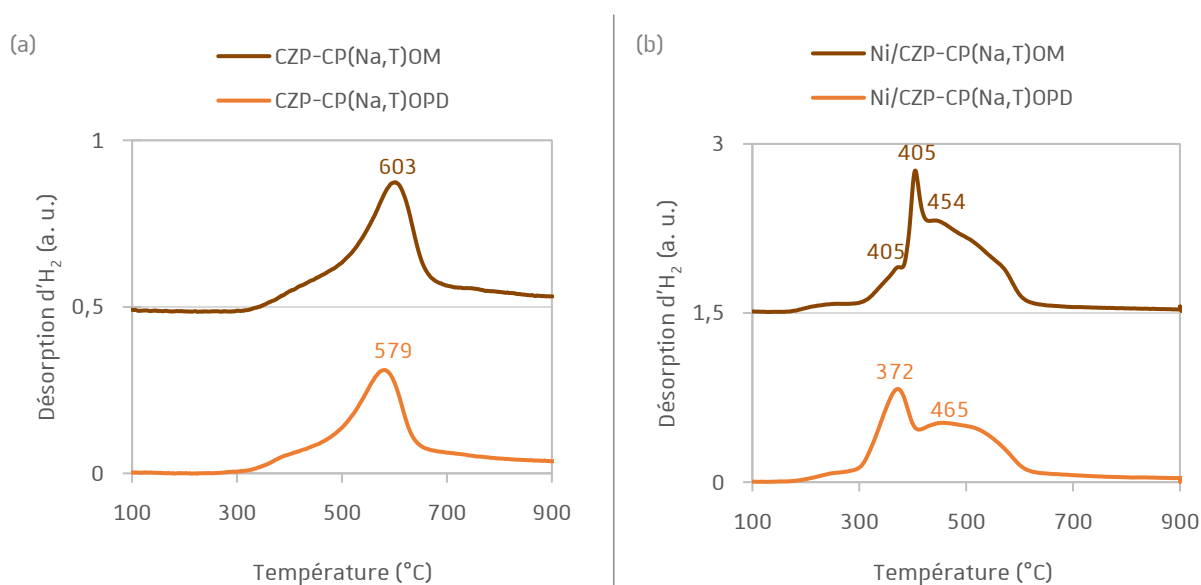


Figure III.37 : Profils TPR-H<sub>2</sub> (a) des supports CZP-CP(Na,T)OM et CZP-CP(Na,T)OPD et des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD.

	CZP-CP(Na,T)OPD		CZP-CP(Na,T)OM	
	Support	Catalyseur	Support	Catalyseur
<b>Consommation H<sub>2</sub> (mmol/g)</b>	<b>1,02</b>	2,88	<b>1,16</b>	3,16
<b>Réduction Ce<sup>4+</sup> (%)</b>	<b>76</b>	107	<b>88</b>	127

Tableau III.33: Consommation totale d'hydrogène (TPR) et pourcentage de réduction de la cérine des supports CZP-CP(Na,T)OM et CZP-CP(Na,T)OPD et des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD.

<sup>203</sup> Roh H.S., Potdar H.S., Jun K.W., Kim J.W., Oh Y.S. *Applied Catalysis A : General*. 2004, 276(1), 231-239.

### Désorption d'H<sub>2</sub> en température programmée

Les profils de désorption d'hydrogène sont présentés dans la Figure III.38. Les catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OD présentent des profils similaires, avec un pic de désorption vers 130 °C de faible intensité et un pic large principal centré vers 500 °C. Ces profils sont également similaires à ceux des autres matériaux synthétisés avec le sel Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, présentés dans les parties III.2.2 et III.3.1.2.

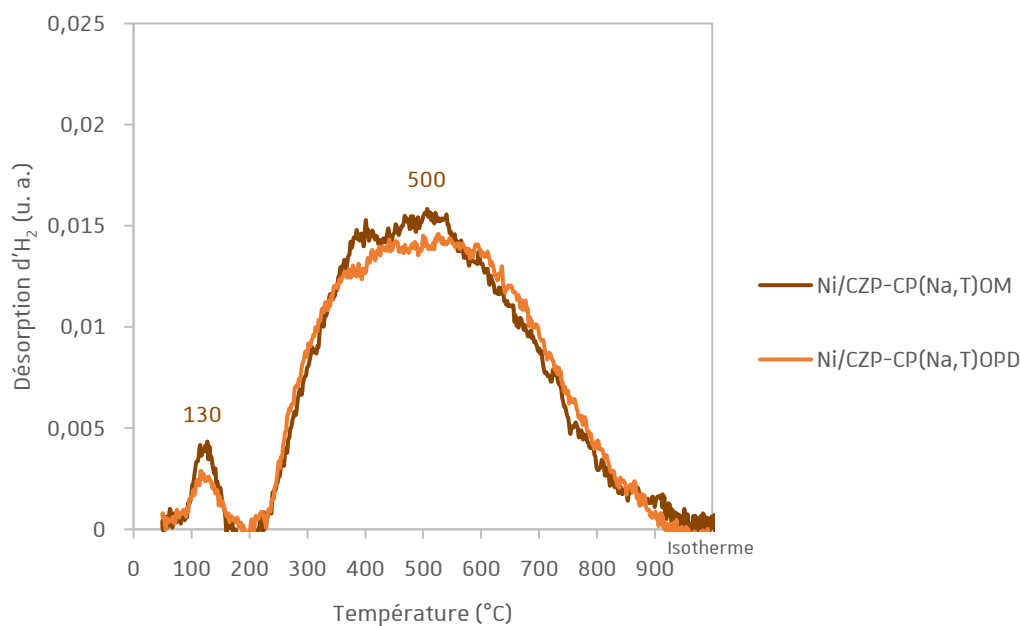


Figure III.38 : Profils TPD-H<sub>2</sub> des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD, normalisés à la masse de l'échantillon.

La surface métallique de nickel disponible après réduction à 400 °C, calculée à partir du volume d'hydrogène désorbé en TPD (Tableau III.34), est du même ordre pour Ni/CZP-CP(Na,T)OPD et Ni/CZP-CP(Na,T)OM (autour de 7 m<sup>2</sup>/g), en cohérence avec des surfaces spécifiques proches.

	Ni/CZP-CP(Na,T)OPD	Ni/CZP-CP(Na,T)OM
<b>H<sub>2</sub> désorbé (mmol/g)</b>	0,094	0,097
<b>S<sub>Ni<sup>0</sup></sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>7,3</b>	<b>7,6</b>
<b>Dispersion Ni<sup>0</sup> (%)</b>	11	11
<b>D<sub>Ni<sup>0</sup></sub> (nm)</b>	<b>9</b>	<b>9</b>

Tableau III.34 : Quantité totale d'hydrogène désorbé (TPD-H<sub>2</sub>), surface de Ni<sup>0</sup>, taille des particules de Ni<sup>0</sup> et dispersion de Ni<sup>0</sup> des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OM et Ni/CZP-CP(Na,T)OPD.

### Désorption de CO<sub>2</sub> en température programmée

Les résultats des TPD-CO<sub>2</sub> sur les supports CZP-CP(Na,T)OM et CZP-CP(Na,T)OPD sont illustrés sur la Figure III.39. Les deux supports présentent des profils de désorption proches. L'intensité de désorption est légèrement plus élevée pour le matériau CZP-CP(Na,T)OPD, suggérant un nombre de sites basiques (basicité faible à forte) plus important par unité de surface.

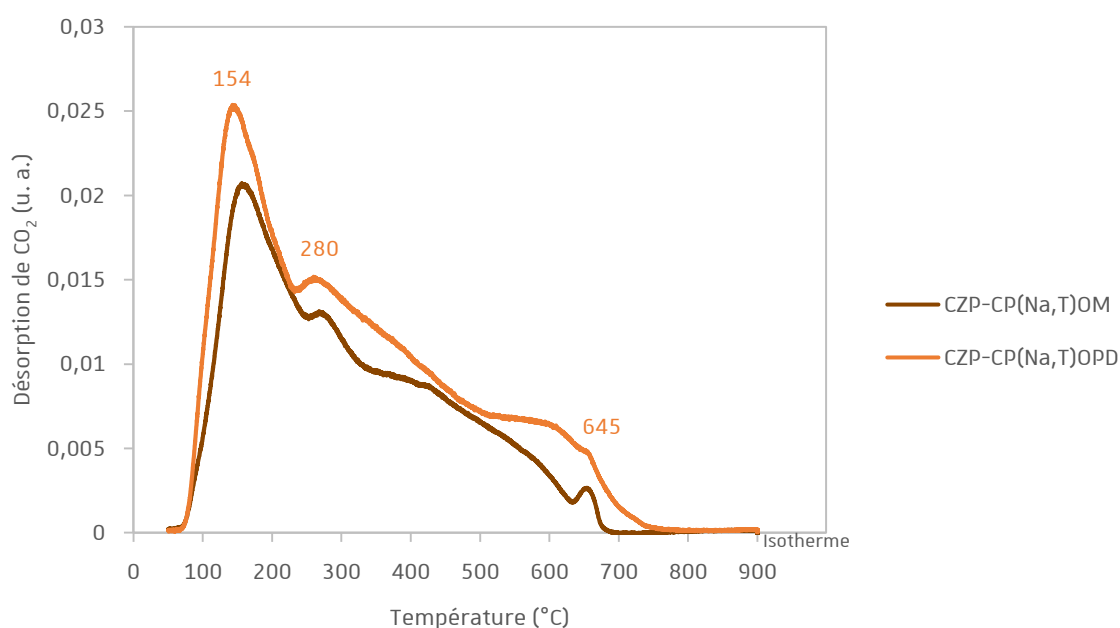


Figure III.39 : Profils TPD-CO<sub>2</sub> des supports CZP-CP(Na,T)OM et CZP-CP(Na,T)OPD, normalisés à la surface spécifique.

### III.4.2.3 Performances catalytiques

#### Tests catalytiques

Le Tableau III.35 résume les masses de catalyseurs utilisées et la surface de nickel associée. Puisque les caractéristiques morphologiques sont proches, les surfaces de nickel mises en jeu dans le lit catalytique des catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T)OPD et Ni/CZP-CP(Na,T)OM sont similaires (respectivement 0,50 m<sup>2</sup> et 0,48 m<sup>2</sup>).

	<i>Ni/CZP-CP(Na, T)OPD</i>	<i>Ni/CZP-CP(Na, T)OM</i>
<b>Densité</b>	1,27	1,18
<b>Surface Ni<sup>0</sup> (m<sup>2</sup>/g)</b>	7,3	7,6
<b>Test catalytique : masse (mg)</b>	69	64
<b>Test catalytique : surface Ni<sup>0</sup> (m<sup>2</sup>)</b>	0,50	0,48

Tableau III.35 : Densité apparente des catalyseurs *Ni/CZP-CP(Na,T)OM* et *Ni/CZP-CP(Na,T)OPD* ; masse de catalyseur utilisée pour les tests catalytiques en co-méthanation  $CO/CO_2$  ( $45\ 000\ h^{-1}$ ) et en mélange post co-électrolyse ( $50\ 000\ h^{-1}$ ) et surface de Ni<sup>0</sup> associée (calculée à partir de  $S_{Ni^0, TPD-H_2}$ ).

Les deux catalyseurs présentent la même activité en co-méthanation  $CO/CO_2$  (voir Figure III.40). En complément de ce qui a été présenté dans les parties III.2 et III.3, on peut noter que l'optimisation de la synthèse par l'utilisation d'un tensioactif avec le sel de sodium permet également d'augmenter les propriétés catalytiques des matériaux à 250 °C qui affichent alors un rendement en méthane de 82-85%.

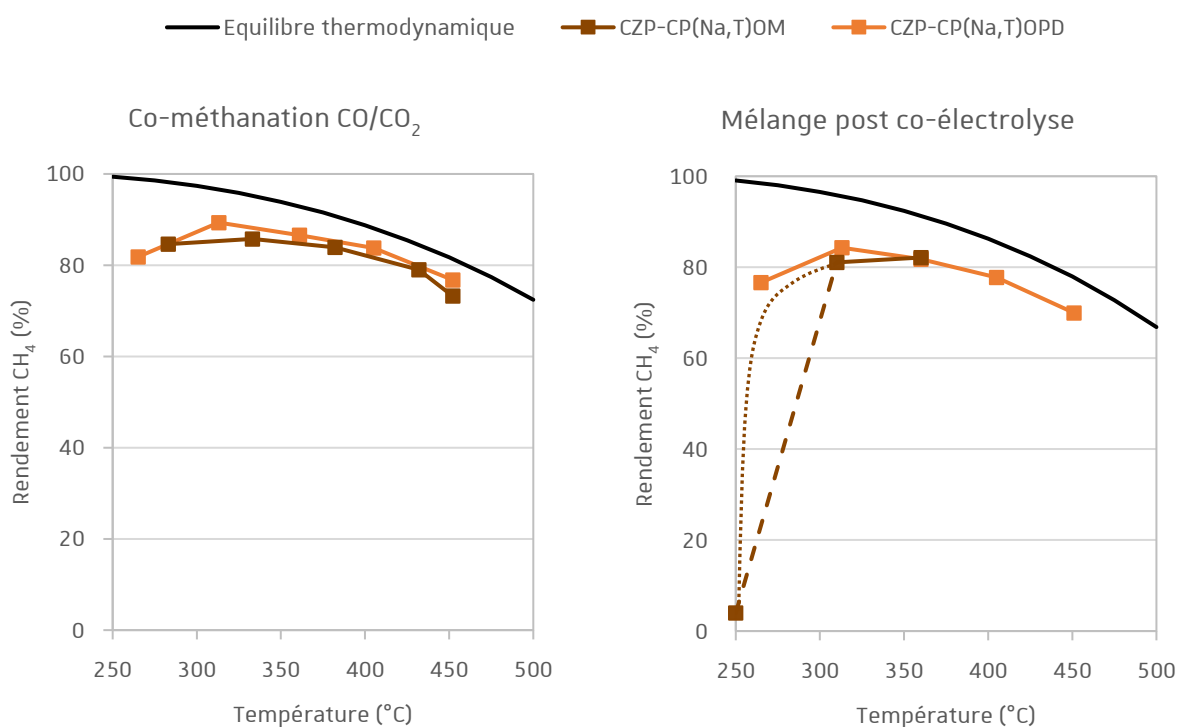


Figure III.40 : Résultats catalytiques des catalyseurs *Ni/CZP-CP(Na,T)OM* et *Ni/CZP-CP(Na,T)OPD* en méthanation  $CO/CO_2$  ( $45\ 000\ h^{-1}$ ) et en mélange réactionnel post co-électrolyse ( $50\ 000\ h^{-1}$ ), à pression atmosphérique.

En conditions de méthanation post co-électrolyse, le catalyseur *Ni/CZP-CP(Na,T)OPD* est faiblement affecté par la présence de  $CH_4$  et  $H_2O$  à 250 °C. Le rendement en  $CH_4$  atteint alors 77%. En revanche à 250 °C le catalyseur *Ni/CZP-CP(Na,T)OM* ne présente plus d'activité. Etant donné que les rendements en méthane des deux catalyseurs sont proches à 300 °C (81-84%), il est fortement probable que la température nécessaire à l'activation du catalyseur *Ni/CZP-CP(Na,T)OM* se situe

seulement à quelques degrés au-dessus de 250 °C. Ainsi l'activité de ce catalyseur entre 250 °C et 300 °C pourrait suivre la ligne en pointillé plutôt que la ligne en tiret.

### Diffraction des rayons X après réduction et après test

L'analyse DRX a été réalisée uniquement sur le catalyseur Ni/CZP-CP(Na,T)OPD après test (Figure III.46). L'analyse du diffractogramme montre la présence des raies correspondant à Ni<sup>0</sup>. NiO n'est pas détecté.

La taille des cristallites a été déterminée après les différentes étapes. La taille moyenne des cristallites de Ni<sup>0</sup> a permis de déterminer la surface de Ni<sup>0</sup> après réduction et après test. Le récapitulatif de ces résultats est exposé dans le Tableau III.39. Une augmentation de la taille des cristallites après test par rapport à l'étape avant test (ou après réduction) est observée, passant ainsi respectivement de 15 à 24 nm. Cette augmentation correspond à la perte d'une surface de nickel métallique de 1,8 m<sup>2</sup>/g, ce qui est relativement important.

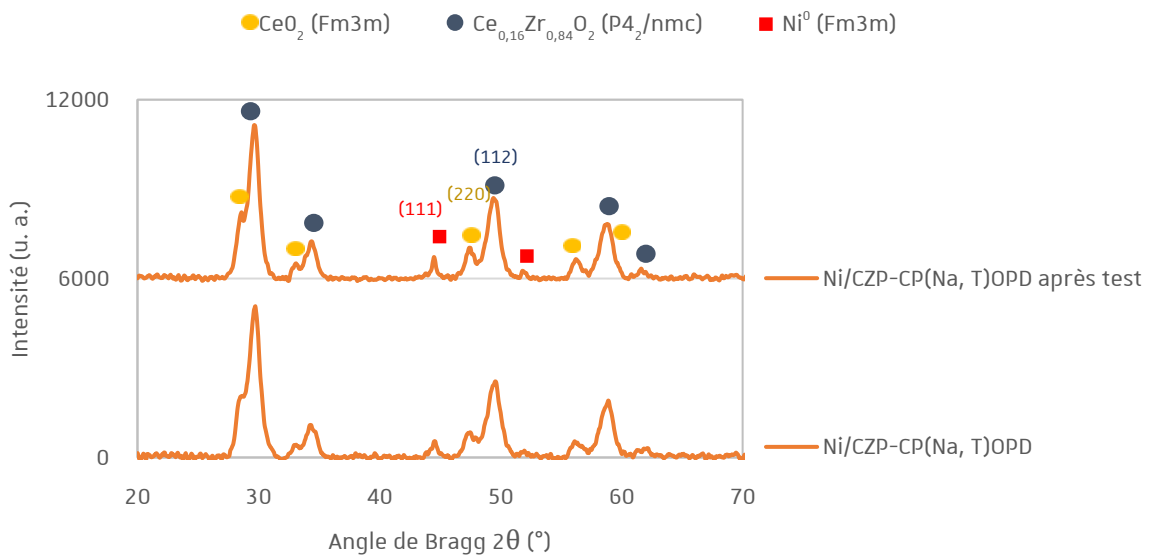


Figure III.41 : Diffractogrammes de poudre du catalyseur Ni/CZP-CP(Na,T)OPD après réduction et après test.

<i>Ni/CZP-CP(Na, T)OPD</i>		
	<i>Après réduction</i>	<i>Après test</i>
<b><i>D<sub>NiO</sub></i> (nm)</b>	-	-
<b><i>D<sub>Ni<sup>0</sup></sub></i> (nm)</b>	15	24
<b><i>S<sub>Ni<sup>0</sup></sub></i> (m<sup>2</sup>/g)</b>	4,6	2,8

Tableau III.36 : Taille des cristallites de Ni<sup>0</sup> après réduction et après test du catalyseur Ni/CZP-CP(Na,T)OPD. (- : non présent).

#### Résumé de la section III.4.2 : Effet de la formation effective de la solution solide CZP

- La méthode de synthèse coprécipitation permet d'obtenir aléatoirement un matériau composé d'une phase tétragonale unique d'un oxyde mixte, ou composé d'une phase cubique de  $\text{CeO}_2$  et d'une phase tétragonale plus riche en zircon que l'oxyde mixte attendu.
- Le support catalytique présentant la structure d'un oxyde mixte unique possède des caractéristiques texturales légèrement plus intéressantes que l'oxyde partiellement démixé. Cependant la surface de nickel est identique pour les deux catalyseurs.
- a proportion de cérine réductible est la plus importante dans le matériau présentant la structure d'un vrai oxyde mixte, par rapport à un oxyde partiellement démixé. Dans les deux cas, les supports imprégnés permettent une réduction totale de la cérine.
- Le support oxyde partiellement démixé présente un nombre de sites légèrement plus important par unité de surface par rapport à l'oxyde mixte. Les deux supports présentent les mêmes types de sites basiques (TPD- $\text{CO}_2$ ) et les mêmes types de nickel en surface (TPD- $\text{H}_2$ ).
- Il a été établi par spectroscopie Raman que la concentration de lacunes d'oxygène est beaucoup plus élevée dans le cas de l'oxyde mixte. Etant donné que l'activité catalytique du matériau présentant un mélange d'oxyde est similaire à celle de l'oxyde mixte, il est possible de conclure que la mobilité d'oxygène du mélange d'oxydes est déjà suffisamment importante pour ne pas être limitante dans les mécanismes de méthanation.

### III.5 Conclusions

Afin de conclure sur les optimisations apportées dans le but d'obtenir un catalyseur plus performant, la Figure III.42 présente l'activité des principaux types de catalyseurs discutés dans ce chapitre.

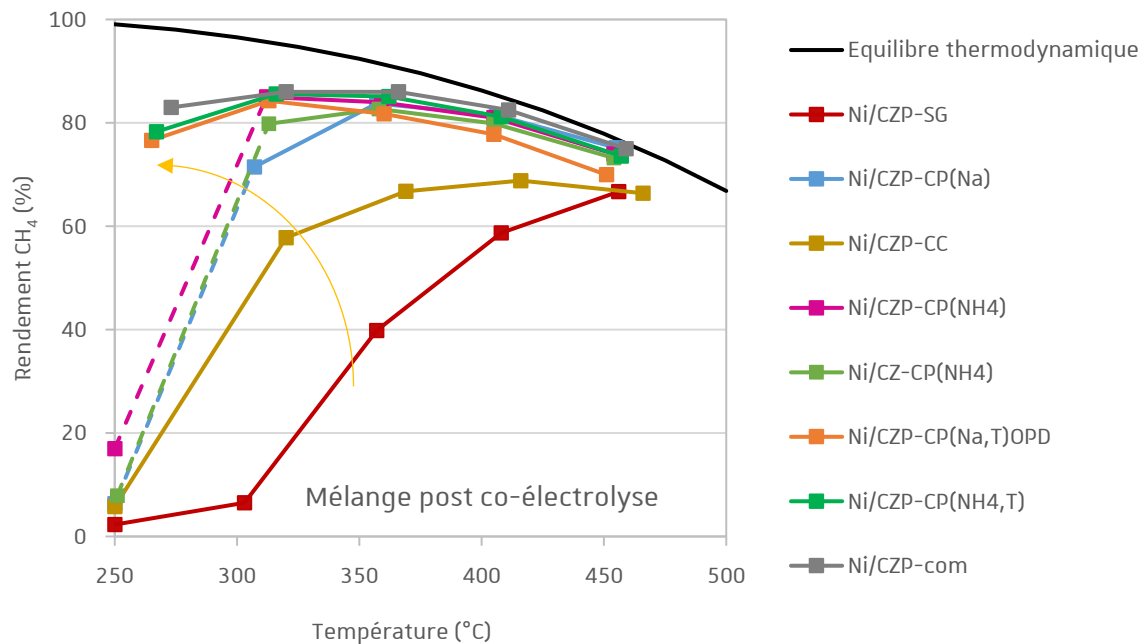


Figure III.42 : Résultats catalytiques des différents types de catalyseurs présentés dans ce chapitre en mélange post co-électrolyse ( $50\ 000\ h^{-1}$ ), à pression atmosphérique.

La comparaison des trois types de synthèses, pseudo sol-gel (**Ni/CZP-SG**), coprécipitation (**Ni/CZP-CP(Na)**) et combustion colloïdale (**Ni/CZP-CC**), a mis en évidence les meilleures propriétés texturales du matériau synthétisé par combustion colloïdale. Les méthodes pseudo sol-gel et combustion colloïdale permettent d'obtenir des oxydes mixtes, alors que des oxydes partiellement démixés sont obtenus par coprécipitation. Les profils de réductibilité ont indiqué une plus forte interaction métal-support dans le cas des catalyseurs synthétisés par les méthodes pseudo sol-gel et combustion colloïdale. Il a été démontré dans la suite du chapitre qu'une meilleure interaction métal-support est obtenue en présence de l'oxyde mixte. Les catalyseurs **Ni/CZP-CP(Na)** et **Ni/CZP-CC** ont montré des activités catalytiques prometteuses et sont actifs à partir de 300 °C en conditions de mélange post co-électrolyse. Etant donné que la synthèse du support catalytique par combustion colloïdale implique des conditions de manipulation dangereuses causées par le caractère fortement exothermique de phénomènes impliqués dans cette voie de synthèse, c'est la méthode coprécipitation qui a été optimisée dans la suite du travail.



La synthèse coprécipitation a initialement été réalisée avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  comme agent précipitant. Une voie d'optimisation de la synthèse coprécipitation se base sur l'utilisation d'un agent précipitant dégradé thermiquement, tel que  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , afin de faciliter la procédure de lavage du précipité précurseur de l'oxyde. L'utilisation de l'agent précipitant  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , par rapport à  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , permet l'obtention d'un matériau aux propriétés texturales plus intéressantes. À faible lavage du précurseur obtenu par coprécipitation avec  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , des résidus de Na sont présents sur la surface du support. Ces derniers conduisent à l'augmentation du nombre de sites fortement basiques au détriment de ceux de plus faible basicité. À température modérée, ce type de matériau est sujet à la désactivation par dépôt de carbone. Le matériau obtenu avec le sel  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  (**Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>)**) ne présente pas de sites de très forte basicité contrairement au matériau obtenu avec le sel  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (précurseur fortement lavé) (**Ni/CZP-CP(Na)**). Le matériau **Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>)** présente des sites de désorption d' $\text{H}_2$  et de  $\text{CO}_2$  dès les basses températures rendant ainsi le catalyseur actif en co-méthanation  $\text{CO}/\text{CO}_2$  dès 250 °C. Le catalyseur **Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>)** est plus actif que le matériau **Ni/CZP-CP(Na)** à 300 °C en conditions post co-électrolyse.

Une deuxième voie d'amélioration de la synthèse coprécipitation est l'utilisation d'un tensioactif (**Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T)**). La synthèse assistée par un tensioactif permet d'augmenter la surface spécifique, le volume et le diamètre moyen des pores. Malgré les meilleures propriétés texturales du support commercial de même type, la dispersion de Ni n'est pas la plus importante. La voie coprécipitation assistée par un tensioactif a permis de développer un catalyseur actif à basse température en conditions de méthanation post co-électrolyse, que ce soit avec le sel de sodium (**Ni/CZP-CP(Na,T)**) ou avec le sel d'ammonium (**Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T)**). L'activité de ces catalyseurs en méthanation post co-électrolyse est identique à celle du support commercial imprégné (**Ni/CZP-com**).

Les catalyseurs actifs à 250 °C en conditions post co-électrolyse sont les catalyseurs **Ni/CZP-CP(Na,T)**, **Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T)** et **Ni/CZP-com**. Afin de définir le catalyseur le plus performant, les activités catalytiques de ces trois catalyseurs sont comparées dans la Figure III.43(a), en conditions sévères de co-méthanation  $\text{CO}/\text{CO}_2$  ( $180\,000\text{ h}^{-1}$ ), en fonction de paliers de températures entre 250 et 130 °C. Il apparaît que le catalyseur **Ni/CZP-CP(Na,T)** est le plus affecté par les basses températures. La Figure III.43(a) indique que ce catalyseur est sujet à une plus importante diminution du rendement par rapport aux catalyseurs à 150 °C et est faiblement actif à partir de 140 °C. Les catalyseurs **Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T)** et **Ni/CZP-com** affichent des rendements similaires à basse température. Une fois la température réaugmentée et une activité importante retrouvée, le rendement n'atteint pas les valeurs obtenues initialement (44% contre 78 % initialement) (Figure III.43(b)). La température qui permet au catalyseur **Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T)** de retrouver son activité initiale est plus basse (225-250 °C) que celle observée pour **Ni/CZP-com** (251-275 °C). Cette comparaison permet de montrer que l'amélioration de la méthode de la synthèse coprécipitation, par l'utilisation combinée du sel précipitant  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  et du tensioactif, permet de gagner de l'activité à très basse température.

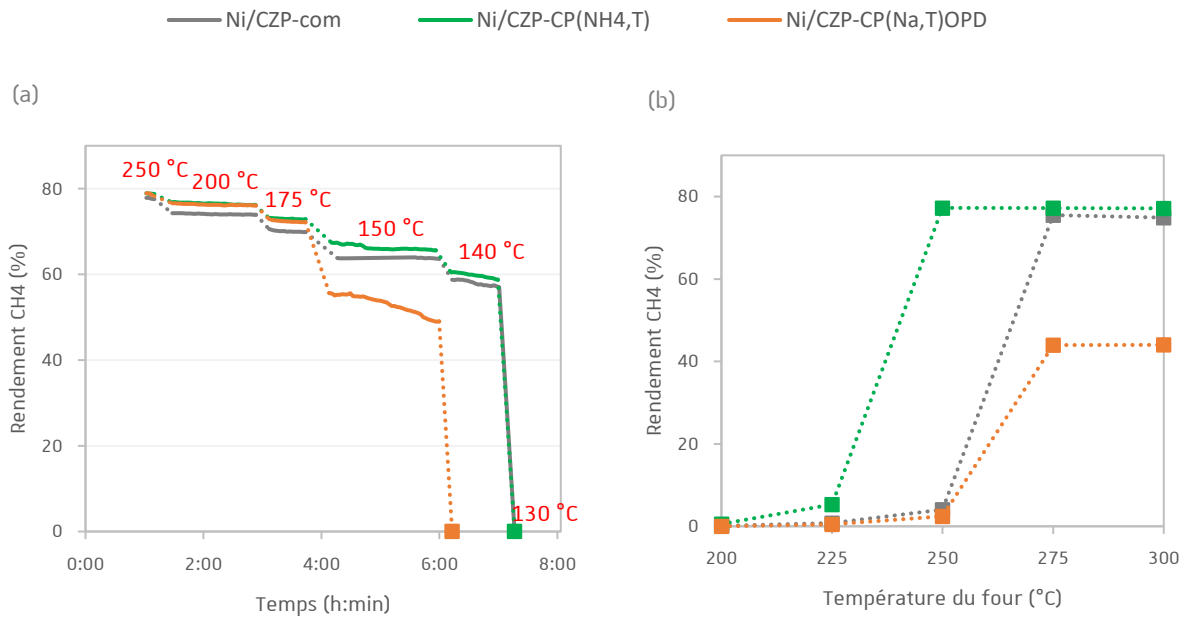


Figure III.43 : (a) Rendement en CH<sub>4</sub> en fonction du temps et de la température en conditions sévères de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> (180 000 h<sup>-1</sup>) à pression atmosphérique, pour les catalyseurs Ni/CZP-CP(Na,T), Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) et Ni/CZP-com. (b) Etude de la température de réactivation après la perte de conversion en conditions sévères de co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> (180 000 h<sup>-1</sup>), à pression atmosphérique.

Une avant dernière étude, qui a pour but de comparer des catalyseurs avec (Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>)) et sans praséodyme (Ni/CZ-CP(NH<sub>4</sub>)) dans le réseau de l'oxyde du support, a permis de conclure que la présence du Pr n'a pas d'effet bénéfique sur l'activité catalytique. Une dernière étude a mis en évidence que la proportion relative de lacunes d'oxygène est plus importante dans un matériau présentant la structure d'une phase mixte unique dans le réseau de support CZP (Ni/CZP-CP(Na,T)OM) par rapport à un oxyde CZP partiellement démixé (Ni/CZP-CP(Na,T)OPD). Etant donné que l'activité catalytique de ces deux matériaux est similaire, il a été conclu que la mobilité d'oxygène du mélange d'oxyde est déjà suffisamment importante pour ne pas être limitante dans les mécanismes de méthanation. Ce résultat est donc conforme avec la conclusion précédente car l'insertion de praséodyme dans le réseau CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> permet de générer des lacunes d'oxygène, favorables à la mobilité d'oxygène, qui n'a donc pas d'impact sur l'activité catalytique.

## Références

56. Ussa Aldana P.A., Ocampo F., Kobl K., Louis B., Thibault-Starzyk F., Daturi M., Thomas S., Roger A.C. Catalytic CO<sub>2</sub> valorization into CH<sub>4</sub> on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. *Catalysis Today*. 2013, 215, 201-207.
116. Haneda M., Shinoda K., Nagane A., Houshito O., Takagi H., Nakahara Y., Hiroe K., Fujitani T., Hamada H. Catalytic performance of rhodium supported on ceria-zirconia mixed oxides for reduction of NO by propene. *Journal of catalysis*. 2008, 259(2), 223-31.
117. Hori C.E., Permana H., Ng K.Y.S., Brenner A., More K., Rahmoeller K.M., Belton D. Thermal stability of oxygen storage properties in a mixed CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system. *Applied Catalysis B : Environmental*. 1998, 16(2), 105-117.
118. Letichevsky S., Tellez C.A., De Avillez R.R., Da Silva M.I.P., Fraga M.A., Appel L.G. Obtaining CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides by coprecipitation : role of preparation conditions. *Applied Catalysis B : Environmental*. 2005, 58(3-4), 203-210.
119. Trovarelli A., Zamar F., Llorca J., De Leitenburg C., Dolcetti G., Kiss J.T. Nanophase fluorite-structured CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Catalysts prepared by high-energy mechanical milling. *Journal of Catalysis*. 1997, 169(2), 490-502.
126. Ran R., Weng D., Wu X., Fan J., Wang L., Wu X. Structure and oxygen storage capacity of Pr-doped Ce<sub>0.26</sub>Zr<sub>0.74</sub>O<sub>2</sub> mixed oxides. *Journal of Rare Earths*. 2011, 29(11), 1053-1059.
132. Kruissink E.C., Pelt H.L., Ross J.R.H., Van Reüen L.L. The effect of sodium on the methanation activity of nickel/alumina coprecipitated catalysts. *Applied Catalysis*. 1981, 1(1), 23-29.
143. Bacani R., Martins T.S., Fantini M.C.A., Lamas D.G. Structural studies of mesoporous ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> mixed oxides for catalytical applications. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016, 671, 396-402.
146. Terribile D., Trovarelli A., Llorca J., De Leitenburg C., Dolcetti G. The preparation of high surface area CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides by a surfactant-assisted approach. *Catalysis Today*. 1998, 43(1-2), 79-88.
167. Fornasiero P., Balducci G., Di Monte R., Kašpar J., Sergio V., Gubitosa G., Ferrero A. et Graziani M. Modification of the redox behaviour of CeO<sub>2</sub> induced by structural doping with ZrO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*. 1996, 164(1), 173-183.
168. McBride J.R., Hass K.C., Poindexter B.D., Weber W.H. Raman and X-ray studies of Ce<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub>, where RE=La, Pr, Nd, Eu, Gd, and Tb. *Journal of Applied Physics*. 1994, 76(4), 2435-2441.
169. Ferreira-Aparicio P., Guerrero-Ruiz A., Rodriguez-Ramos I. Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts. *Applied Catalysis A : General*. 1998, 170(1), 177-187.
170. Frey M., Mignani G., Jolly J., Roger A.C. Effect of physico-chemical properties of ceria-based supports on the carbon dioxide methanation reaction. *Advanced Chemistry Letters*. 2013, 1(3), 257-263.
171. Wang F., He S., Chen H., Wang B., Zheng L., Wei M., Evans D.G., Duan X. Active site dependent reaction mechanism over Ru/CeO<sub>2</sub> catalyst toward CO<sub>2</sub> methanation. *Journal of American Chemical Society*. 2016, 138(19), 6298-6305.

172. Hamid M.Y.S., Firmansyah M.L., Triwahyono S., Jalil A.A., Mukti R.R., Febriyanti E., Suendo V., Setiabudi H.D., Mohamed M., Nabgan W. Oxygen vacancy-rich mesoporous silica KCC-1 for CO<sub>2</sub> methanation. *Applied Catalysis A : General*. 2017, 532, 86-94.
173. Ferro S. Physicochemical and electrical properties of praseodymium oxides. *International Journal of Electrochemistry*. 2011, 2011, 7 pages.
174. Abel J. Thèse : Corrélations compositions chimiques- structures d'oxydes mixtes (Ce/Zr) à base de Pr<sup>4+</sup>/Pr<sup>3+</sup> et propriétés de réductibilité. Université Sciences et Technologies, Bordeaux I, 2011.
175. Louis C., Cheng Z.X., Che M. Characterization of nickel/silica catalysts during impregnation and further thermal activation treatment leading to metal particles. *Journal of Physical Chemistry*. 1993, 97(21), 5703-5712.
176. Jeangros Q., Hansen T.W., Wagner J.B., Damsgaard C.D., Dunin-Borkowski R.E., Hébert C., Herle J.V., Hessler-Wyser A. Reduction of nickel oxide particles by hydrogen studied in an environmental TEM. *Journal of Materials Science*. 2013, 48(7), 2893-2807.
177. Courtade L., Turquat C., Muller C., Lisoni J.G., Goux L., Wouters D.J., Goguenheim D., Roussel P., Ortega L. Oxidation kinetics of Ni metallic films : Formation of NiO-based resistive switching structures. *Thin Solid Films*. 2008, 516(12), 4083-4092.
178. Ang M.L., Oemar U., Saw E.T., Mo L., Kathiraser Y., Chia B.H., S. Kawi. Highly active Ni/xNa/CeO<sub>2</sub> catalyst for the Water-Gas Shift reaction: Effect of sodium on methane suppression. *ACS Catalysis*. 2014, 4(9), 3237-3248.
179. Komaya T., Bell A.T., Weng-Sieh Z., Gronsky R., Engelke F., King T.S., Pruski M. Effects of sodium on the structure and Fischer-Tropsch Synthesis activity of Ru/TiO<sub>2</sub>. *Journal of Catalysis*. 1995, 152(2), 350-359.
180. Uner D.O., Pruski M., Gerstein B.C., King T.S. Hydrogen chemisorption on potassium promoted supported ruthenium catalysts. *Journal of Catalysis*. 1994, 146(2), 530-536.
181. Williams F.J., Lambert R.M. A study of sodium promotion in Fischer-Tropsch synthesis : electrochemical control of a ruthenium model catalyst. *Catalysis Letters*. 2000, 70(1-2), 9-14.
182. Xie H., Lu J., Shekhar M., Elam J.W., Delgass W.N., Ribeiro F.H., Weitz E., Poepelmeier K.R. Synthesis of Na-Stabilized nonporous t-ZrO<sub>2</sub> supports and Pt/t-ZrO<sub>2</sub> catalysts and application to Water-Gas-Shift reaction. *ACS Catalysis*. 2013, 3(1), 61-73.
183. De Fretas Silva T., Dias J.A.C., Guim arães Maciel C., Assaf J.M. Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts : Effects of the promoters Ce, La and Zr on the methane steam and oxidative reforming reactions. *Catalysis Science & Technology*. 2013, 3(3), 635-643.
184. Brown R.C. Thermochemical Processing of Biomass: Conversion into Fuels, Chemicals and Power. John Wiley & Sons. 2011, 394 p.
185. Thomas A., Goettmann F., Antonietti M. Hard templates for soft materials : creating nanostructured organic materials. *Chemistry of Materials*. 2008, 20(3), 738-755.
186. Rodriguez-Abreu C., Vilanova N., Solans C., Ujihara M., Imae T., López-Quintela A., Lopez-Quintela A. A combination of hard and soft templating for the fabrication of silica hollow microcoils with nanostructured walls. *Nanoscale Research Letters*. 2011, 6(1), 330, 7 pages.
187. Xie Y., Kocaefer D., Chen C., Kocaefer Y. Review of research on template methods in preparation of nanomaterials. *Journal of Nanomaterials*. 2016, 2016, 10 pages.
188. Alvar E.N., Rezaei M., Alvar H.N. Synthesis of mesoporous nanocrystalline MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel via surfactant assisted precipitation route. *Powder Technology*. 2010, 198(2), 275-278.

189. Terribile D., Trovarelli A., Llorca J., De Leitenburg C., Dolcetti G. The synthesis and characterization of mesoporous high-surface area ceria prepared using a hybrid organic/inorganic route. *Journal of Catalysis*. 1998, *178(1)*, 299-308.
190. Derekaya F.B., Ermergen D.M. Selective CO methanation over CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-composed NiO and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> catalysts. *Turkisch Journal of Chemistry*. 2014, *38(4)*, 568-580.
191. Luo J.Y., Meng M., Yao J.S., Li X.G., Zha Y.Q., Wang X., Zhang T.Y. One-step synthesis of nanostructured Pd-doped mixed oxides MO<sub>x</sub>-CeO<sub>2</sub> (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) for efficient CO and C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> total oxidation. *Applied Catalysis B : Environmental*. 2009, *87(1-2)*, 92-103.
192. Wang M., Gu Y., Qin L., Li J., Xu W. Synthesis of mesoporous cerium-zirconium mixed oxides by hydrothermal templating method. *Journal of Central South University of Technology*. 2008, *15(6)*, 796-800.
193. Gaigneaux E., Vos D.E.D, Jacobs P.A., Martens J.A., Ruiz P., Poncelet G. Grange P. Livre : Scientific bases for the preparation of heterogeneous catalysts. Elsevier, 2002, 1150 p.
194. Wang W., Lin P., Fu Y., Cao G. Redox properties and catalytic behavior of praseodymium-modified (Ce-Zr)O<sub>2</sub> solid solutions in three-way catalysts. *Catalysis Letters*. 2002, *82(1-2)*, 19-27.
195. Bernal S., Blanco G., Cauqui M.A., Cifredo G.A., Pintado J.M., Rodriguez-Izquierdo J.M. Influence of reduction treatment on the structural and redox behaviour of ceria, La/Ce and Y/Ce mixed oxides. *Catalysis Letters*. 1998, *53(1-2)*, 51-57.
196. Wang Q., Li G., Zhao B., Zhou R. The effect of rare earth modification on ceria-zirconia solid solution and its application in Pd-only three-way catalyst. *Journal of Molecular Catalysis Chemistry A : Chemical*. 2011, *339(1-2)*, 52-60.
197. Lours P., Baillon F. Support de cours : Au Cœur des Matériaux Cristallins. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux. 2015. Disponible sur : [http://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/module\\_SM.html](http://nte.mines-albi.fr/SciMat/co/module_SM.html).
198. Febvre P., Taillet R., Villain L. Dictionnaire de physique. De Boeck Supérieur, 2013, 912 p.
199. Bozo C., Gaillard F., Guilhaume N. Characterisation of ceria-zirconia solid solutions after hydrothermal ageing. *Applied Catalysis A : General*. 2001, *220(1)*, 69-77.
200. Yashima M., Arashi H., Kakihana M., Yoshimura M. Raman scattering study of cubic-tetragonal phase transition in Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> solid solution. *Journal of American Ceramic Society*. 1994, *77(4)*, 1067-1071.
201. Vlaic G., Di Monte R., Fornasiero P., Fonda E., Kašpar J., Graziani M. Redox property-local structure relationships in the Rh-loaded CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> Mixed Oxides. *Journal of Catalysis*. 1999, *182(2)*, 378-389.
202. Lin X.M., Li L.P., Li G.S., Su W.H. Transport property and Raman spectra of nanocrystalline solid solutions Ce<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>2-δ</sub> with different particle size. *Materials Chemistry and Physics*. 2001, *69(1)*, 236-240. Roh H.S., Potdar H.S., Jun K.W., Kim J.W., Oh Y.S. Carbon dioxide reforming of methane over Ni incorporated into Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A : General*. 2004, *276(1)*, 231-239.
203. Roh H.S., Potdar H.S., Jun K.W., Kim J.W., Oh Y.S. Carbon dioxide reforming of methane over Ni incorporated into Ce-ZrO<sub>2</sub> catalysts. *Applied Catalysis A : General*. 2004, *276(1)*, 231-239.



# CHAPITRE IV

## DÉVELOPPEMENT D'UNE LOI CINÉTIQUE



## IV.1 Introduction

Afin d'optimiser un procédé de méthanation, la compréhension et la quantification de la cinétique des réactions impliquées sont nécessaires. Les modèles cinétiques sont utilisés pour modéliser les procédés afin de prédire les performances du catalyseur et ainsi déterminer les conditions de fonctionnement et contrôler la chaleur de réaction.

Dans ce chapitre est relatée une étude cinétique complète, qui a été réalisée sur le catalyseur coprécipité Ni/CZP-CP(Na), aussi appelé catalyseur de référence. Dans un premier temps, des lois cinétiques, de types Langmuir-Hinshelwood, basées sur les mécanismes réactionnels proposés dans la littérature et les étapes déterminantes de vitesse associées seront exposées. Une mise au point en amont de l'étude cinétique sera ensuite présentée, avec : le design du réacteur pour satisfaire un écoulement de type piston, la vérification de l'absence de limitation de diffusion (régime cinétique), et la procédure de stabilisation du catalyseur. Dans l'étude cinétique d'une réaction, la première étape concerne la mesure de la vitesse de réaction, c'est-à-dire des vitesses de disparition des réactifs et de formation des produits à faible conversion. La deuxième étape consiste en la détermination des lois de vitesse des réactions impliquées, c'est-à-dire des expressions mathématiques reliant une vitesse de réaction aux paramètres (température et pressions partielles) qui influent sur celle-ci pour le catalyseur étudié. Puis, l'ajustement des paramètres cinétique calculés est réalisé en comparant les valeurs des conversions modélisées aux valeurs expérimentales à travers des courbes de parité.

Suite à l'optimisation de la méthode de synthèse, les lois cinétiques ont été étendues aux basses températures sur le catalyseur optimisé Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) en gardant le formalisme du modèle établi sur le catalyseur de référence Ni/CZP-CP(Na). Le support influe souvent de manière significative sur l'activité et la sélectivité du catalyseur, changeant les mécanismes réactionnels et les expressions de vitesse. Cependant, pour un même type de support CZP il n'est pas déraisonnable de s'attendre à ce que seules les valeurs des constantes cinétiques diffèrent suite à l'optimisation.

## IV.2 Modèles cinétiques proposés

### IV.2.1 Méthanation de CO<sub>2</sub>

Il a été vu, dans la partie I.3.1, que la principale divergence dans les études mécanistiques de la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub> est la nature des composés intermédiaires qui passent ou non par la formation de monoxyde de carbone comme intermédiaire. Cette sous-partie présente différentes lois cinétiques rencontrées dans la littérature en fonction du mécanisme réactionnel proposé.



**Weatherbee et Bartholomew<sup>48</sup>**. Une étude détaillée des cinétiques de méthanation a été présentée par Weatherbee et Bartholomew<sup>48</sup> en 1982. Les cinétiques intrinsèques ont été mesurées sur un catalyseur 3% en masse Ni/SiO<sub>2</sub> (préparé par imprégnation) pour des températures entre 227 °C et 327 °C, et des pressions totales entre 1,4 et 1,7 bar. Les conversions obtenues de CO<sub>2</sub> sont inférieures à 10%.

La vitesse de méthanation obtenue montre une dépendance modérée aux faibles pressions partielles de CO<sub>2</sub>, approchant un ordre zéro aux fortes pressions partielles. Le même comportement est obtenu pour l'hydrogène. Au-delà d'une concentration « d'équilibre » en CO formé, la méthanation de CO<sub>2</sub> est inhibée et le CO réagit préférentiellement pour former du CH<sub>4</sub>, de telle façon que la concentration en CO diminue vers le niveau « d'équilibre ». Le CO<sub>2</sub> et le CO s'adsorbent donc sur les mêmes sites actifs de nickel. Un mécanisme complexe de type Langmuir-Hinshelwood a été obtenu (Figure IV.1). Il implique l'adsorption dissociative de CO<sub>2</sub> en CO et oxygène atomique et l'adsorption dissociative de H<sub>2</sub>, puis la rupture de la liaison C-O de l'intermédiaire CO adsorbé et enfin l'hydrogénation successive des intermédiaires adsorbés carbone et carbène en méthane et de l'oxygène atomique en eau (par analogie au mécanisme de méthanation de CO).

Reaction	Equation	Reaction	Equation
$H_2(g) + 2 S \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} 2 H-S$	(4-1)	$CH_2-S + H-S \xrightleftharpoons[k_{-7}]{k_7} CH_3-S + S$	(4-7)
$CO_2(g) + 2 S \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} CO-S + O-S$	(4-2)	$CH_3-S + H-S \xrightleftharpoons[k_{-8}]{k_8} CH_4-S + S$	(4-8)
$CO-S \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} CO(g) + S$	(4-3)	$CH_4-S \xrightleftharpoons[k_{-9}]{k_9} CH_4(g) + S$	(4-9)
$CO-S + S \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} C-S + O-S$	(4-4)	$O-S + H-S \xrightleftharpoons[k_{-10}]{k_{10}} OH-S + S$	(4-10)
$C-S + H-S \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} CH-S + S$	(4-5)	$OH-S + H-S \xrightleftharpoons[k_{-11}]{k_{11}} H_2O-S + S$	(4-11)
$CH-S + H-S \xrightleftharpoons[k_{-6}]{k_6} CH_2-S + S$	(4-6)	$H_2O-S \xrightleftharpoons[k_{-12}]{k_{12}} H_2O(g) + S$	(4-12)

<sup>a</sup> S refers to a surface site.

$$(4-4) \quad r_{CH_4} = \frac{\left(\frac{K_1 K_2 K_{10} k_4 k_{11}}{2}\right)^{1/2} L^2 P_{CO_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2}}{\left(1 + \left(\frac{2 K_2 k_4}{K_1 K_{10} k_{11}}\right)^{1/2} \frac{P_{CO_2}^{1/2}}{P_{H_2}^{1/2}} + \left(\frac{K_1 K_2 K_{10} k_{11}}{2 k_4}\right)^{1/2} P_{CO_2}^{1/2} P_{H_2}^{1/2} + \frac{P_{CO}}{K_3}\right)^2}$$

Figure IV.1 : Séquence d'étapes élémentaires pour la méthanation de CO<sub>2</sub>, proposée par Weatherbee et Bartholomew.<sup>48</sup>

Dans ce mécanisme l'étape déterminante est la dissociation du CO (équation 4-4 Figure IV.1) et l'énergie d'activation correspondante obtenue par les auteurs est de 94 kJ.mol<sup>-1</sup>. L'expression cinétique obtenue pour la méthanation de CO<sub>2</sub> qui découle de cette étape déterminante est présentée dans la figure ci-dessus ( $r_{CH_4}$ ). A faible conversion, pour un mélange ne contenant que H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>, l'équation de la loi de vitesse de la méthanation de CO<sub>2</sub> prend la forme suivante (Équation IV.1) :

$$\text{Equation IV.1} \quad r_{\text{métCO}_2} = \frac{k_{\text{métCO}_2} \sqrt{P_{\text{CO}_2}} P_{\text{H}_2}^{1.5}}{(\sqrt{P_{\text{H}_2}} + K_1 \sqrt{P_{\text{CO}_2}} + K_2 P_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{CO}_2}})^2}$$

Ce premier modèle mécanistique détaillé a cependant été réalisé pour une composition de gaz fortement diluée, très loin d'une réalisation commerciale possible pour un procédé SNG, où une conversion presque complète est attendue avec une teneur en méthane supérieure à 95% dans le produit gazeux séché de sorte qu'il puisse être directement injecté dans le réseau.

**Xu et Froment<sup>52</sup>**. Dans le cadre de la cinétique du vaporeformage du méthane, des expériences sur la méthanation de CO<sub>2</sub> ont été effectuées sur un catalyseur très utilisé en vaporeformage du méthane, 15%<sub>massique</sub> Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, par Xu et Froment en 1989. Ces expériences ont permis l'estimation de paramètres pour les cinétiques de vaporeformage du méthane, de la méthanation de CO et de CO<sub>2</sub> ainsi que de la réaction de gaz à l'eau. Les conditions expérimentales concernant la méthanation sont des températures comprises entre 300 et 400 °C et une pression totale atteignant 10 bar. Ces conditions, au contraire de celles utilisées dans le modèle de Weatherbee et Bartholomew<sup>48</sup>, sont proches des conditions techniques de mise en œuvre de la méthanation de CO<sub>2</sub>.

Ce modèle comprend trois réactions (Figure IV.2) : la méthanation du monoxyde de carbone ( $r_1$ ), la réaction du gaz à l'eau (Water Gas Shift WGS) ( $r_2$ ), et la méthanation du dioxyde de carbone ( $r_3$ ). L'étape déterminante de la réaction inverse de la méthanation de CO<sub>2</sub> est représentée par l'équation (25) (CHO-L+O-L $\rightleftharpoons$ CO<sub>2</sub>-L + H-L), suggérant un intermédiaire de type aldéhyde (-CHO). L'équation de vitesse globale  $r_3$  est donnée par rapport à cette étape limitante.

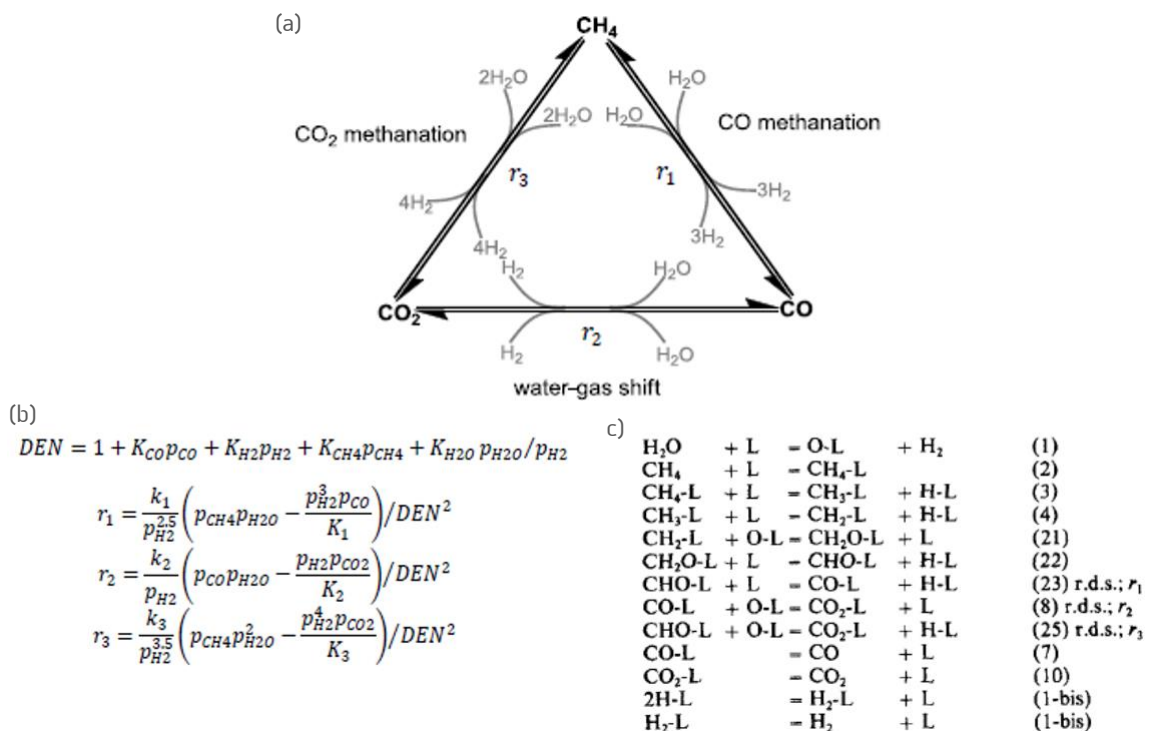


Figure IV.2 : (a) Schéma de réaction menant à (b) l'ensemble des équations de vitesse retenues et générées à partir (c) des étapes élémentaires correspondant à ce schéma, d'après Xu et Froment.<sup>52</sup>

L'équation de vitesse de la réaction globale inverse, qui correspond à la méthanation de CO<sub>2</sub>, peut donc être obtenue. Celle-ci peut être simplifiée pour les faibles conversions, où les pressions partielles de CO, CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O sont alors négligeables pour un mélange d'entrée CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> :

$$\text{Équation IV.2} \quad r_{\text{métCO}_2} = \frac{k_{\text{métCO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot \sqrt{P_{\text{H}_2}}}{(1 + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})^2}$$

L'énergie d'activation obtenue par Xu et Froment pour la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub> est de 243,9 kJ/mol.

**Ussa Aldana<sup>56</sup>, ICPEES, LCS.** Comme présenté dans la partie I.3.1.1., Ussa Aldana *et al.*<sup>56</sup> ont étudié le mécanisme de méthanation de CO<sub>2</sub> sur un catalyseur au nickel à base de cérine-zircone. Contrairement aux résultats présentés ci-dessus, les auteurs ont montré que H<sub>2</sub> se dissocie sur les sites Ni<sup>0</sup>, tandis que CO<sub>2</sub> est activé sur le support de cérine-zircone pour former des espèces carbonates qui pourront être hydrogénées en formiates et permettre enfin la libération du méthane par des réactions successives d'hydrogénation (*cf.* Figure I.24).

Les étapes élémentaires sont présentées dans le Tableau IV.1.

1 :	CO <sub>2</sub>	+	Ce <sup>x+</sup> -OH	↔	Ce <sup>x+</sup> -carbonate		Adsorption CO <sub>2</sub> (support)			
2 :	H <sub>2</sub>	+	2 Ni <sup>*</sup>	↔	2 Ni-H <sup>*</sup>		Adsorption dissociative H <sub>2</sub> (phase active)			
3 :	Ce <sup>x+</sup> -carbonate	+	Ni-H	↔	Ce <sup>x+</sup> -OCHO	+	Ni <sup>*</sup>	Hydrogénation des carbonates (edv)		
4 :	Ce <sup>x+</sup> -OCHO	+	Ni-H	↔	Ce <sup>x+</sup> -OCH <sub>2</sub>	+	Ni-O	Hydrogénation intermédiaire formiate		
5 :	Ce <sup>x+</sup> -OCH <sub>2</sub>	+	Ni-H	↔	Ce <sup>x+</sup> -OCH <sub>3</sub>	+	Ni <sup>*</sup>	Hydrogénation intermédiaire		
6 :	Ce <sup>x+</sup> -OCH <sub>3</sub>	+	Ni-H	↔	Ce <sup>x+</sup> -O	+	CH <sub>4</sub>	+	Ni <sup>*</sup>	Hydrogénation de l'intermédiaire méthoxy et désorption CH <sub>4</sub>
7 :	Ni-O		Ni-H	↔	Ni-OH	+	Ni <sup>*</sup>		Hydrogénation O <sub>ads</sub>	
8 :	Ni-OH	+	Ni-H	↔	H <sub>2</sub> O	+	2		Hydrogénation de OH <sub>ads</sub> et désorption H <sub>2</sub> O	

Tableau IV.1 : Etapes élémentaires d'après le mécanisme proposé par Ussa Aldana *et al.*<sup>56</sup> (\* : site actif)

L'équation de vitesse fait intervenir le terme « H<sub>2</sub> péri » qui fait référence à l'hydrogène adsorbé à la périphérie des particules de nickel en contact avec le support CZ. La loi de vitesse associée à la méthanation de CO<sub>2</sub> est décrite dans l'Équation IV.3 :

$$\text{Équation IV.3} \quad r_{\text{métCO}_2} = \frac{k_{\text{métCO}_2} \cdot b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot b_{\text{H}_2 \text{ péri}} \cdot P_{\text{H}_2}}{(1 + b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}) \cdot (1 + b_{\text{H}_2 \text{ péri}} \cdot P_{\text{H}_2})}$$

### IV.2.2 Réaction inverse de gaz à l'eau

La réaction inverse du gaz à l'eau qui transforme le mélange  $\text{CO}_2 + \text{H}_2$  en  $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$  prend part au mécanisme de méthanation. La réaction inverse, celle du gaz à l'eau, est impliquée notamment dans la production industrielle d'hydrogène et pour l'élimination du CO dans la synthèse de l'ammoniaque. La cinétique de cette réaction sur différents catalyseurs a donc été largement étudiée et reportée dans la littérature.<sup>52,204-210</sup>

**Ussa Aldana, ICPEES, LCS.** Le mécanisme de la réaction inverse de gaz à l'eau a également été décrit dans le modèle de Ussa Aldana *et al.*<sup>56</sup> pour la méthanation de  $\text{CO}_2$  avec un catalyseur 10%<sub>massique</sub> Ni/cérine-zircone<sub>sol-gel</sub> (Figure I.26 b)). Le CO est formé par un cycle rédox où le  $\text{CO}_2$  est réduit en CO sur le support de cérine  $\text{Ce}^{3+}$  qui s'oxyde et qui est re-réduit par de l'hydrogène activé sur la périphérie des particules de nickel (Figure IV.3).

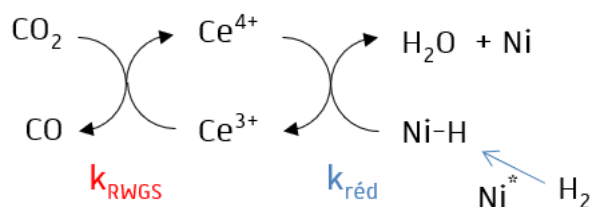


Figure IV.3 : CO formé par cycle redox d'après le mécanisme de Ussa Aldana *et al.*<sup>56</sup>

A faible conversion d'un mélange  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  l'équation de vitesse pour le RWGS devient (Équation VI.4) :

$$\text{Équation IV.4} \quad r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot k_{red} \cdot b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{k_{red} \cdot b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2} + k_{RWGS} \cdot P_{\text{CO}_2} (1 + b_{\text{H}_2} \text{péri} \cdot P_{\text{H}_2}) (1 + b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2})}$$

**Wheeler<sup>192</sup>.** Wheeler *et al.*<sup>192</sup> ont étudié en 2004 la réaction de gaz à l'eau (WGS) en utilisant des métaux avec ou sans cérine sur support alumine, dans la plage de température de 300 à 1000 °C. Le mécanisme de la réaction du gaz à l'eau sur un métal se compose des étapes élémentaires présentées dans le Tableau IV.2. Les étapes 1, 2, 7 et 8 sont des étapes d'adsorption et de désorption, et les étapes 3 à 6 sont des réactions de surface.

En considérant une cinétique de type Langmuir-Hinshelwood, la vitesse de réaction globale de RWGS (Équation IV.5) peut se simplifier pour les faibles conversions d'un mélange  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  (Équation IV.6).

<sup>204</sup> Grenoble D.C., Estadt M.M., Ollis D.F. *Journal of Catalysis*. 1981, 67(1), 90-102.

<sup>205</sup> Ovesen C.V., Stoltze P., Nørskov J.K., Campbell C.T. *Journal of Catalysis*. 1992, 134(2), 445-68.

<sup>206</sup> Amadeo N.E., Laborde M.A. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1995, 20(12), 949-956.

<sup>207</sup> Callaghan C., Fishtik I., Datta R., Carpenter M., Chmielewski M., Lugo A. *Surface Science*. 2003, 541(1-3), 21-30.

<sup>208</sup> Koryabkina N.A., Phatak A.A., Ruettinger W.F., Farrauto R.J., Ribeiro F.H. *Journal of Catalysis*. 2003, 217(1), 233-239.

<sup>209</sup> Wheeler C., Jhalani A., Klein E.J., Tummala S., Schmidt L.D. *Journal of Catalysis*. 2004, 223(1), 191-199.

<sup>210</sup> Phatak A.A., Koryabkina N., Rai S., Ratts J.L., Ruettinger W., Farrauto R.J., Blau G.E., Delgass W.N., Ribeiro F.H. *Catalysis Today*. 2007, 123(1-4), 224-234.

1 :	CO	+	*	↔	CO <sup>-*</sup>
2 :	H <sub>2</sub> O	+	*	↔	H <sub>2</sub> O <sup>-*</sup>
3 :	H <sub>2</sub> O <sup>-*</sup>	+	*	↔	OH <sup>-*</sup> + H <sup>-*</sup>
4 :	OH <sup>-*</sup>	+	*	↔	O <sup>-*</sup> + H <sup>-*</sup>
5 :	2 OH <sup>-*</sup>			↔	H <sub>2</sub> O <sup>-*</sup> + O <sup>-*</sup>
6 :	CO <sup>-*</sup>	+	O <sup>-*</sup>	↔	CO <sub>2</sub> <sup>-*</sup> + *
7 :	CO <sub>2</sub>	+	*	↔	CO <sub>2</sub> <sup>-*</sup>
8 :	H <sub>2</sub>	+	2*	↔	2 H <sup>-*</sup>

Tableau IV.2 : Mécanisme de WGS sur un métal noble d'après Wheeler et al.<sup>192</sup> (\* : site actif sur la surface d'un métal).

$$\text{Équation IV.5} \quad r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} \cdot b_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \cdot b_{H_2} \cdot P_{H_2}}{(1 + b_{H_2} \cdot P_{H_2} + b_{CO_2} \cdot P_{CO_2} + b_{H_2O} \cdot P_{H_2O} + b_{CO} \cdot P_{CO})^2}$$

$$\text{Équation IV.6} \quad r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} \cdot b_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \cdot b_{H_2} \cdot P_{H_2}}{(1 + b_{H_2} \cdot P_{H_2} + b_{CO_2} \cdot P_{CO_2})^2}$$

Dans le cas où la réaction se produit sur un catalyseur en présence d'oxyde de cérium, la vitesse de réaction est probablement plus importante que sur les métaux seuls, car H<sub>2</sub>O peut s'adsorber sur la cérine plutôt que d'être bloqué par une surface saturée en CO. Le mécanisme en présence de cérine implique probablement les étapes décrites dans le Tableau VI.3.

1 :	CO	+	*	↔	CO <sup>-*</sup>
2 :	H <sub>2</sub> O	+	Ce	↔	H <sub>2</sub> O-
3 :	H <sub>2</sub> O-			↔	O-Ce + H <sub>2</sub>
4 :	CO <sup>-*</sup>	+	O-	↔	CO <sub>2</sub> <sup>-*</sup> + *
5 :	CO <sub>2</sub>	+	*	↔	CO <sub>2</sub> <sup>-*</sup>
6 :	CO <sub>2</sub> <sup>-*</sup>			↔	CO <sub>2</sub> + Ce

Tableau IV.3 : Mécanisme de WGS en présence de cérine d'après Wheeler et al.<sup>192</sup> (\* : site actif sur la surface d'un métal).

Etant donné que les résultats ont montré que l'énergie d'activation globale observée est la même pour chaque métal avec ou sans oxyde de cérium, cela suggère que l'oxyde de cérium a pour effet d'augmenter la vitesse de la réaction entre le CO adsorbé sur le métal et l'oxygène sur l'oxyde de cérium (étape 4 Tableau IV.3). Une énergie d'activation de 85 kJ/mol a été obtenue avec un catalyseur au Ni.

**Xu et Froment<sup>52</sup>.** Dans l'étude cinétique de Xu et Froment exposée plus haut, l'étape déterminante pour la réaction de RWGS est l'adsorption dissociative de CO<sub>2</sub> en CO et O sur le nickel. Cette étape est représentée par l'équation (8) d'après la Figure I.34. L'équation de vitesse globale  $r_2$  relative à la réaction inverse du gaz à l'eau (Figure IV.2 c) est donnée par rapport à cette étape limitante. L'équation de vitesse peut être simplifiée pour les faibles conversions d'un mélange CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>,

où les pressions partielles de CO et H<sub>2</sub>O sont alors négligeables (Équation IV.7). L'énergie d'activation obtenue par Xu et Froment pour la réaction de RWGS de CO<sub>2</sub> est de 67,13 kJ/mol.

$$\text{Équation IV.7} \quad r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} \cdot P_{CO_2}}{(1 + b_{H_2} \cdot P_{H_2})^2}$$

### IV.2.3 Méthanation de CO

Bien que la dissociation de l'hydrogène sur les surfaces de métaux de transition soit facile, la voie d'activation du monoxyde de carbone sur ces derniers n'est pas toujours évidente. La littérature suggère que la dissociation du CO est suivie directement de l'hydrogénation pour produire des espèces de type CH<sub>x</sub>. L'autre mécanisme proposé est basé sur la dissociation du CO à travers des intermédiaires assistés par l'hydrogène (cf. Figure I.26).

**Coenen<sup>64</sup>.** Coenen *et al.*<sup>64</sup> ont étudié, en 1986, la cinétique de méthanation de CO sur un catalyseur 5%<sub>massique</sub> Ni/SiO<sub>2</sub> où le mécanisme implique l'adsorption dissociative de l'hydrogène et du monoxyde de carbone puis l'hydrogénation successive du carbone atomique et de l'oxygène atomique. Ils n'ont trouvé aucune trace de <sup>13</sup>C<sup>18</sup>O lorsque les oxydes marqués <sup>13</sup>C<sup>16</sup>O et <sup>12</sup>C<sup>18</sup>O mélangés à de l'hydrogène ont été utilisés en tant que gaz d'alimentation donc l'hypothèse d'une adsorption dissociative de CO a été invalidée. Cela suggère que la dissociation de CO adsorbé moléculairement ou assistée par l'hydrogène est l'étape déterminante.

**Alstrup.** Alstrup<sup>63</sup> a proposé un modèle microcinétique pour la méthanation de CO sur un catalyseur à base de nickel, basé sur la dissociation de CO et l'hydrogénation successive du carbone de surface. L'étape déterminante est l'hydrogénation du méthylidyne CH de surface (étape [5] de la Figure VI.4). Les vitesses de méthanation mesurée sur Ni(100) sont en accord avec celles obtenues sur des monocristaux de nickel par Goodman *et al.*<sup>61</sup> et sont en accord avec celles obtenues sur des feuilles

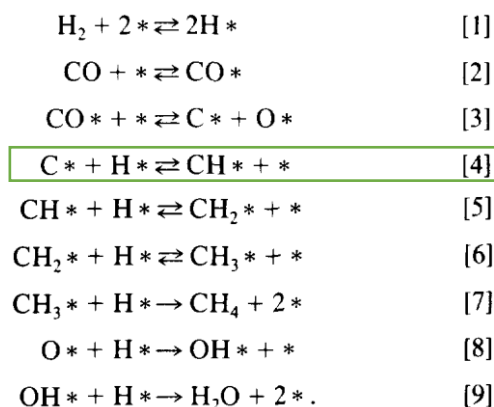
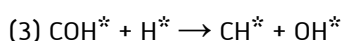
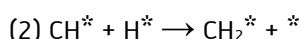
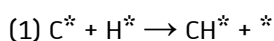


Figure IV.4 : Etapes élémentaires d'après le modèle d'Alstrup.<sup>63</sup>

polycristallines de nickel par Polizzotti et Schwarz<sup>62</sup>, et plus tard par Sehested *et al.*<sup>65</sup> La validité du modèle est liée à l'observation que seule une petite partie du carbone de surface est réactive et que la vitesse dépend des traitements antérieurs de la surface de nickel censés créer des sites spéciaux. L'énergie d'activation, déterminée par la loi d'Arrhenius, pour l'hydrogénation des CH de surface était de 26,8 kJ.mol<sup>-1</sup>.<sup>62</sup>

**Kopyscinski<sup>97</sup>.** Kopyscinski *et al.*<sup>97</sup> ont détaillé l'étude cinétique de la réaction de méthanation de CO avec une pression initiale élevée de CO, en utilisant des mesures obtenues à différentes positions longitudinales du lit catalytique. Les paramètres du modèle cinétique ont été déterminés à partir d'équations de vitesse de type Langmuir-Hinshelwood. Le matériau catalytique utilisé est un support de FeCralloy<sup>TM</sup> imprégné avec un catalyseur commercial Ni-alumine. Trois équations cinétiques ont été obtenues à partir de trois différentes étapes déterminantes :



Les trois modèles reflètent également les données mesurées et l'énergie d'activation pour la réaction de méthanation était de 74 kJ.mol<sup>-1</sup>. Cependant la discrimination des modèles nécessiterait des expériences transitoires et/ou des méthodes spectroscopiques *in situ* ou *operando*.

### IV.3 Développement d'une loi cinétique initiale

Le développement de la loi cinétique initiale a été réalisé sur le catalyseur Ni/CZP(Na), également appelé catalyseur de référence.

#### IV.3.1 Mise au point

##### IV.3.1.1 Dimensionnement du réacteur

Le design du réacteur a été choisi pour avoir un dimensionnement du lit catalytique où l'écoulement soit de type piston. Pour se rapprocher de l'écoulement piston, deux paramètres importants, qui relie le diamètre des particules de catalyseur ( $d_p$ ), la hauteur ( $H_{lit}$ ) et le diamètre du

lit catalytique ( $d_t$ ), ont été pris en compte :  $H_{lit}/d_p \gg 50$  et  $d_t/d_p \gg 10$ .<sup>211</sup> Finalement pour un diamètre de particules compris entre 125  $\mu\text{m}$  et 200  $\mu\text{m}$ , le diamètre interne du réacteur a été fixé à 3,0 mm et la hauteur du lit a été fixée à 9,0 mm. Pour atteindre une telle hauteur de lit dans les conditions de l'étude cinétique, le catalyseur sera dilué avec du SiC qui est inerte à la réaction et présente une bonne conductivité thermique permettant une meilleure homogénéisation de la température le long du lit catalytique.

#### IV.3.1.2 Limitations de diffusion

Une réaction de catalyse hétérogène implique l'adsorption d'au moins un des réactifs à la surface du catalyseur. Il y a donc une étape physique de transfert de matière, liée bien souvent à la nature poreuse du catalyseur, entre la phase fluide contenant les produits et la surface active.<sup>212</sup> Le schéma réactionnel en catalyse hétérogène, qui détermine la cinétique de réaction, peut être représenté par 7 étapes élémentaires suivant la Figure IV.5.

La vitesse de la réaction catalytique est déterminée par deux processus : les processus chimiques d'adsorption/désorption et de réaction (étapes (3) à (5)) et les processus physiques de transfert de matière (et de chaleur) (étapes (1), (2), (6) et (7)). Pour l'étude d'une cinétique chimique il est nécessaire de s'assurer que les étapes physiques soient facilitées par rapport aux étapes chimiques afin que l'une d'entre elles ne soit pas déterminante. Dans ce cas, la vitesse de réaction est déterminée par les étapes chimiques, en l'absence de limitations diffusionnelles.

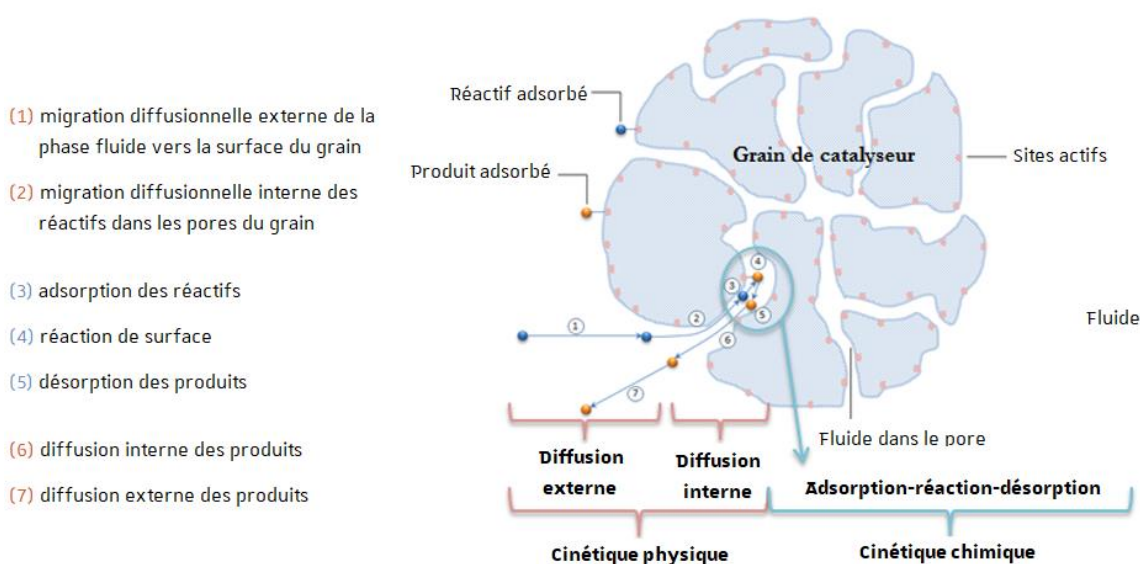


Figure IV.5 : Schéma des étapes élémentaires d'une réaction en catalyse hétérogène (d'après la figure de Fontes<sup>213</sup>).

<sup>211</sup> Fongarland P. Livret de cours : Couplage réaction-transfert en système biphasique. Ecole thématique « Génie des réacteurs catalytiques » 14-19 Septembre 2014, Fréjus, France.

<sup>212</sup> Scacchi G., Bouchy M., Zahraa O. Cinétique et catalyse. 1<sup>ère</sup> édition, Tec&Doc, Lavoisier. 1996, 590 p.

<sup>213</sup> Fontes E. Modeling Approaches in Heterogeneous Catalysis. COMSOL Multiphysics©, 2015.



### Vérification de l'absence de limitation de diffusion

Il est possible de vérifier l'existence de limitations diffusionnelles en conservant les facteurs déterminant la cinétique chimique (rapport constant  $F/m$  du débit molaire de réactifs à la masse de catalyseur avec une composition d'entrée constante) tout en modifiant ceux régissant la diffusion (vitesse du gaz et taille des grains). Afin de comparer les activités catalytiques il sera nécessaire de s'éloigner des conversions proches de l'équilibre thermodynamique.

La présence de limitations de diffusion externes est vérifiée en comparant, dans un réacteur donné, l'activité catalytique apparente d'un chargement d'une masse de catalyseur ( $F_1/m_1$ ) avec l'activité catalytique apparente d'un chargement d'une autre masse de catalyseur ( $F_2/m_2$ ), tout en conservant le rapport  $F_1/m_1 = F_2/m_2$  du débit total à la masse de catalyseur. Les expériences sont réalisées en conditions de co-méthanation  $H_2/CO/CO_2$  78/13/9 à un GHSV de  $756\ 000\ h^{-1}$  à pression atmosphérique, avec :  $F_1 = 1,5\ mmol/min$ ,  $m_1 = 5,0\ mg$  et  $F_2 = 3,0\ mmol/min$ ,  $m_2 = 10,0\ mg$ . La diffusion externe sera favorisée par une augmentation de la vitesse des gaz sur les grains en raison d'une turbulence plus élevée à la surface du grain.

La Figure IV.6 révèle qu'il n'y a pas de limitation de diffusion externe car des conversions de  $CO_x$  similaires sont obtenues (61 et 63 %) pour deux chargements de masses différentes de catalyseur à  $F/m$  constant.

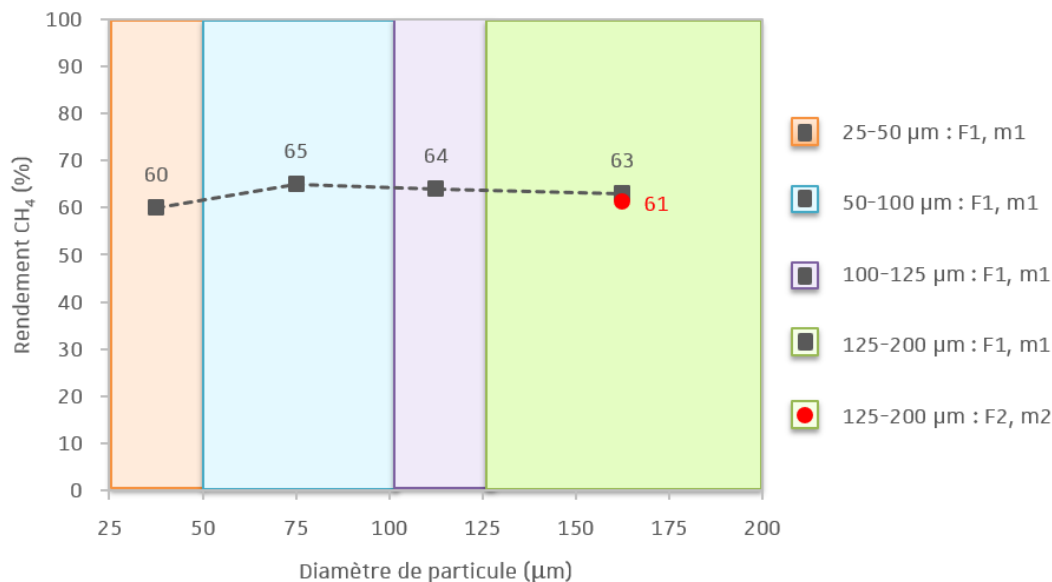


Figure IV.6 : Résultats catalytiques du catalyseur Ni/CZP-CP(Na) à  $469\ ^\circ C$  en conditions de co-méthanation  $CO/CO_2$  ( $756\ 000\ h^{-1}$ ) à pression atmosphérique : rendement en  $CH_4$  en fonction de différents rapports du débit molaire à la masse de catalyseur ( $F/m$ ) et en fonction de différentes fractions de tailles de grains.

La mise en évidence de limitation de diffusion interne est réalisée en comparant une activité catalytique avec des fractions de tailles de grains différentes à même rapport  $F_1/m_1$  (caractéristiques physico-chimiques proches avec une même densité de sites actifs pour les différentes fractions). La diffusion interne sera moins contraignante avec la diminution de la taille des grains qui permet une

diminution de la longueur de diffusion moyenne des molécules jusqu'aux sites actifs.

Les limitations de diffusion interne ne sont pas observées. En effet les conversions de  $\text{CO}_x$  n'augmentent pas en diminuant les tailles des grains de catalyseurs (Figure IV.6).

Finalement, comme les tests ont été réalisés à 469 °C et que les énergies d'activation des phénomènes physiques sont généralement bien plus faibles que celles des processus chimiques, aucune limitation de transfert physique en dessous de 469 °C n'est envisagée. Les tests réalisés pour l'étude cinétique étant réalisés à des températures inférieures à 469 °C, il sera considéré que seuls des processus chimiques détermineront la vitesse de réaction observée.

### IV.3.1.3 Stabilisation/vieillessement du catalyseur

Des tests préalables ont été réalisés afin de déterminer des conditions dans lesquelles le catalyseur est stable à faibles conversions, afin de s'éloigner de la limite thermodynamique. L'étude cinétique doit être réalisée sur un catalyseur stabilisé dans le but de s'affranchir de la désactivation du catalyseur.

Pour cela, 3,0 mg de catalyseur de taille de grain 125-200  $\mu\text{m}$  (dilués dans 51,0 mg de SiC de taille de grain 125-200  $\mu\text{m}$ ) ont été réduits à 400 °C pendant 6 heures (2 °C/min) sous flux  $\text{H}_2/\text{N}_2$  36/10 ml/min. La procédure de vieillissement consiste ensuite à réaliser des paliers de températures successifs à 469 et 423 °C pendant 24 heures, sous flux réactionnel de co-méthanation  $\text{H}_2/\text{CO}/\text{CO}_2$  78/13/9 à un GHSV de 1 260 000  $\text{h}^{-1}$  à pression atmosphérique. La Figure IV.7 présente la courbe de conversion suivant la procédure de vieillissement mise en place, et des paliers de température stables en conversion sont obtenus au bout de 24h sous flux réactionnel. Les tests de l'étude cinétique ont été réalisés à la suite de la procédure de vieillissement sur le catalyseur stabilisé.

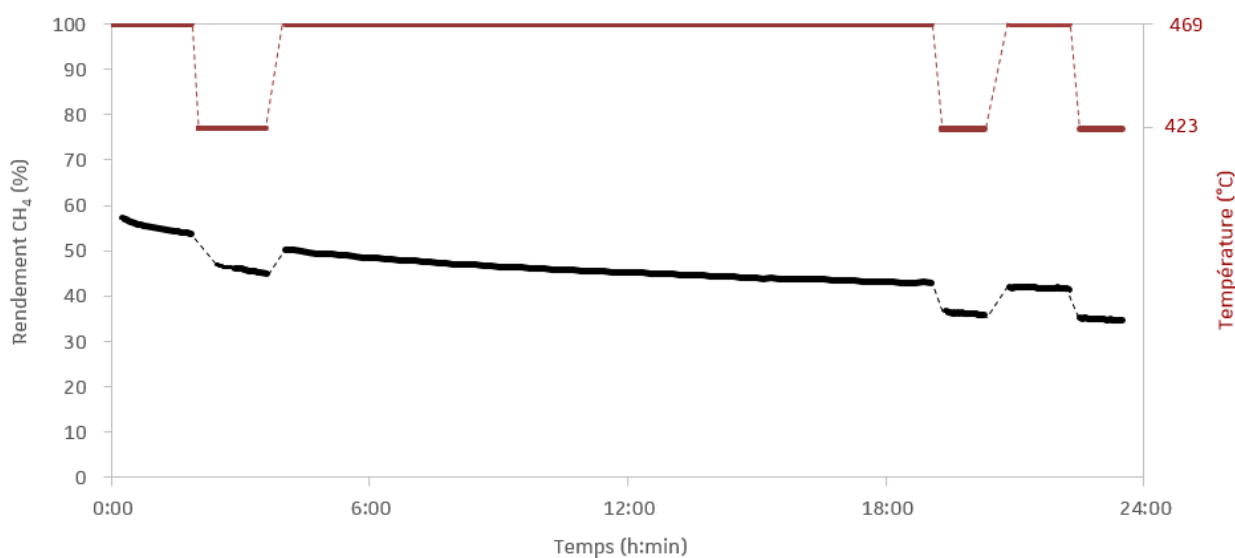


Figure IV.7 Rendement en  $\text{CH}_4$  en fonction du temps et de la température pour la procédure de vieillissement.

### IV.3.2 Etude cinétique

#### IV.3.2.1 Hypothèse de départ et méthodologie adoptée

D'après les conditions de méthanation post co-électrolyse prévues dans le projet CHOCHCO, six réactions sont à considérer pour l'étude cinétique (Figure IV.8) : la réaction de méthanation de  $\text{CO}_2$  et sa réaction inverse de reformage de  $\text{CH}_4$  en  $\text{CO}_2$ , la réaction de méthanation de  $\text{CO}$  et sa réaction inverse de reformage de  $\text{CH}_4$  en  $\text{CO}$ , la réaction inverse de gaz à et sa réaction de gaz à l'eau.

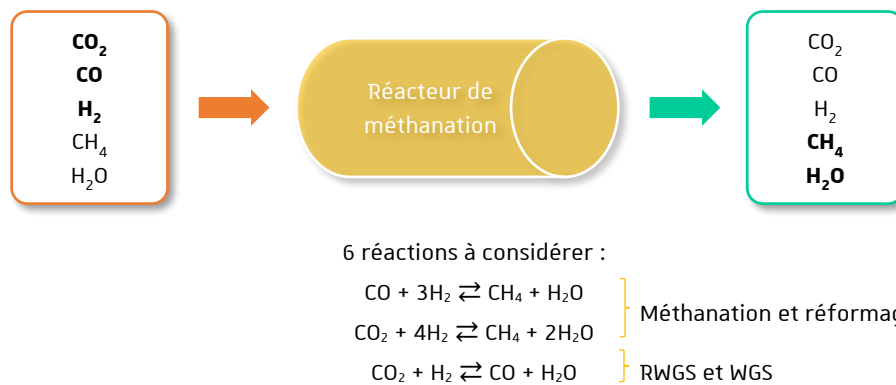


Figure IV.8 : Modélisation des réactions considérées dans l'étude cinétique.

Les cinétiques des réactions directes ( $r_+$ ) et inverses ( $r_-$ ) peuvent être liées par la constante d'équilibre thermodynamique  $K$  :  $r_- = r_+ \cdot \frac{A}{K}$ , avec  $A$  le quotient de la réaction (pour  $\alpha X \rightarrow \beta Y$  alors  $A = (\text{P}_Y/\text{P}^0)^\beta / (\text{P}_X/\text{P}^0)^\alpha$ ). Par ce biais, il reste trois cinétiques de réaction à déterminer :

- (1) la cinétique de méthanation de  $\text{CO}_2$  ( $r_{\text{métCO}_2}$ )
- (2) la cinétique de réaction inverse de gaz à l'eau ( $r_{\text{RWGS}}$ )
- (3) la cinétique de méthanation de  $\text{CO}$  ( $r_{\text{métCO}}$ )

La méthodologie est développée en deux temps :

1<sup>er</sup> temps : Isoler l'effet de chaque composé ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) sur chaque réaction (méthanation  $\text{CO}_2$ , méthanation  $\text{CO}$  et RWGS) à une température :

- la pression partielle d'un réactif est variée (et compensée avec un flux d'argon) et les autres pressions partielles sont maintenues constantes. Les conversions doivent être inférieures à 20% de manière à négliger les réactions inverses, négliger les variations de la pression partielle des réactifs le long du lit catalytique et éviter les effets des produits sur la cinétique. L'activité d'une réaction ainsi mesurée peut être assimilée à sa vitesse dans le sens direct
- la pression partielle d'un produit est variée (et compensée avec un flux d'argon) et les autres pressions partielles sont maintenues constantes. Le flux molaire de produit en entrée doit

être largement supérieur au flux molaire de produit formé de manière à négliger les variations de la pression partielle du produit le long du lit catalytique.

Les vitesses obtenues à basse conversion seront ensuite comparées à celles prédites par les modèles cinétiques. Cela va permettre de sélectionner le modèle adapté pour chaque réaction.

2<sup>ème</sup> temps : Répéter les expériences à 3 températures (de 350 à 425 °C). La variation des constantes cinétiques de chaque réaction ( $k_{\text{métCO}_2}$ ,  $k_{\text{métCO}}$ ,  $k_{\text{RWGS}}$ ) et des constantes d'adsorption des composés ( $b_{\text{H}_2}$ ,  $b_{\text{H}_2\text{péri}}$ ,  $b_{\text{CO}_2}$ ,  $b_{\text{CO}}$  et  $b_{\text{H}_2\text{O}}$ ) avec la température de réaction permet de calculer :

- un facteur pré-exponentiel  $A$  et une énergie d'activation  $E_a$ , d'après  $k=A^0 \cdot e^{-E_a/RT}$
- un facteur pré-exponentiel  $b^0$  et une chaleur d'adsorption  $Q_{\text{ads}}$ , d'après  $b_i=b_i^0 \cdot e^{Q_{\text{ads}}/RT}$ .

#### IV.3.2.2 Résultats cinétiques en méthanation de $\text{CO}_2$ et test d'un modèle adapté

Sur la vitesse de réaction de méthanation de  $\text{CO}_2$ , ont été testées : l'influence de la pression partielle des réactifs  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  ; l'influence de la pression partielle des produits  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$  ; et cela aux trois températures 375, 400 et 425 °C. Le tracé de la vitesse de méthanation de  $\text{CO}_2$  (vitesse de formation de  $\text{CH}_4$ ) en fonction des pressions partielles des composés ou des produits permet de mettre en évidence leur influence sur la réaction.

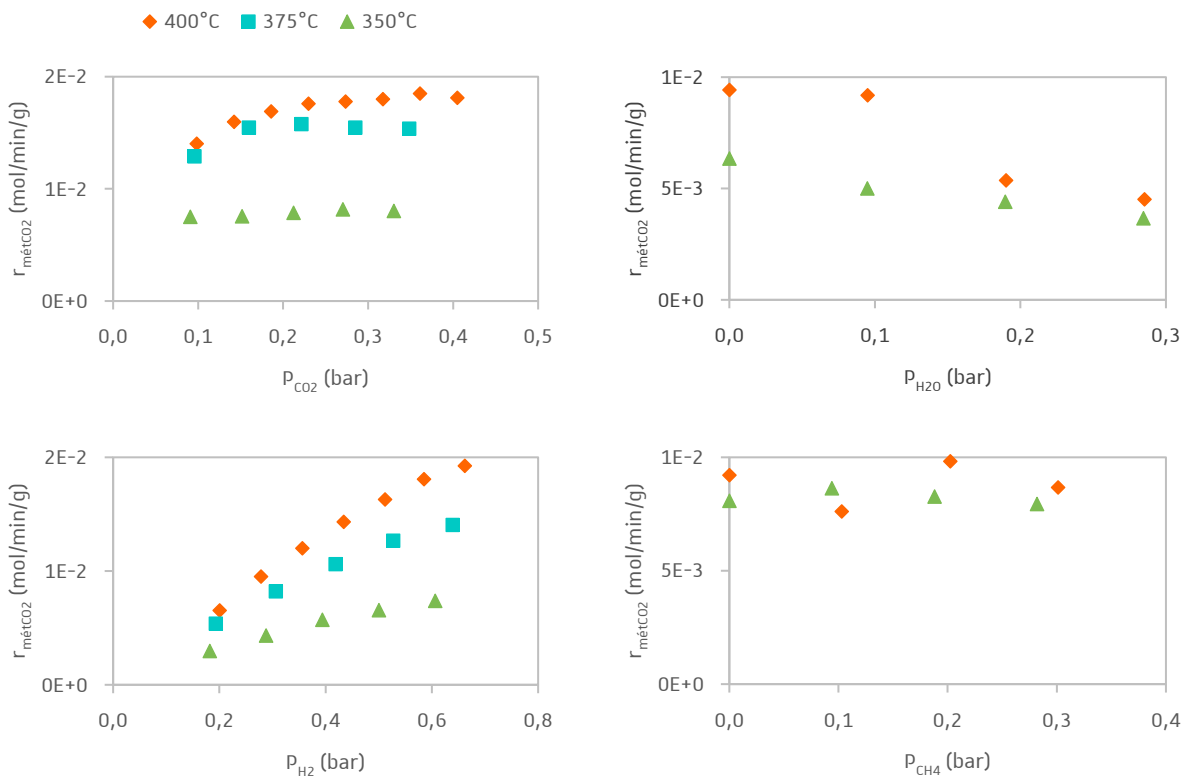


Figure IV.9 : Influence des pressions partielles des réactifs et des produits sur la réaction de méthanation de  $\text{CO}_2$ .

La Figure IV.9 montre que plus la pression partielle de CO<sub>2</sub> est élevée, plus la vitesse de formation de méthane est élevée. La même conclusion est tirée dans le cas de l'hydrogène où la vitesse de formation de méthane augmente avec la pression partielle d'hydrogène. La réaction de méthanation est donc largement affectée par les pressions partielles de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>. Il n'y a pas d'effet notable de la pression partielle de CH<sub>4</sub> en entrée sur la vitesse de formation de CH<sub>4</sub>. En revanche il y a un effet inhibiteur de la présence d'eau, en effet la vitesse de formation de CH<sub>4</sub> diminue avec la pression partielle d'eau en entrée.

**Test du modèle de Weatherbee et Bartholomew<sup>48</sup>.** Le modèle de Weatherbee et Bartholomew<sup>48</sup> a été testé par linéarisation de la loi de vitesse obtenue pour les faibles conversions (Équation IV.1) où il est vérifié s'il y a bien une variation linéaire de  $\sqrt{P_{CO_2}/r_{métCO_2}}$  avec  $\sqrt{P_{CO_2}}$  à pression partielle d'H<sub>2</sub> fixe.

$$\text{Cf. Équation IV.1} \quad r_{métCO_2} = \frac{k_{métCO_2} \cdot \sqrt{P_{CO_2}} \cdot P_{H_2}^{1,5}}{(\sqrt{P_{H_2}} + K_1 \cdot \sqrt{P_{CO_2}} + K_2 \cdot P_{H_2} \cdot \sqrt{P_{CO_2}})^2}$$

Comme le montre la Figure IV.10, la linéarisation n'est pas réellement vérifiée et ce modèle ne sera donc pas retenu pour la méthanation de CO<sub>2</sub>.

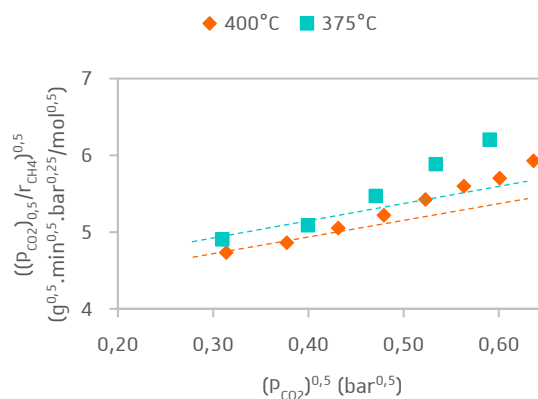


Figure IV.10 : Linéarisation de l'Équation IV.1 en méthanation de CO<sub>2</sub>.

**Test du modèle de Xu et Froment<sup>52</sup>.** Le modèle de Xu et Froment a également été vérifié par linéarisation de la loi de vitesse à faible conversion (Équation IV.2) où la vitesse de méthanation de CO<sub>2</sub> est tracée en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub> à pression partielle d'H<sub>2</sub> fixe (Figure IV.11).

$$\text{Cf. Équation IV.2} \quad r_{métCO_2} = \frac{k_{métCO_2} \cdot P_{CO_2} \cdot \sqrt{P_{H_2}}}{(1 + b_{H_2} \cdot P_{H_2})^2}$$

Comme il n'y a pas de proportionnalité entre  $r_{métCO_2}$  et  $P_{CO_2}$  ce modèle n'est pas retenu.

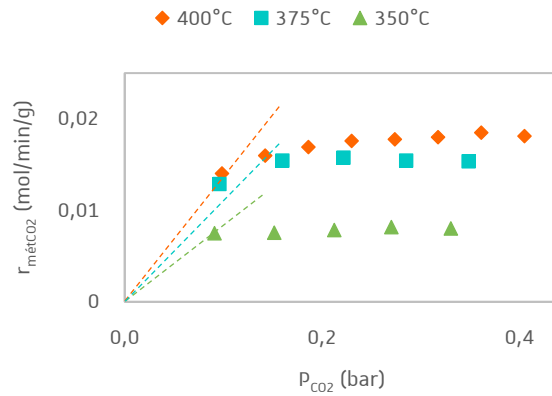


Figure IV.11 : Linéarisation de l'Équation IV.2 en méthanation de CO<sub>2</sub>.

**Test du modèle de Ussa Aldana<sup>56</sup>.** Enfin le modèle de méthanation, basé sur le mécanisme développé par l'ICPEES et le LCS sur un même type de catalyseur (Ni/CZ) que le catalyseur de référence Ni/CZP-CP(Na), a été testé en méthanation de CO<sub>2</sub>, d'après la loi de vitesse obtenue à faible conversion (Équation IV.3)

Cf. Équation IV.3

$$r_{\text{métCO}_2} = \frac{k_{\text{métCO}_2} \cdot b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{(1 + b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2}) \cdot (1 + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})}$$

La variation linéaire de  $1/r_{\text{métCO}_2}$  avec  $P_{\text{CO}_2}$  à  $P_{\text{H}_2}$  fixe et la variation linéaire de  $1/r_{\text{métCO}_2}$  avec  $1/P_{\text{H}_2}$  à  $P_{\text{CO}_2}$  fixe ont été vérifiées (Figure IV.12), attestant la possible validité d'un tel modèle pour le catalyseur testé.

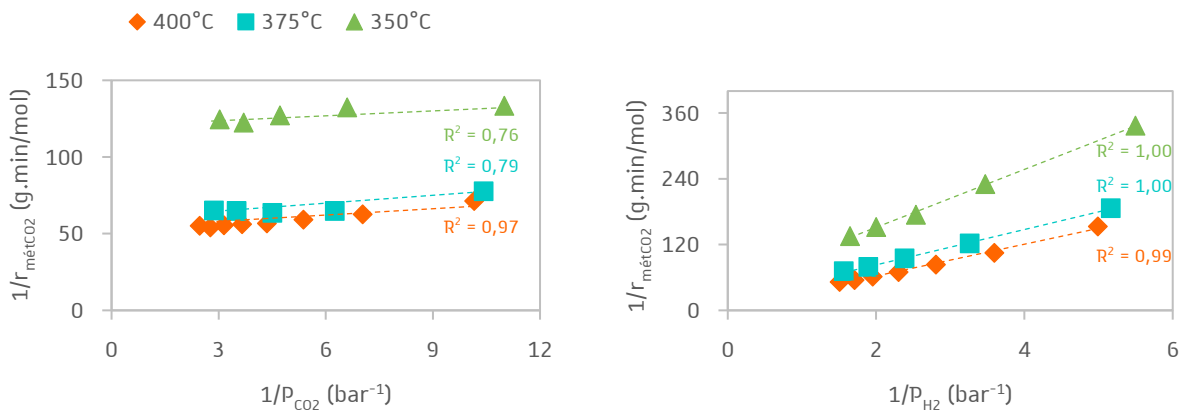


Figure IV.12 : Linéarisation de l'Équation IV.3 en méthanation de CO<sub>2</sub>.

L'eau pouvant d'adsorber sur la cérine et le CO sur le nickel, des compétitions d'adsorption sont à prendre en compte et peuvent se traduire dans l'écriture de la loi de vitesse par l'apparition des termes  $b_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}$  et  $b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}}$  au dénominateur. En effet, la Figure IV.9 montre qu'il y a une influence négative de la présence d'eau, d'où l'apparition du terme  $b_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}$  au dénominateur de l'équation de vitesse. L'étude de la réaction inverse de gaz à l'eau présentée plus loin (cf. Figure VI de la partie

IV.3.2.2) met en évidence l'influence de la pression partielle de CO sur la vitesse de sa réaction inverse du gaz à l'eau. Il est donc possible de conclure qu'il y a également une influence de la pression partielle de CO sur la vitesse de méthanation de CO<sub>2</sub>, avec l'apparition du terme  $b_{CO} \cdot P_{CO}$  au dénominateur de l'équation de vitesse dans le terme d'adsorption sur la surface du nickel. L'équation de vitesse de la méthanation de CO<sub>2</sub> prend donc la forme finale suivante :

$$\text{Équation IV.8} \quad r_{\text{métCO}_2} = \frac{k_{\text{métCO}_2} \cdot b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot b_{\text{H}_2\text{péri}} \cdot P_{\text{H}_2}}{(1 + b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} + b_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot (1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} + b_{\text{H}_2\text{péri}} \cdot P_{\text{H}_2})}$$

Cette dernière équation est vérifiée par linéarisation en traçant  $1/r_{\text{métCO}_2}$  en fonction de  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  à  $P_{\text{CO}_2}$  et  $P_{\text{H}_2}$  fixes et avec de faibles quantités de CO produites (Figure IV.13) car des variations linéaires sont bien observées. La loi de vitesse retenue pour la méthanation de CO<sub>2</sub> est donc l'Équation IV.8. Cette équation inclut une constante de vitesse ( $k_{\text{métCO}_2}$ ) et trois constantes d'adsorption ( $b_{\text{H}_2\text{péri}}$ ,  $b_{\text{CO}_2}$  et  $b_{\text{H}_2\text{O}}$ ) dont les valeurs sont calculées à partir des pentes et des ordonnées à l'origine des droites représentées dans la Figure IV.13.

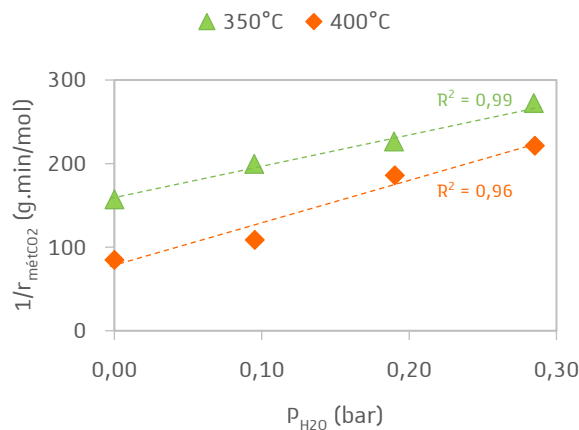


Figure IV.13 : Linéarisation de l'Equation IV.8 adaptée en méthanation de CO<sub>2</sub>.

Les valeurs de la constante de vitesse et des constantes d'adsorption sont ensuite utilisées dans la Figure IV.14 et les droites résultantes permettent d'estimer :

- le facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse ainsi que son énergie d'activation ( $k = A^0 \cdot e^{-E_a/RT}$ )
- les facteurs pré-exponentiels des constantes d'adsorption ainsi que les chaleurs d'adsorption correspondantes ( $b_i = b_i^0 \cdot e^{Q_{ads}/RT}$ )

Ainsi, un total de huit termes sont à estimer (l'adsorption d'hydrogène sur les sites en périphérie de particule de nickel, sur des atomes de coordinence faible, est différenciée de celle sur le centre de la surface). Les paramètres liés à la constante d'adsorption de CO sont quant à eux déterminés par la suite. Les variations des paramètres avec la température sont cohérentes. Les huit termes sont représentés dans le Tableau IV.4.

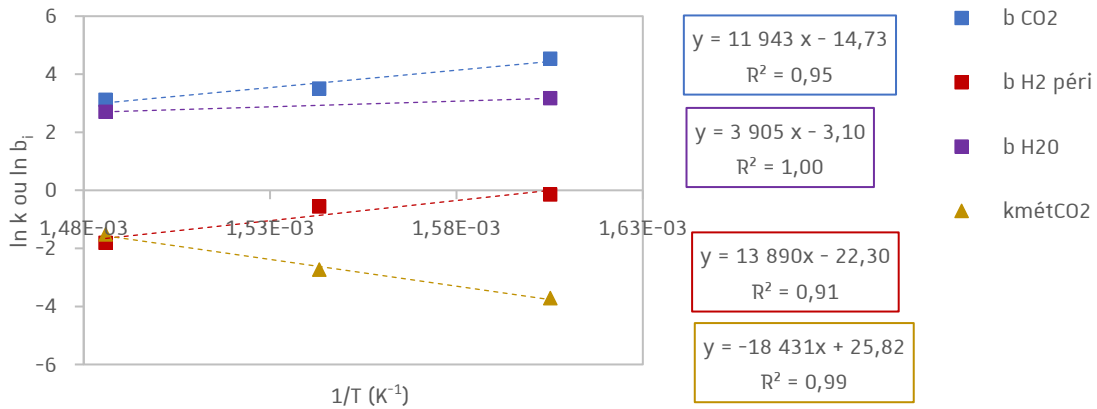


Figure IV.14 : Droites d'Arrhenius pour la méthanation de CO<sub>2</sub>.

Constantes calculées à partir du modèle de Ussa Aldana<sup>56</sup> pour la méthanation de CO<sub>2</sub>

<b>E<sub>a</sub> métCO<sub>2</sub> (kJ/mol)</b>	190	<b>A<sub>métCO<sub>2</sub></sub> (mol/g/s)</b>	3,00.10 <sup>12</sup>
<b>Q<sub>ads</sub> H<sub>2</sub> péri (kJ/mol)</b>	115	<b>b<sup>0</sup> H<sub>2</sub> péri (bar<sup>-1</sup>)</b>	2,07.10 <sup>-10</sup>
<b>Q<sub>ads</sub> CO<sub>2</sub> (kJ/mol)</b>	99,3	<b>b<sup>0</sup> CO<sub>2</sub> (bar<sup>-1</sup>)</b>	4,00.10 <sup>-7</sup>
<b>Q<sub>ads</sub> H<sub>2</sub>O (kJ/mol)</b>	32,5	<b>b<sup>0</sup> H<sub>2</sub>O (bar<sup>-1</sup>)</b>	4,51.10 <sup>-2</sup>

Tableau IV.4 : Paramètres cinétiques calculés à partir des données expérimentales à faibles conversions pour la méthanation de CO<sub>2</sub>.

### IV.3.2.3 Résultats cinétiques en réaction inverse de gaz à l'eau et test d'un modèle adapté

L'influence de la pression partielle des réactifs CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> et l'influence de la pression partielle d'H<sub>2</sub>O ont été testées sur la vitesse de réaction inverse de gaz à l'eau. L'influence de la pression partielle de CH<sub>4</sub> a également été étudiée car il est présent dans les conditions réelles d'utilisation. L'influence de la pression partielle de CO sur la réaction de RWGS a été testée sur la réaction de WGS car cette dernière est plus facile à mettre en œuvre d'un point de vue quantitatif car il n'y a pas de concurrence avec les réactions de méthanation pour un mélange CO/H<sub>2</sub>O. De plus, les sites actifs de la réaction de WGS sont identiques à ceux de la RWGS et le lien entre les deux expressions de vitesse est donné par la thermodynamique.

L'influence de la pression partielle des réactifs CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> et l'influence de la pression partielle de l'eau ont été vérifiées aux trois températures. Les résultats sont présentés dans la Figure IV.15. Il est possible d'observer une forte augmentation de la vitesse de RWGS avec l'augmentation de la pression partielle de CO<sub>2</sub>, alors que la vitesse n'est clairement pas influencée par la pression partielle d'hydrogène. Au contraire de la méthanation de CO<sub>2</sub> la pression partielle de l'eau n'a pas d'effet sur la réaction de RWGS (à faible conversion donc loin des limitations thermodynamiques), donc ce ne sont pas les mêmes sites réactionnels concernés que ceux impliqués dans l'activation de CO<sub>2</sub>. La présence du CH<sub>4</sub> n'influe pas sur la vitesse de réaction.



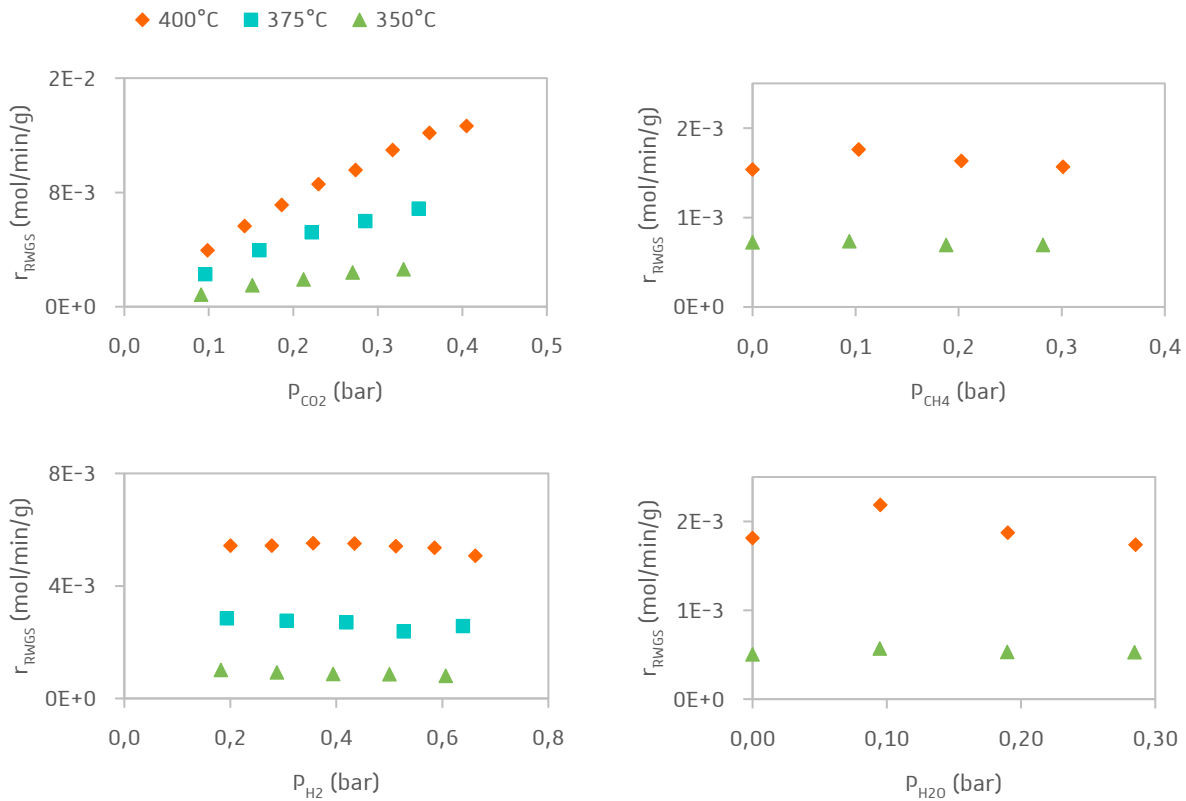


Figure IV.15 : Influence des pressions partielles des composés sur la réaction de RWGS.

La Figure IV.16 montre que l’augmentation de la pression partielle de CO a un effet positif sur la vitesse de WGS, qui peut être prise en compte dans l’expression de la vitesse de la réaction de RWGS *via* le quotient de réaction et la constante thermodynamique de la réaction.

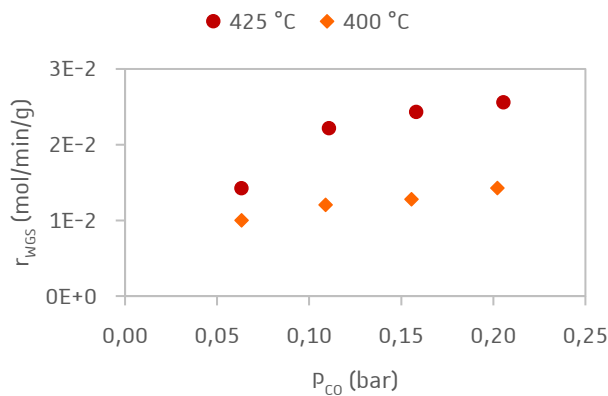


Figure IV.16 : Influence de la pression partielle de CO sur la réaction de WGS.

**Test du modèle de Ussa Aldana<sup>56</sup>.** La loi de vitesse de la réaction de RWGS obtenue par Aldana *et al.*<sup>56</sup> à faible conversion (Équation VI.4) peut être simplifiée d’après les résultats obtenus.

Cf. Équation IV.4

$$r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} \cdot P_{CO_2} \cdot k_{réd} \cdot b_{H_2} \cdot P_{H_2}}{k_{réd} \cdot b_{H_2} \cdot P_{H_2} + k_{RWGS} \cdot P_{CO_2} (1 + b_{H_2péri} \cdot P_{H_2}) \cdot (1 + b_{CO_2} \cdot P_{CO_2})}$$

En effet, pour chaque température et à faible conversion,  $b_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \gg 1$  et  $b_{H_2péri} \cdot P_{H_2} \ll 1$  donc les termes

relatifs à la constante d’adsorption de  $H_{2\text{péri}}$  et  $CO_2$  peuvent être simplifiés dans la loi de vitesse relative à la réaction de RWGS. L’équation simplifiée est la suivante :

$$\text{Équation IV.9} \quad r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} \cdot P_{CO_2} \cdot k_{red} \cdot b_{H_2} \cdot P_{H_2}}{k_{red} \cdot b_{H_2} \cdot P_{H_2} + k_{RWGS} \cdot P_{CO_2}^2 \cdot b_{CO_2}}$$

La loi de vitesse décrite dans l’Équation VI.9 a été testée en traçant  $P_{CO_2}/r_{RWGS}$  en fonction de  $P_{CO_2}^2$  à  $P_{H_2}$  fixe et en traçant  $P_{H_2}/r_{RWGS}$  en fonction de  $P_{H_2}$  à  $P_{CO_2}$  fixe. Des relations linéaires ont bien été obtenues pour les trois températures (Figure IV.17). Cependant, dans le cas de la variation de la pression partielle d’hydrogène, des ordonnés à l’origine négatives sont obtenues ce qui est incohérent avec des constantes forcément positives et ce modèle ne sera pas retenu.

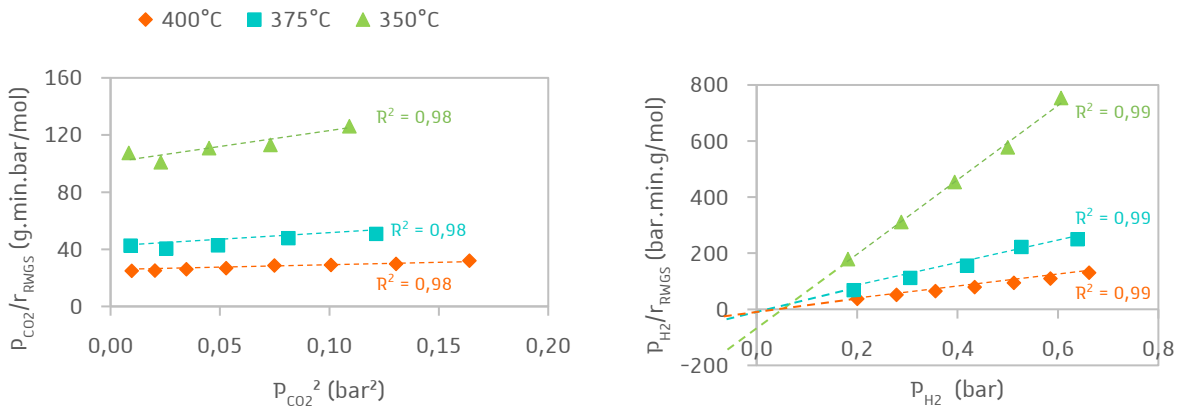


Figure IV.17 : Linéarisation de l’Équation VI.9 en RWGS.

**Test du modèle de Wheeler<sup>192</sup>.** Le modèle de Wheeler et *al.*<sup>192</sup> a été testé par linéarisation de la loi de vitesse obtenue pour les faibles conversions (Équation IV.6).

$$\text{Cf. Équation IV.6} \quad r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} \cdot b_{CO_2} \cdot P_{CO_2} \cdot b_{H_2} \cdot P_{H_2}}{(1 + b_{H_2} \cdot P_{H_2} + b_{CO_2} \cdot P_{CO_2})^2}$$

Il est vérifié s’il y a bien une variation linéaire de  $\sqrt{P_{H_2}/r_{RWGS}}$  avec  $P_{H_2}$  à pression partielle de  $CO_2$  fixe et une variation linéaire de  $\sqrt{P_{H_2}/r_{RWGS}}$  avec  $P_{CO_2}$  à pression partielle de  $H_2$  fixe. Les linéarisations de la loi de vitesse sont bien obtenues (Figure IV.18).

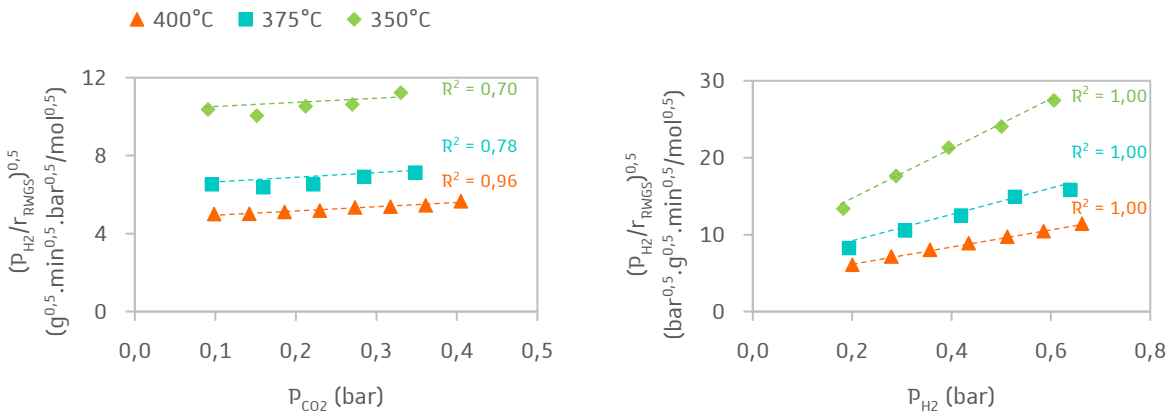


Figure IV.18 : Vérification de l’Équation IV.6 en RWGS.

Cependant ce modèle mène à des valeurs de chaleur d'adsorption trop faibles (Tableau IV.5) et ce modèle ne sera donc pas retenu.

Constantes calculées à partir du modèle de Wheeler <sup>192</sup> pour la réaction de RWGS			
$E_{a\text{ RWGS}}$ (kJ/mol)	164	$A_{\text{RWGS}}$ (mol/g/s/bar)	$5,05 \cdot 10^8$
$Q_{\text{ads H}_2}$ (kJ/mol)	26,2	$b_{\text{H}_2}^0$ (bar <sup>-1</sup> )	$3,07 \cdot 10^{-2}$
$Q_{\text{ads CO}_2}$ (kJ/mol)	9,94	$b_{\text{CO}_2}^0$ (bar <sup>-1</sup> )	$2,48 \cdot 10^{-1}$

Tableau IV.5 : Paramètres cinétiques calculés à partir des données expérimentales à faibles conversions pour la réaction de RWGS d'après le modèle de Wheeler et al.<sup>192</sup>

**Test du modèle de Xu et Froment<sup>52</sup>.** Le modèle de Xu et Froment<sup>52</sup> a été testé par linéarisation de la loi de vitesse obtenue dans l'Équation IV.7.

Cf. Équation IV.7 
$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_{\text{RWGS}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{(1 + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})^2}$$

La vitesse de RWGS a été tracée en fonction de  $P_{\text{CO}_2}$  à  $P_{\text{H}_2}$  fixe, et la racine de l'inverse de la vitesse de RWGS a été tracée en fonction de  $P_{\text{H}_2}$  à  $P_{\text{CO}_2}$  fixe (Figure IV.19). Une proportionnalité dans le premier cas et une variation linéaire dans le deuxième cas sont bien observées.

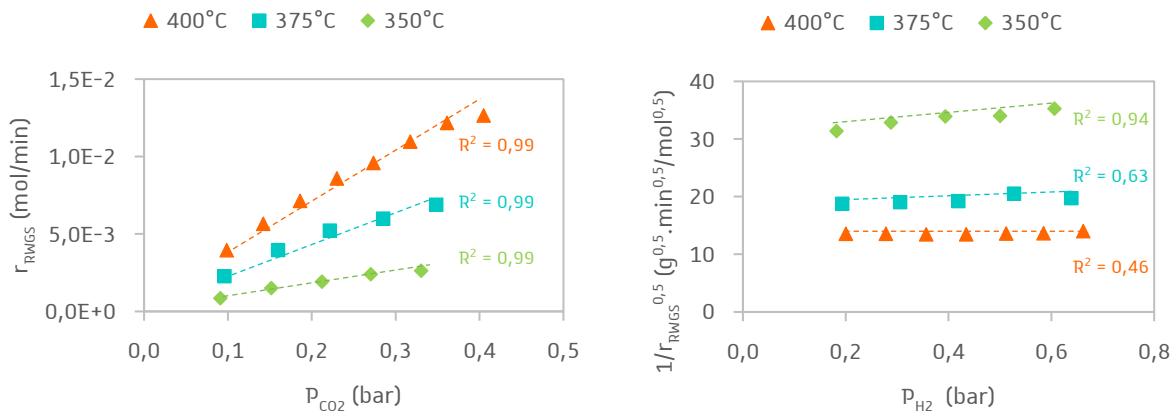


Figure IV.19 : Vérification de l'Équation IV.7 en RWGS.

Comme il a été vu précédemment que la pression partielle de CO influe sur la réaction de WGS, il est nécessaire d'introduire les termes  $b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}}$  au dénominateur de l'équation de vitesse pour traduire l'adsorption compétitive entre le CO et l'hydrogène sur le nickel. L'équation devient ainsi :

Équation IV.10 
$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_{\text{RWGS}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{(1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})^2}$$

À partir de l'équation ci-dessus, l'équation de vitesse de réaction de WGS, obtenue par la formule  $r_{\text{WGS}} = r_{\text{RWGS}} \cdot \frac{A}{K}$ , prend alors la forme suivante :

Équation IV.11 
$$r_{WGS} = \frac{k_{RWGS} \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{H_2} \cdot (1 + b_{CO} \cdot P_{CO} + b_{H_2} \cdot P_{H_2})^2}$$

Cette dernière équation est vérifiée par linéarisation, comme montré dans la Figure IV.20, et est retenue pour la réaction inverse de gaz à l’eau.

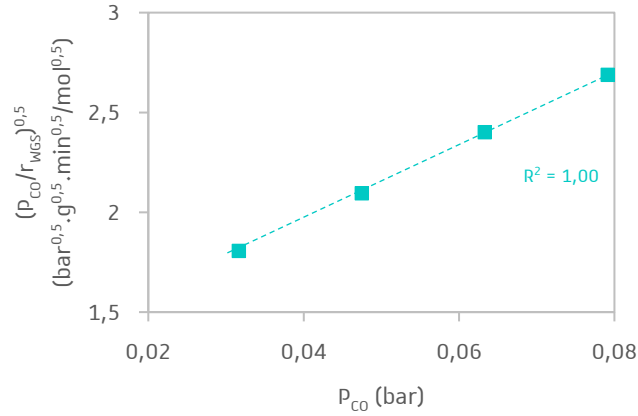


Figure IV.20 : Linéarisation de l'Équation IV.11 adaptée en RWGS à 375°C.

Les paramètres restant à estimer, calculés à partir des droites d'Arrhenius (Figure IV.21), sont présentés dans le Tableau IV.6. Les chaleurs d'adsorption d'hydrogène sur le nickel  $Q_{ads\ H_2}$  et sur les sites périphériques de nickel  $Q_{ads\ H_2\ p\acute{e}ri}$ , de 106 et 115 kJ/mol respectivement, sont proches.

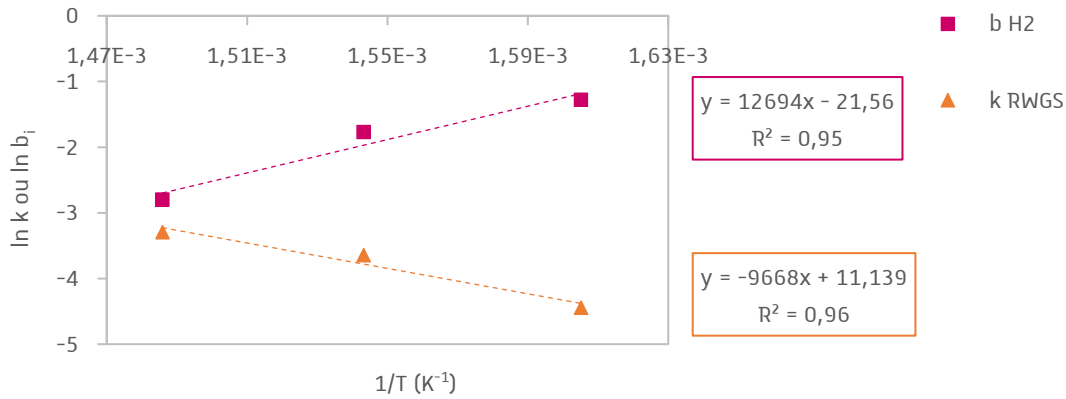


Figure IV.21 : Droites d'Arrhenius pour la réaction inverse du gaz à l'eau.

Constantes calculées à partir du modèle de Xu et Froment <sup>52</sup> pour la réaction de RWGS			
$E_{a\ RWGS}$ (kJ/mol)	80,4	$\bar{A}_{RWGS}$ (mol/g/s/bar)	$2,00 \cdot 10^3$
$Q_{ads\ H_2}$ (kJ/mol)	106	$b^0_{H_2}$ (bar <sup>-1</sup> )	$4,33 \cdot 10^{-10}$
$Q_{ads\ CO_2}$ (kJ/mol)	121	$b^0_{CO_2}$ (bar <sup>-1</sup> )	$2,89 \cdot 10^{-9}$

Tableau IV.6 : Paramètres cinétiques calculés à partir des données expérimentales à faibles conversions pour la réaction de RWGS d'après le modèle de Xu et Froment<sup>52</sup>.

IV.3.2.4 Résultats cinétiques en méthanation de CO et test d’un modèle adapté

La Figure IV.22 montre l’effet de la pression partielle des réactifs sur la vitesse de méthanation de CO. Il est possible d’observer que plus la pression partielle de CO est élevée, plus la vitesse de formation de méthane est élevée alors que celle-ci n’est que peu affectée par la pression partielle d’hydrogène.

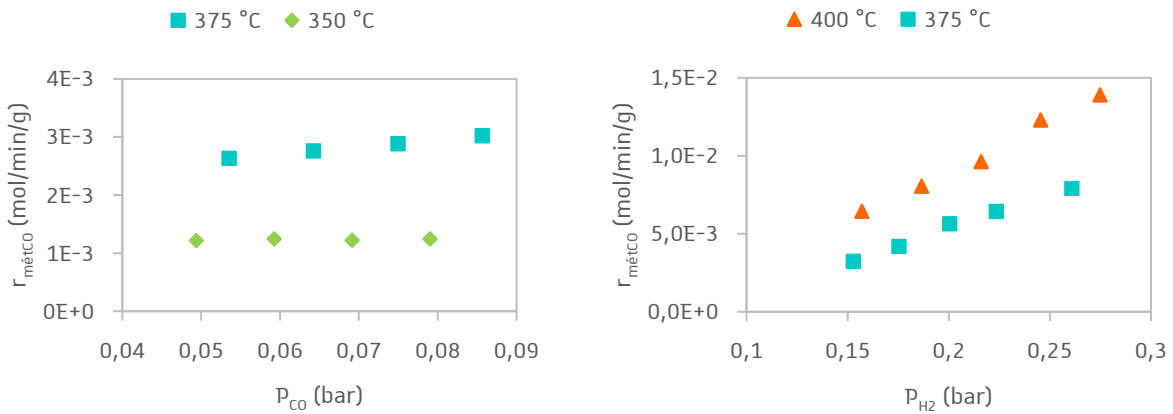


Figure IV.22 : Influence des pressions partielles des réactifs sur la méthanation de CO.

Le mécanisme envisageable est identique à celui de Alstrup<sup>63</sup> (cf. Figure IV.4) où l’étape déterminante est supposée être l’hydrogénation du carbone atomique de surface. La vitesse de méthanation de CO (Équation VI.12) est obtenue en considérant des paires de sites pour l’adsorption de H<sub>2</sub> et la dissociation de CO et en négligeant la quantité d’eau adsorbée sur Ni (vu en RWGS où  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  n’a pas d’influence sur la vitesse de réaction) ainsi que les concentrations de surface des espèces CH<sub>x</sub>.

Équation IV.12 
$$r_{\text{métCO}} = \frac{k_{\text{métCO}} \cdot b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{(1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})^2}$$

L’expression est vérifiée par linéarisation en traçant  $\sqrt{\frac{P_{\text{CO}}}{r_{\text{métCO}}}}$  en fonction de  $P_{\text{CO}}$  (Figure IV.23) et une proportionnalité est bien obtenue. L’équation de vitesse est donc validée en méthanation de CO.

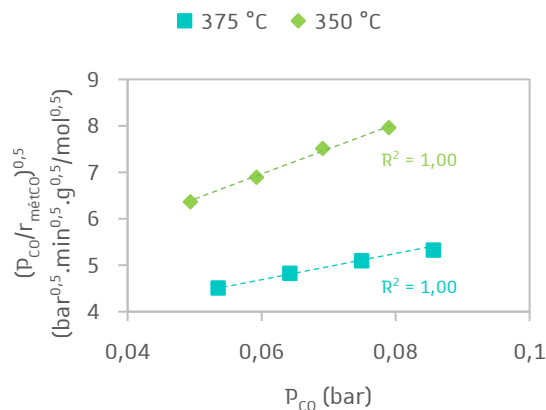


Figure IV.23 : Linéarisation de l’Équation VI.12.

L’influence de la présence de CO<sub>2</sub> n’a pas été initialement prise en compte car il a été montré précédemment que le CO<sub>2</sub> s’activait majoritairement sur le support et non sur le métal. Finalement il reste une constante à calculer, le facteur pré-exponentiel et l’énergie d’activation de la méthanation de CO (calculés à partir des droites d’Arrhenius Figure IV.24) qui ont été estimés dans le Tableau IV.7.

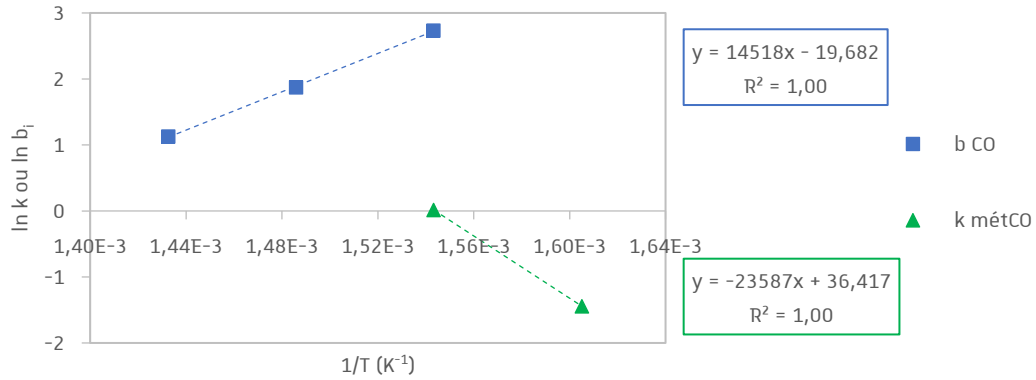


Figure IV.24 : Droites d’Arrhenius pour la réaction inverse du gaz à l’eau.

Constantes calculées pour la méthanation de CO

<b>E<sub>a métCO</sub> (kJ/mol)</b>	196	<b>A<sub>métCO</sub> (mol/g/s)</b>	7,33.10 <sup>13</sup>
-------------------------------------	-----	------------------------------------	-----------------------

Tableau IV.7 : Paramètres cinétiques calculés à partir des données expérimentales à faibles conversions pour la méthanation de CO.

Finalement les trois cinétiques de méthanation de CO<sub>2</sub>, de RWGS et de méthanation de CO sont résumées ci-dessous et les 16 paramètres estimés sont présentés dans le Tableau IV.8.

Cf. Équation IV.8 
$$r_{\text{métCO}_2} = \frac{k_{\text{métCO}_2} \cdot b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} \cdot b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{(1 + b_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{CO}_2} + b_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot (1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})}$$

Cf. Équation IV.10 
$$r_{\text{RWGS}} = \frac{k_{\text{RWGS}} \cdot P_{\text{CO}_2}}{(1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})^2}$$

Cf. Équation IV.12 
$$r_{\text{métCO}} = \frac{k_{\text{métCO}} \cdot b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} \cdot b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{(1 + b_{\text{CO}} \cdot P_{\text{CO}} + b_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{H}_2})^2}$$

	Energie d'activation $E_a$ (kJ/mol)	Facteur pré- exponentiel $A_0$ (mol/g/s)	Chaleur d'adsorption $Q_{ads}$ (kJ/mol)	Facteur pré- exponentiel $b_0$ (bar <sup>-1</sup> )
<b>Méthanation CO<sub>2</sub></b>	190	$3,00 \cdot 10^{12}$	-	-
<b>RWGS</b>	80,4	$2,00 \cdot 10^3$	-	-
<b>Méthanation CO</b>	196	$7,33 \cdot 10^{13}$	-	-
<b>CO<sub>2</sub></b>	-	-	99,3	$4,00 \cdot 10^{-7}$
<b>H<sub>2</sub>pré</b>	-	-	115	$2,07 \cdot 10^{-10}$
<b>H<sub>2</sub></b>	-	-	106	$4,33 \cdot 10^{-10}$
<b>CO</b>	-	-	121	$2,89 \cdot 10^{-9}$
<b>H<sub>2</sub>O</b>	-	-	32,5	$4,51 \cdot 10^{-2}$

Tableau IV.8 : Tableau récapitulatif des 16 paramètres cinétiques estimés sur le catalyseur de référence sans ajustement.

#### IV.3.2.5 Ajustement des paramètres cinétiques

Afin de valider la prédiction des conversions et des débits calculés à partir des équations de vitesse et des 16 paramètres calculés, il est nécessaire de comparer les conversions modélisées aux conversions expérimentales à travers des courbes de parité. Par ce biais il est possible d'affiner les valeurs des 16 paramètres calculés afin de minimiser l'écart entre les valeurs modélisées et les valeurs expérimentales.

Des modélisations à différentes températures et GHSV ont été réalisées de manière à simuler un réacteur piston isotherme sans contrainte de conversions faibles, au travers des équations de vitesse et des paramètres prédits dans la section précédente en incluant les réactions inverses. Les cinétiques de méthanation de CO<sub>2</sub>, de réaction de RWGS et de méthanation de CO, ainsi que les paramètres estimés vont permettre de calculer les débits partiels le long du réacteur piston isotherme en fonction de conditions de fonctionnement précises (composition et pression d'entrée et température). Les conditions de fonctionnement appliquées pour simuler le réacteur piston isotherme seront par la suite également appliquées à des tests expérimentaux pour valider le modèle. Les conditions de fonctionnement, appliquées en co-méthanation H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/CO puis en mélange post co-électrolyse H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/CO/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O (compositions respectives 78/9/13 et 70/8/12/5/5), suivent les conditions suivantes :

- un chargement de 3,0 mg de catalyseur dilué avec du SiC pour lequel les tests dans les conditions suivantes ont été réalisés :
  - 3 débits (100, 70 et 40 ml/min) à 5 températures (450, 430, 410, 390 et 370 °C)
- un second chargement de 12,0 mg de catalyseur dilué avec du SiC pour lequel les tests dans les conditions suivantes ont été réalisés :
  - 3 débits (100, 70 et 40 ml/min) à 3 températures (450, 430 et 410 °C).

Ces 24 différentes conditions vont permettre de balayer des GHSV de  $3,15 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$  à  $28,4 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$  et des conversions de  $\text{CO}_x$  allant de 7% à 79% (proche de la limite thermodynamique).

Dans un réacteur ouvert à écoulement piston, les réactifs et produits progressent en bloc en tranches parallèles successives, sans mélange axial. La composition varie continûment le long de l'axe du réacteur. Le modèle de réacteur piston a été découpé en cent tranches correspondant à cent réacteurs parfaitement agités. Le débit partiel des composants en sortie de chaque tranche est considéré comme étant le flux d'entrée de la tranche suivante. Le débit partiel des composants en sortie de la tranche est calculé à partir du débit en entrée de la tranche, de la masse de catalyseur compris dans cette tranche et des vitesses de formation et de consommation des composants (cf. Équation IV.8-10-12) de la tranche précédente. Pour les 24 différentes conditions et dans chacune des cent tranches ont été calculés par modélisation le long de l'axe du réacteur :

- le débit molaire partiel des réactifs et produits ( $F_i$  en mol/min)
- la pression partielle des réactifs et produits ( $P_i$  en bar), en supposant une variation linéaire de la pression totale entre l'entrée (proche de 1,20 bar) et la sortie ( $P_{\text{atm}}$ )
- les quotients  $A_j$  des trois réactions considérées
- la vitesse de chacune des trois réactions dans le sens direct ( $r_j$  en mol/g<sub>cat</sub>/s)
- la vitesse nette globale pour chacune des trois réactions :  $r_{\text{globale}} = r_+ - r_-$  (où  $r_+$  et  $r_-$  sont liées par la constante d'équilibre thermodynamique  $K_j(T)$  et le quotient de réaction  $A_j$ )
- les conversions de CO, CO<sub>2</sub>, CO<sub>x</sub> et H<sub>2</sub>, la sélectivité en CH<sub>4</sub> et le rendement en CH<sub>4</sub>.

Suite aux tests expérimentaux réalisés pour chacune des 24 différentes conditions, les conversions de CO, CO<sub>2</sub>, CO<sub>x</sub> et H<sub>2</sub>, la sélectivité en CH<sub>4</sub> et le rendement en CH<sub>4</sub> ont également pu être calculés. Afin de relier les valeurs modélisées et les valeurs expérimentales à chaque température, il est possible de calculer la masse équivalente de catalyseur pour un débit commun. L'équation prend la forme :  $m_{\text{équivalente}} = m_{\text{expérimentale}} \times \frac{Q_{\text{commun}}}{Q_{\text{expérimentale}}}$  où la masse expérimentale est de 3,0 ou 12,0 mg, le débit expérimental est de 100, 70 ou 40 ml/min, et le débit commun est fixé, arbitrairement, à 40 ml/min.

En traçant pour une même température les conversions/sélectivité/rendement expérimentaux et les conversions/sélectivité/rendement théoriques en fonction de la masse équivalente de catalyseur il est possible d'observer le comportement du réacteur piston. La vue d'ensemble permet d'ajuster les paramètres cinétiques afin de faire coïncider au mieux les valeurs théoriques aux valeurs expérimentales. Les courbes des conversions de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> modélisées et expérimentales et celle du rendement en CH<sub>4</sub> modélisée et expérimentale, en fonction de la masse équivalente de catalyseur, sont tracées pour chaque température en mélange post co-électrolyse dans les figures ci-dessous (Figure IV.25-26-27-28 respectivement). Comme la sélectivité en CH<sub>4</sub> expérimentale est supérieure à 90% et la sélectivité en CH<sub>4</sub> théorique est égale à 100%, pour toutes les gammes de conditions, celle-ci ne sera pas représentée et la conversion en CO<sub>x</sub> est alors similaire au rendement en CH<sub>4</sub>.



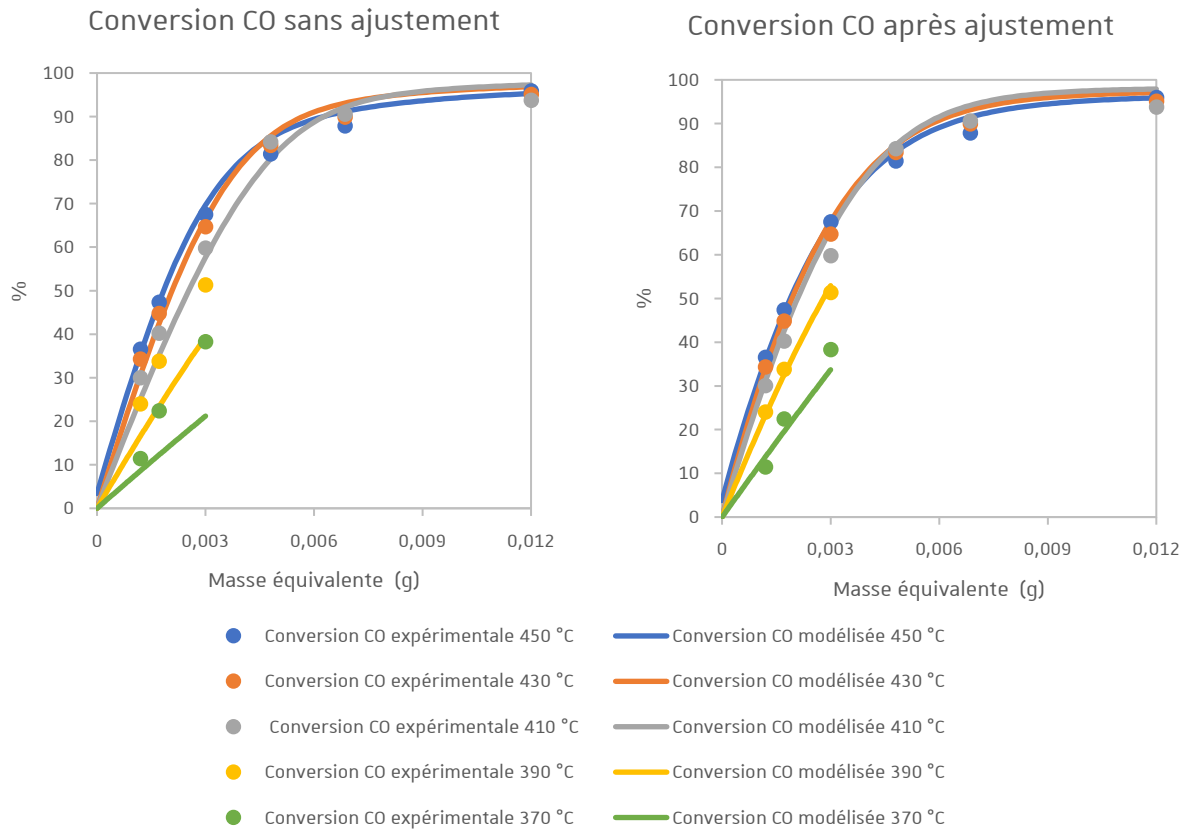


Figure IV.25 : Conversion de CO modélisée sans ajustement (à gauche) et après ajustement (à droite) et conversion de CO expérimentale en fonction de la masse équivalente de catalyseur à 450, 410, 430, 390 et 370 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur de référence).

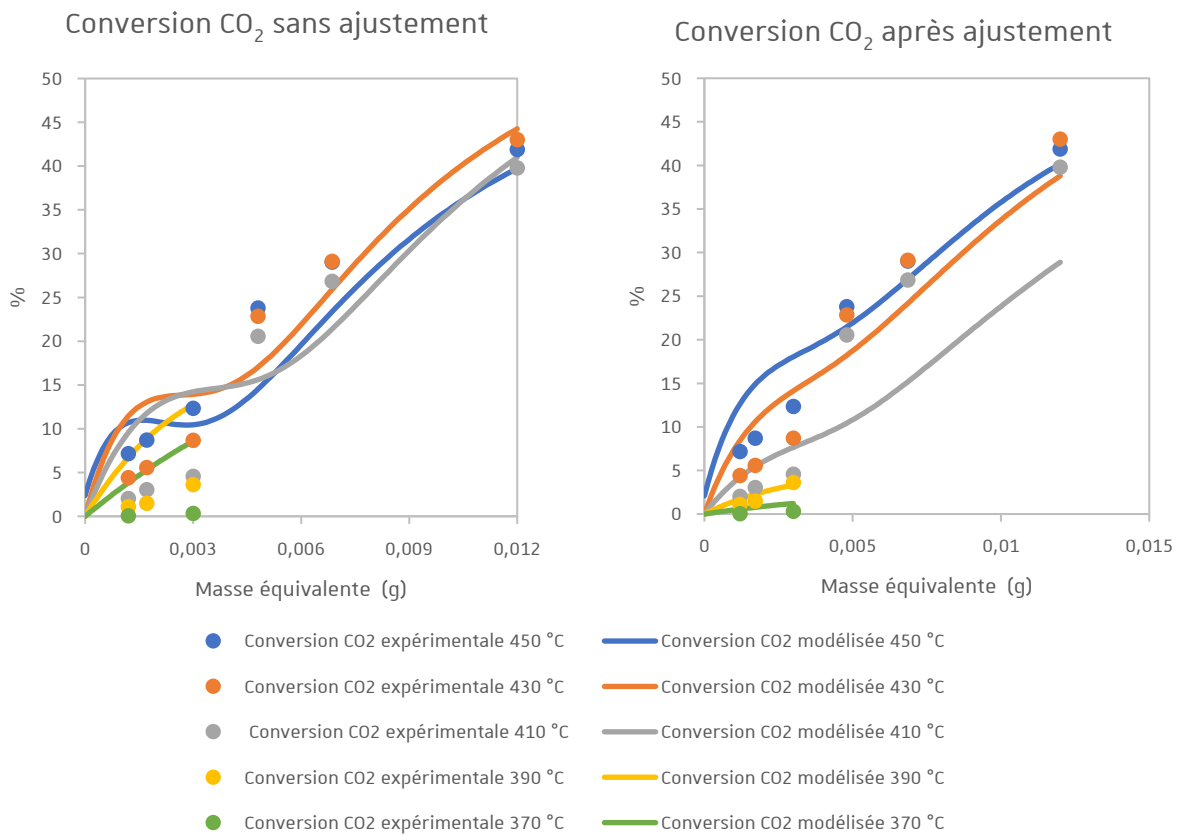


Figure IV.26 : Conversion de CO<sub>2</sub> modélisée sans ajustement (à gauche) et après ajustement (à droite) et conversion de CO<sub>2</sub> expérimentale en fonction de la masse équivalente de catalyseur à 450, 410, 430, 390 et 370 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur de référence).

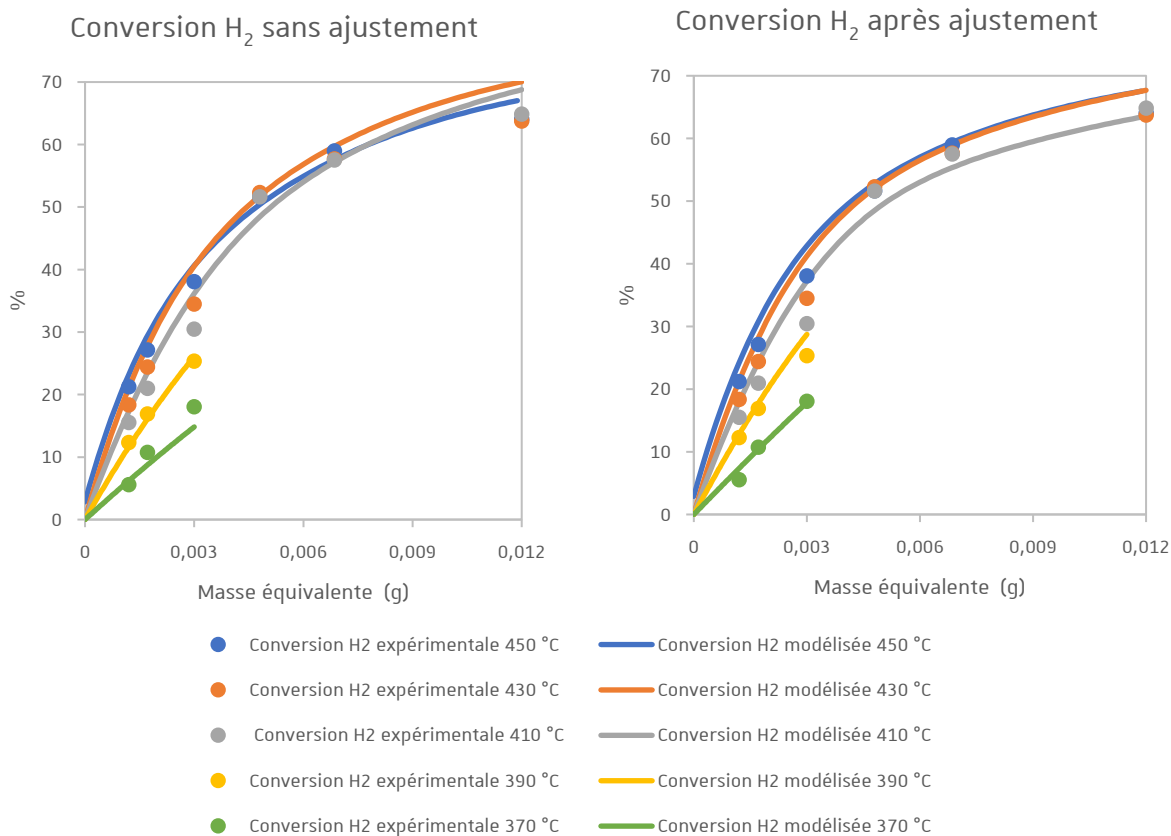


Figure IV.27 : Conversion de H<sub>2</sub> modélisée sans ajustement (à gauche) et après ajustement (à droite) et conversion de H<sub>2</sub> expérimentale en fonction de la masse équivalente de catalyseur à 450, 410, 430, 390 et 370 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur de référence).

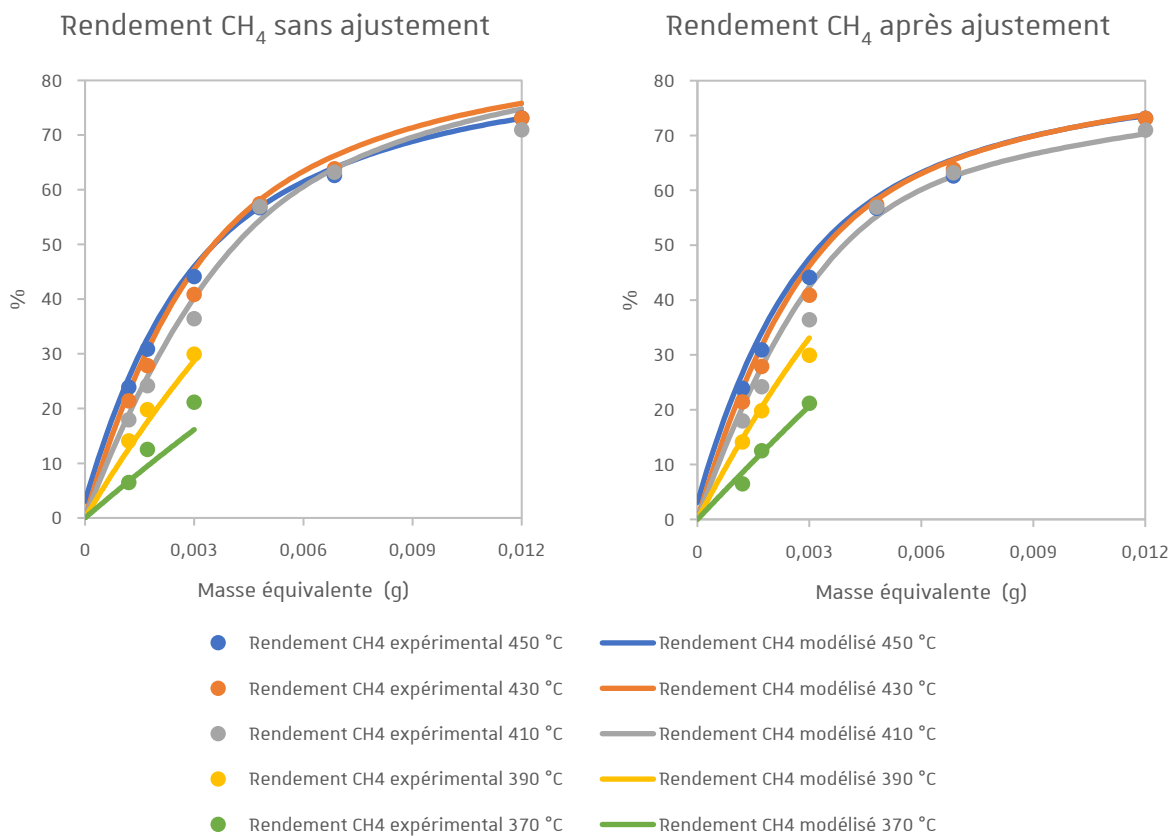


Figure IV.28 : Rendement en CH<sub>4</sub> modélisé sans ajustement (à gauche) et après ajustement (à droite) et rendement en CH<sub>4</sub> expérimental en fonction de la masse équivalente de catalyseur à 450, 410, 430, 390 et 370 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur de référence).

De manière générale, les valeurs modélisées suivent le même comportement que les valeurs expérimentales, indiquant une bonne prédiction des 16 paramètres estimés influençant sur les cinétiques de réactions.

Une autre méthode permettant de mettre en relation de manière plus concise les résultats modélisés et les résultats expérimentaux pour étudier la bonne prédictibilité des modèles est l'établissement de courbes de parité. Ces courbes représentent les valeurs expérimentales (conversion de CO, CO<sub>2</sub>, et H<sub>2</sub>, et rendement en CH<sub>4</sub>) en fonction des valeurs modélisées. Le but est d'obtenir des points de conversion calculés par modélisation proches des points de conversion calculés expérimentalement (première bissectrice sur le graphique).

Les Figures IV.29-30-31-32 présentent les courbes de parité obtenues, en condition de mélange post-co-électrolyse, sans ajustement et à la suite d'ajustements des paramètres cinétiques pour la conversion de CO, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> et pour le rendement en CH<sub>4</sub>, respectivement. Deux lignes en pointillés fins délimitent l'écart de ±10% par rapport à la droite x=y. Sans ajustement des constantes, les résultats obtenus sont tout à fait satisfaisants et les rendements en méthane estimés ont ±10 % d'erreur par rapport aux valeurs obtenues expérimentalement. Les courbes de parité obtenues avec ajustements de quelques paramètres cinétiques (énergies d'activation, chaleurs d'adsorption et facteurs pré-exponentiels) montrent une meilleure corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées pour les basses conversions de CO. Ces valeurs ajustées ont été obtenues avec l'utilisation du solveur sur Excel. Dans l'ensemble, les résultats sont très satisfaisants avec une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées.

Les valeurs ajustées des paramètres estimés suite à l'élaboration des courbes de parité sont présentées dans le Tableau IV.9. Les valeurs en gras font référence aux paramètres réajustés et les anciennes valeurs ont été barrées. L'énergie d'activation de la méthanation de CO a été diminuée afin d'atténuer les différences entre les conversions de CO modélisées et expérimentales aux basses températures. De plus, la variation de l'impact de la méthanation de CO<sub>2</sub> avec la température est plus cohérente après ajustement. L'ajustement est cependant minime avec de faibles différences au niveau des énergies d'activation qui se reportent logiquement plus fortement sur les facteurs pré-exponentiels. Les paramètres de la réaction de RWGS ont été faiblement ajustés. Les valeurs des énergies d'activations obtenues pour la méthanation de CO<sub>2</sub>, la réaction de RWGS et la méthanation de CO sont de 274, 79 et 176 kJ/mol respectivement. Dans le Tableau IV.10 sont répertoriées des valeurs d'énergie d'activation rapportées dans la littérature pour ces réactions. Il apparaît que l'énergie d'activation de la méthanation de CO<sub>2</sub> calculée dans ce travail de thèse est assez élevée par rapport aux valeurs rapportées dans la littérature. Cependant, la réaction de méthanation directe de CO<sub>2</sub>, n'est envisagée que dans peu de travaux car nécessite un matériau catalytique spécifique. En revanche, les valeurs de l'énergie d'activation de la réaction inverse du gaz à l'eau et de la méthanation de CO sont en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature.

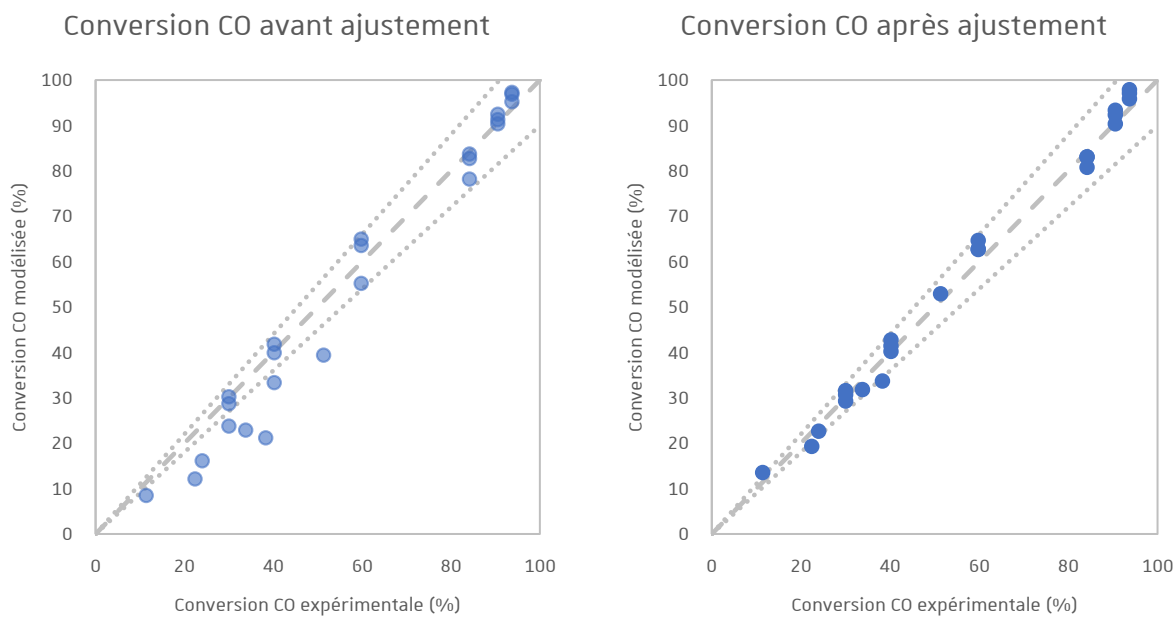


Figure IV.29 : Courbes de parité de la conversion de CO avant et après ajustement, en mélange post co-électrolyse.

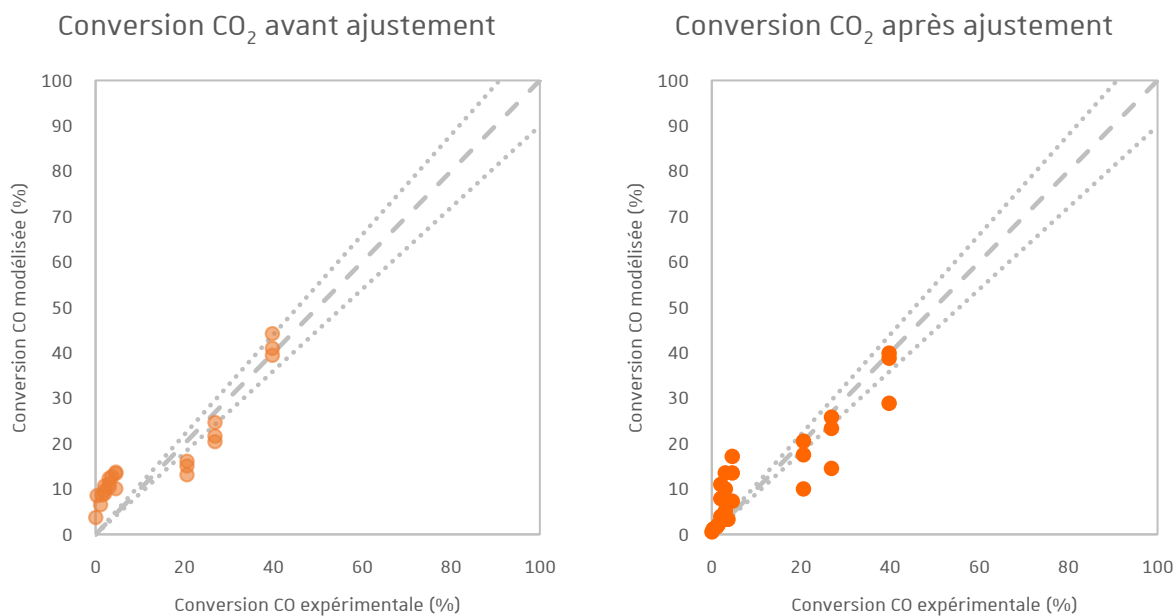


Figure IV.30 : Courbes de parité de la conversion de CO<sub>2</sub> avant et après ajustement, en mélange post co-électrolyse.

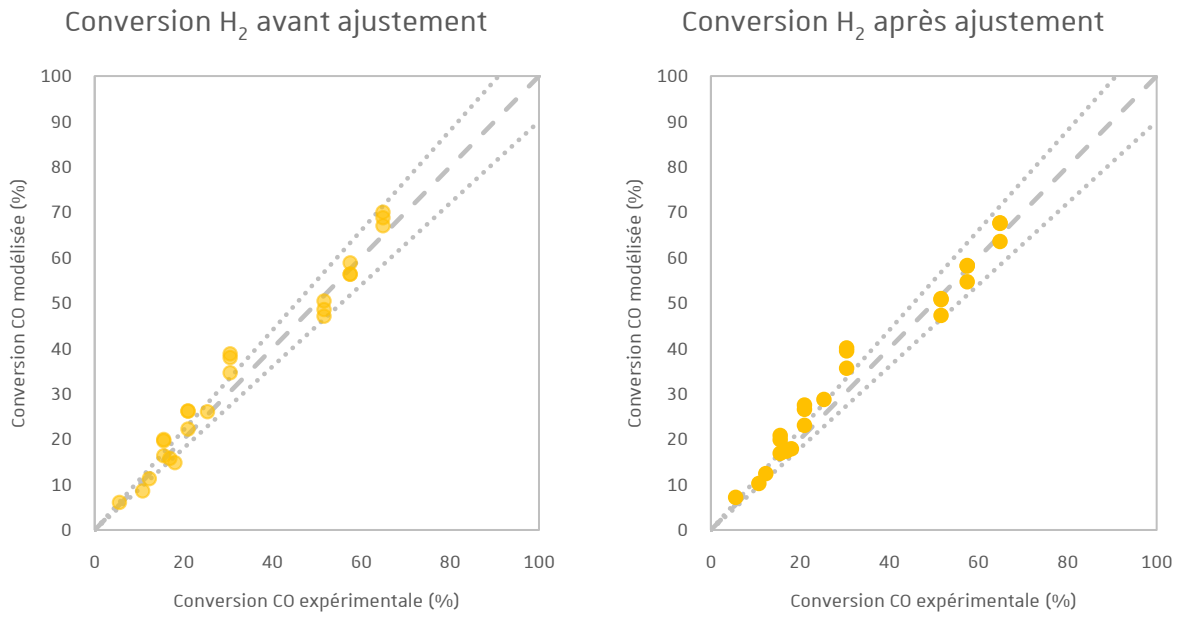


Figure IV.31 : Courbes de parité de la conversion de H<sub>2</sub> avant et après ajustement, en mélange post co-électrolyse.

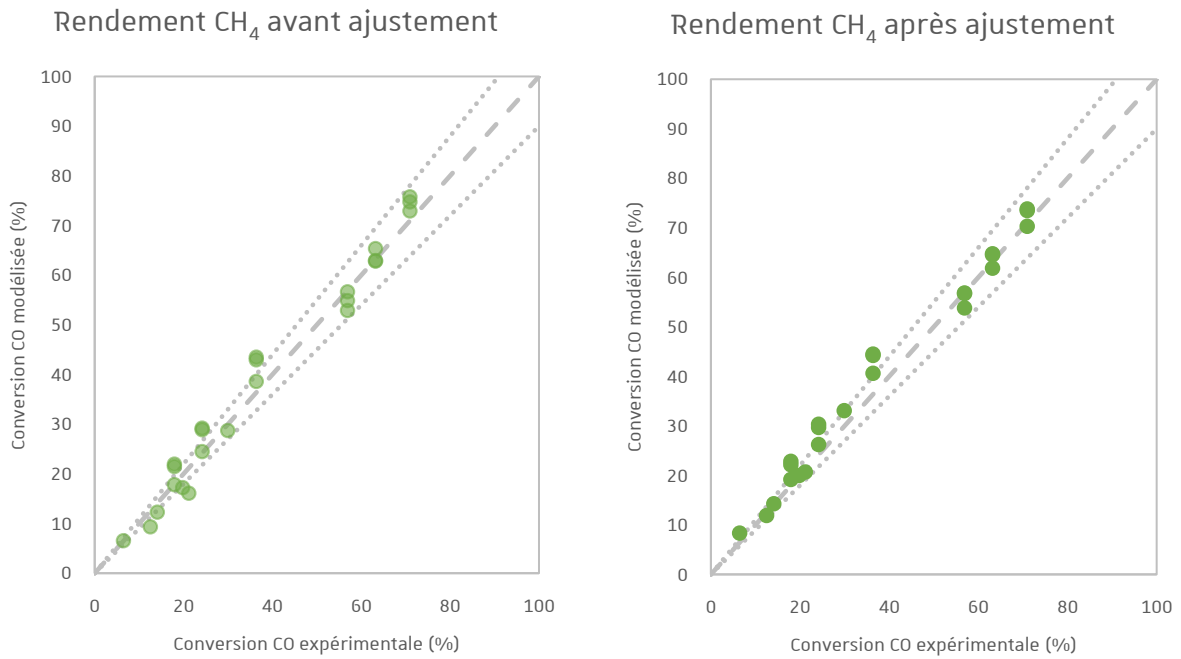


Figure IV.32 : Courbes de parité du rendement en CH<sub>4</sub> (= conversion de CO<sub>2</sub>) avant et après ajustement, en mélange post co-électrolyse.

	Energie d'activation $E_a$ (kJ/mol)	Facteur pré-exponentiel $A_0$ (mol/g/s) * : $A_0$ (mol/g/bar/s)	Chaleur d'adsorption $Q_{ads}$ (kJ/mol)	Facteur pré-exponentiel $b_0$ (bar <sup>-1</sup> )
<b>Méthanation CO<sub>2</sub></b>	198	$3,00 \cdot 10^{32}$	-	-
	<b>274</b>	<b><math>3,43 \cdot 10^{18}</math></b>	-	-
<b>RWGS</b>	80,4	$2,00 \cdot 10^{32}$	-	-
	<b>79,1</b>	<b><math>5,62 \cdot 10^2</math></b>	-	-
<b>Méthanation CO</b>	196	$7,33 \cdot 10^{33}$	-	-
	<b>176</b>	<b><math>2,77 \cdot 10^{12}</math></b>	-	-
<b>CO<sub>2</sub></b>	-	-	99,3	$4,00 \cdot 10^{-7}$ <b><math>3,86 \cdot 10^{-7}</math></b>
<b>H<sub>2</sub> préri</b>	-	-	115	$2,07 \cdot 10^{-10}$
<b>H<sub>2</sub></b>	-	-	106	$4,33 \cdot 10^{-10}$
<b>CO</b>	-	-	121	$2,89 \cdot 10^{-9}$
<b>H<sub>2</sub>O</b>	-	-	32,5 <b>31,4</b>	$4,51 \cdot 10^{-2}$ <b><math>5,24 \cdot 10^{-2}</math></b>

Tableau IV.9: Paramètres cinétiques finaux estimés sur le catalyseur de référence Ni/CZP-CP(Na) pour les réactions de méthanation de CO et de CO<sub>2</sub> et pour la réaction inverse du gaz à l'eau.

Auteur	Catalyseur	$E_{a_{métoz}}$ (kJ/mol)	$E_{a_{RWGS}}$ (kJ/mol)	$E_{a_{méto}}$ (kJ/mol)
Schouby <sup>150</sup>	Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	87
Herwijnen et al. <sup>151</sup>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	106	-	92
Weatherbee et Bartholomew <sup>48</sup>	Ni/SiO <sub>2</sub>	94	-	-
Xu et Froment <sup>52</sup>	Ni/MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	244	67	240
Wheeler et al. <sup>209</sup>	Ni/CeO <sub>2</sub>	-	85	-
Amaral et Thomas <sup>214</sup>	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97	73	119

Tableau IV.10 : Vu d'ensemble de quelques valeurs des énergies d'activation rapportées dans la littérature.

<sup>214</sup> Amaral R., Thomas S. Rapport de Master : Kinetics of CO<sub>2</sub> methanation over a Ni/alumina industrial catalyst. Instituto Superior Técnico, Lisbonne, Portugal, 2016.

## IV.4 Extension de la loi cinétique aux basses températures

L'optimisation de la synthèse coprécipitation par l'utilisation du sel précipitant  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  et du tensioactif CTAB a permis l'élaboration du catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) performant à basse température. La loi cinétique précédemment décrite a été ajustée pour ce catalyseur et étendue aux basses températures. Ce travail répond plus précisément aux objectifs du projet CHOCHCO dans lequel un des axes de travail est le développement d'un catalyseur de méthanation innovant capable de produire du CH<sub>4</sub> à basse température (<300 °C) en conditions post co-électrolyse. Le catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) sera appelé catalyseur optimisé, par opposition au catalyseur de référence Ni/CZP(Na).

### IV.4.1 Méthodologie adoptée

Etant donné que le catalyseur de référence et le catalyseur optimisé répondent tous deux à une composition Ni(10%<sub>massique</sub>)/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>(40-55-5%<sub>massique</sub>), il est considéré que l'effet de chaque composé (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O) sur chaque réaction (méthanation CO<sub>2</sub>, méthanation CO et RWGS) à une température et pression partielle est identique pour les deux catalyseurs. Ainsi, il est supposé que les vitesses obtenues à basse conversion par le catalyseur optimisé suivent les mêmes modèles adaptés pour chaque réaction que ceux obtenus pour le catalyseur de référence (Équations VI.8,10 et 12).

Afin d'ajuster, dans le cas du catalyseur optimisé, les 16 paramètres des équations de vitesse (Tableau IV.9), différentes conditions de fonctionnement seront appliquées à des tests expérimentaux en mélange post co-électrolyse. La comparaison des conversions modélisées aux conversions expérimentales à travers des courbes de parité permettra alors de procéder à cet affinement. Les conditions de fonctionnement appliquées, en mélange post co-électrolyse H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/CO/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O (composition 70/8/12/5/5), sont les suivantes :

- un chargement de 3,0 mg de catalyseur dilué avec du SiC pour lequel les tests dans les conditions suivantes ont été réalisés :
  - 5 débits (120, 100, 70, 40 et 25 ml/min) à 400 °C
  - 3 débits (100, 70 et 40 ml/min) à 2 températures (390 et 370 °C)
- un second chargement de 12,0 mg de catalyseur dilué avec du SiC pour lequel les tests dans les conditions suivantes ont été réalisés :
  - 5 débits (120, 100, 70, 40 et 25 ml/min) à 3 températures (400, 350 et 330 °C)
  - 3 débits (70, 40 et 25 ml/min) à 310 °C

- un troisième chargement de 21,0 mg de catalyseur dilué avec du SiC pour lequel les tests dans les conditions suivantes ont été réalisés :

- 5 débits (120, 100, 70, 40 et 25 ml/min) à 3 températures (330, 310 et 275 °C)

Alors que les conditions opératoires appliquées dans le cas du catalyseur de référence atteignaient une température minimale de 370 °C, en-dessous de quoi le catalyseur ne présentait plus d'activité, dans le cas du catalyseur optimisé, la température minimale où la conversion est observée atteint 275 °C. Les 44 différentes conditions permettent de balayer des GHSV de  $1,34 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$  à  $45,1 \cdot 10^5 \text{ h}^{-1}$  et des conversions de  $\text{CO}_x$  allant de 3% à 91% (proche de la limite thermodynamique).

#### IV.4.2 Réajustement des paramètres cinétiques

Les 16 paramètres cinétiques calculés pour le catalyseur de référence ont été ajustés afin d'obtenir des points de conversion calculés par modélisation proches des points de conversion calculés expérimentalement pour le catalyseur optimisé.

Après ajustement, les courbes des conversions de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  modélisées et expérimentales et du rendement en  $\text{CH}_4$  modélisé et expérimental, en fonction de la masse équivalente de catalyseur, sont tracées pour chaque température dans les figures ci-dessous (Figures IV.33-34-35-36 respectivement). Les courbes de parités obtenues après ajustement des paramètres cinétiques ont également été tracées pour la conversion de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  et pour le rendement en  $\text{CH}_4$  (Figure IV.37-38-39-40 respectivement).



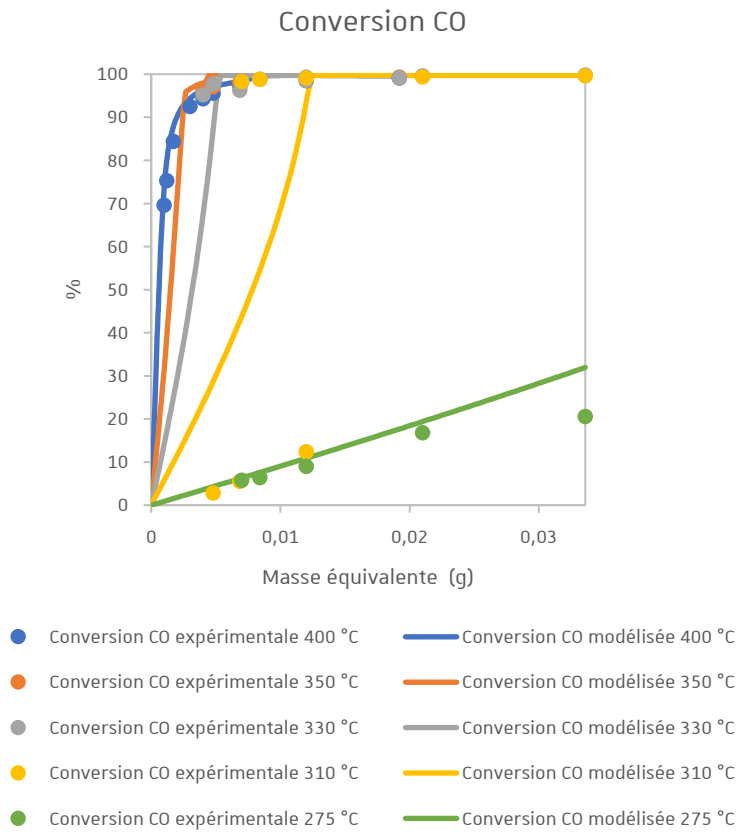


Figure IV.33 : Conversion de CO modélisée et conversion de CO expérimentale en fonction de la masse équivalente de catalyseur à 400, 350, 330, 310 et 275 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur optimisé).

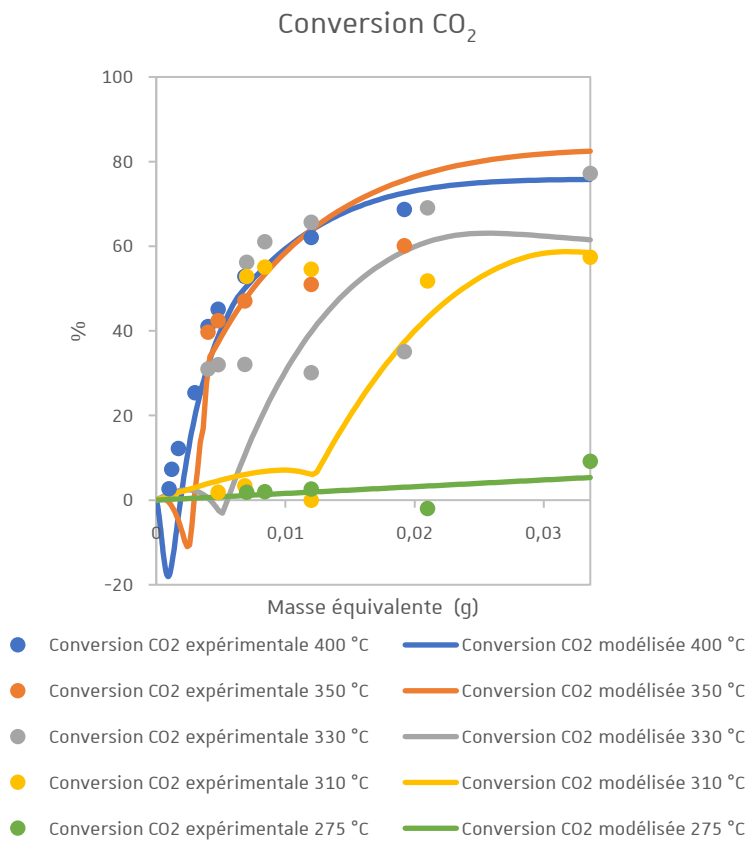


Figure IV.34 : Conversion de CO<sub>2</sub> modélisée et conversion de CO<sub>2</sub> expérimentale en fonction de la masse équivalente de catalyseur à 400, 350, 330, 310 et 275 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur optimisé).

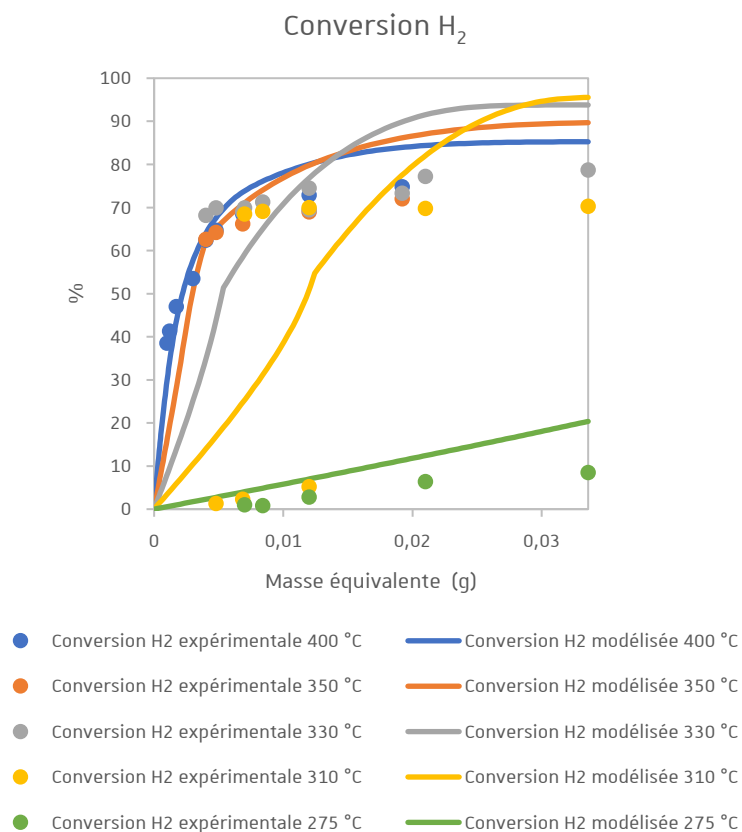


Figure IV.35 : Conversion de H<sub>2</sub> modélisée et conversion de H<sub>2</sub> expérimentale en fonction de la masse équivalente de catalyseur à 400, 350, 330, 310 et 275 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur optimisé).

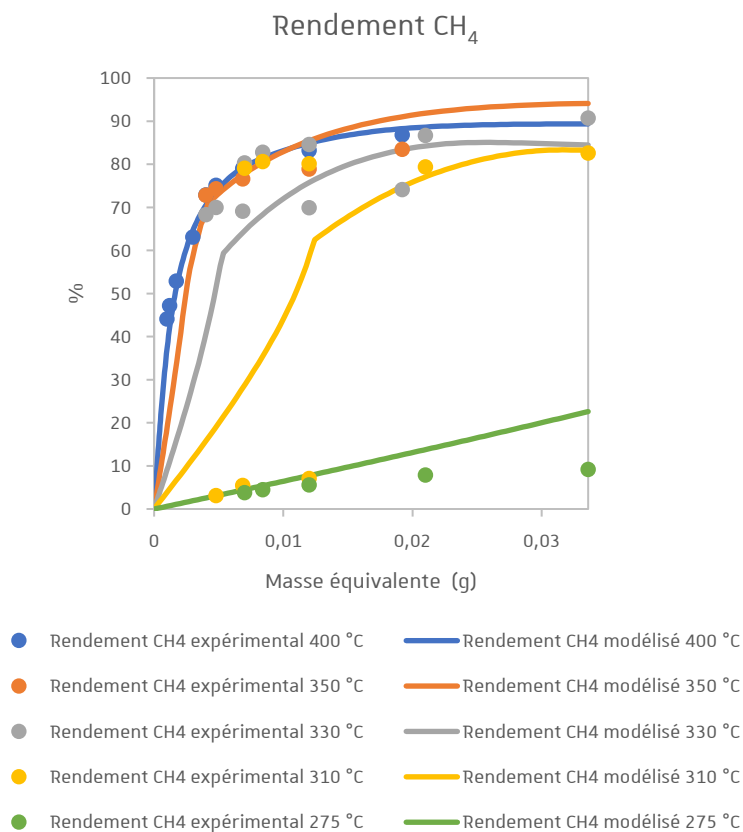


Figure IV.36 : Rendement en CH<sub>4</sub> modélisé et rendement en CH<sub>4</sub> expérimental (=conversion CO<sub>x</sub>) en fonction de la masse équivalente de catalyseur à 400, 350, 330, 310 et 275 °C en conditions post co-électrolyse (catalyseur optimisé).

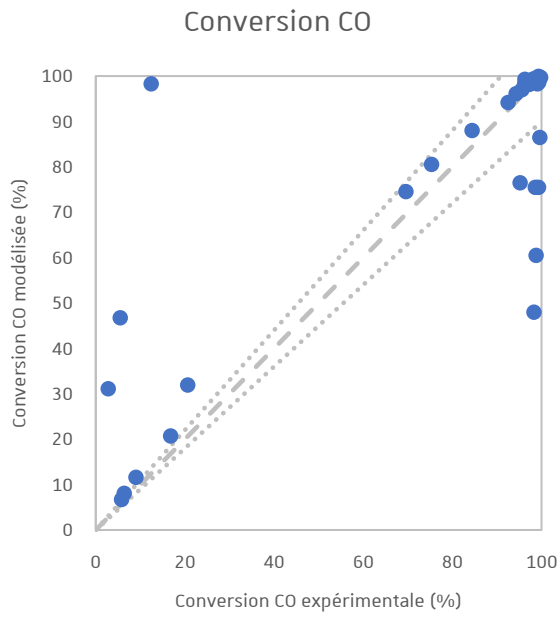


Figure IV.37 : Courbe de parité de la conversion de CO après ajustement, en mélange post co-électrolyse (catalyseur optimisé).

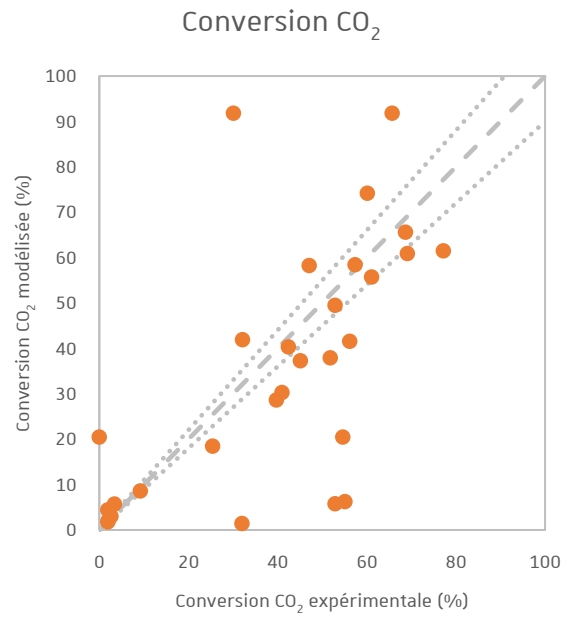


Figure IV.38 : Courbe de parité de la conversion de CO<sub>2</sub> après ajustement, en mélange post co-électrolyse (catalyseur optimisé).

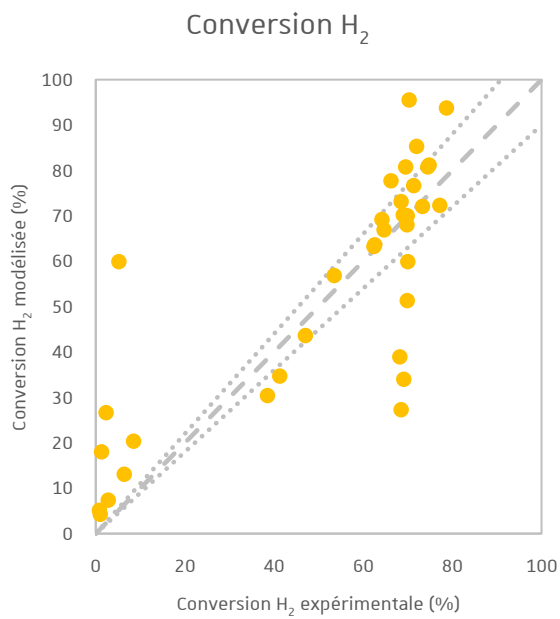


Figure IV.39 : Courbe de parité de la conversion de H<sub>2</sub> après ajustement, en mélange post co-électrolyse (catalyseur optimisé).

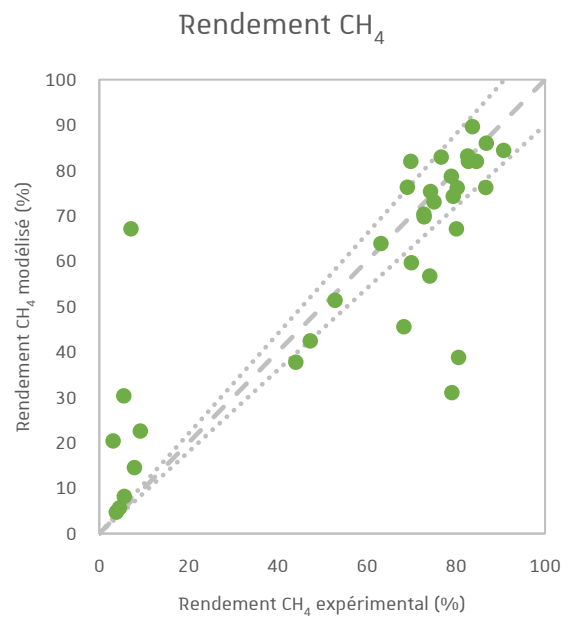


Figure IV.40 : Courbe de parité du rendement en CH<sub>4</sub> après ajustement, en mélange post co-électrolyse (catalyseur optimisé).

Finalement les valeurs des 16 paramètres réajustés sont listés dans le Tableau IV.11. Les valeurs en rouge font référence aux paramètres réajustés suite à l'optimisation des lois cinétiques sur le catalyseur optimisé Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T), les anciennes valeurs ont été barrées. Il apparaît que les énergies d'activation pour chaque réaction diminuent, en particulier dans le cas de la méthanation de CO<sub>2</sub> (120 contre 240 kJ/mol avec le catalyseur de référence Ni/CZP-CP(Na)), augmentant ainsi largement les constantes de vitesse pour chaque réaction. Ce résultat est cohérent car le catalyseur optimisé Ni/CZP(NH<sub>4</sub>,T) ne possède pas de sites de très forte basicité, au contraire du catalyseur de référence Ni/CZP(Na) (Chapitre III, Figure III.22 et Figure III.14 respectivement). Etant donné que le support CZP participe à la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub>, il est nécessaire de ne pas avoir de site de trop forte basicité afin de permettre la conversion du CO<sub>2</sub> chimisorbé. L'énergie d'activation de la méthanation de CO<sub>2</sub> obtenue sur le catalyseur optimisé est en accord avec les valeurs répertoriées dans la littérature (Tableau IV.10).

	Energie d'activation <b>E<sub>a</sub> (kJ/mol)</b>	Facteur pré-exponentiel <b>A<sub>0</sub> (mol/g/s)</b> * : <b>A<sub>0</sub> (mol/g/bar/s)</b>	Chaleur d'adsorption <b>Q<sub>ads</sub> (kJ/mol)</b>	Facteur pré-exponentiel <b>b<sub>0</sub> (bar<sup>-1</sup>)</b>
<b>Méthanation CO<sub>2</sub></b>	274	<del>3,43.10<sup>18</sup></del>	-	-
	<b>120</b>	<b>1,28.10<sup>7</sup></b>	-	-
<b>RWGS</b>	<del>79,1</del>	<del>5,62.10<sup>28</sup></del>	-	-
	<b>55,0</b>	<b>6,83.10<sup>2</sup>*</b>	-	-
<b>Méthanation CO</b>	<del>176</del>	<del>2,77.10<sup>12</sup></del>	-	-
	<b>129</b>	<b>1,83.10<sup>9</sup></b>	-	-
<b>CO<sub>2</sub></b>	-	-	99,3	3,86.10 <sup>-7</sup>
<b>H<sub>2</sub> préri</b>	-	-	115	2,07.10 <sup>-10</sup>
<b>H<sub>2</sub></b>	-	-	106	4,33.10 <sup>-10</sup>
<b>CO</b>	-	-	121	2,89.10 <sup>-9</sup>
<b>H<sub>2</sub>O</b>	-	-	31,4	5,24.10 <sup>-2</sup>

Tableau IV.11 : Paramètres cinétiques réajustés estimés sur le catalyseur optimisé Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) pour les réactions de méthanation de CO et de CO<sub>2</sub> et pour la réaction inverse du gaz à l'eau.

Il résulte qu'avec peu de réajustements du modèle (énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels uniquement) les courbes de parité offrent de bonnes corrélations des résultats dans l'ensemble. Les écarts qui apparaissent montrent qu'il n'est pas toujours évident d'ajuster les conversions expérimentales aux conversions prédites par les modèles. En effet les mesures expérimentales ont une certaine précision d'autant plus que la température n'est sans doute pas homogène dans l'ensemble du lit.

## IV.5 Conclusions

Une revue de la littérature sur les études de la méthanation de  $\text{CO}_2$ , de  $\text{CO}$  et de la réaction inverse du gaz à l'eau a permis d'établir les mécanismes possibles impliqués dans ces réactions, les modèles cinétiques sous-jacents tenant compte du type de catalyseur utilisé et de la nature des sites actifs.

Un premier travail a mis en évidence la loi cinétique initiale développée sur le catalyseur de référence Ni/CZP-CP(Na). L'étude cinétique a permis de comprendre l'influence des réactifs et des produits sur les réactions par les biais du calcul des vitesses de réaction en fonction des pressions partielles des réactifs/produits. Ces données ont permis de tester, par linéarisation, les modèles trouvés dans la littérature.

Concernant la méthanation de  $\text{CO}_2$ , aucun des modèles établis n'est approprié pour décrire la cinétique de réaction sur le catalyseur de l'étude. Cependant, suite à l'étude mécanistique réalisée par Ussa Aldana *et al.*<sup>56</sup> sur un catalyseur de type Ni-CZ, une équation de vitesse associée au mécanisme a été élaborée en considérant deux types de sites d'adsorption relatifs aux sites d'adsorption sur la surface du nickel et aux sites d'adsorption sur la surface du support. Cette équation de vitesse a montré un bon accord avec les données expérimentales.

A propos de la réaction inverse du gaz à l'eau, il a été conclu que le modèle de Xu et Froment<sup>52</sup> était le plus adapté pour décrire la cinétique de la réaction.

En ce qui concerne la méthanation de  $\text{CO}$ , le modèle envisagé, où l'étape déterminante est supposée être l'hydrogénation du carbone atomique de surface, a montré un très bon ajustement des données expérimentales.

La linéarisation des modèles ajustés retenus et l'établissement de droites de type droite d'Arrhenius a permis de calculer seize paramètres cinétiques (énergies d'activation, chaleurs d'adsorption et facteurs pré-exponentiels) présents dans les lois de vitesse de la méthanation de  $\text{CO}_2$ , de  $\text{CO}$  et de la réaction inverse du gaz à l'eau. Les modèles ont ensuite permis de simuler l'évolution des débits partiels dans un réacteur à écoulement piston isotherme et comparés aux données expérimentales. Les paramètres cinétiques calculés ont été faiblement ajustés afin de mieux décrire les résultats expérimentaux.

La loi cinétique initiale a ensuite été étendue aux basses températures sur le catalyseur optimisé Ni/CZP-CP( $\text{NH}_4$ ,T) en supposant des types de sites d'adsorption identiques que ceux du catalyseur de référence. Ainsi, l'écriture des lois de vitesse est supposée être identique pour les deux catalyseurs. La simulation des modèles cinétiques dans un réacteur à écoulement piston isotherme a permis d'ajuster quelques paramètres cinétiques (énergies d'activation et facteurs pré-exponentiels) afin de mieux décrire les résultats expérimentaux sur le catalyseur optimisé. Il apparaît que les énergies d'activation calculées sur le catalyseur optimisé sont plus faibles que celles calculées sur le catalyseur de référence et plus particulièrement celle correspondante à la méthanation de  $\text{CO}_2$ .

## Références

48. Weatherbee G.D., Bartholomew C.H. Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO<sub>2</sub> hydrogenation on nickel. *Journal of Catalysis*. 1982, 77(2), 460-472.
52. Xu J., Froment G.F. Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE Journal*. 1989, 35(1), 88-96.
56. Ussa Aldana P.A., Ocampo F., Kobl K., Louis B., Thibault-Starzyk F., Daturi M., Thomas S., Roger A.C. Catalytic CO<sub>2</sub> valorization into CH<sub>4</sub> on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. *Catalysis Today*. 2013, 215, 201-207.
61. Goodman D.W., Kelley R.D., Madey T.E., Yates J.T. Kinetics of the hydrogenation of CO over a single crystal nickel catalyst. *Journal of Catalysis*. 1980, 63(1), 226-234.
62. Polizzotti R.S., Schwarz J.A. Hydrogenation of CO to methane: kinetic studies on polycrystalline nickel foils. *Journal of Catalysis*. 1982, 77(1), 1-15.
63. Alstrup I. On the kinetics of CO methanation on nickel surfaces. *Journal of Catalysis*. 1995, 151(1), 216-225.
64. Coenen J.W.E., Van Nesselrooy P.F.M.T., De Croon M.H.J.M., Van Dooren P.F.H.A., Van Meerten R.Z.C. The dynamics of methanation of carbon monoxide on nickel catalysts. *Applied Catalysis*. 1986, 25(1), 1-8.
65. Sehested J., Dahl S., Jacobsen J., Rostrup-Nielsen J.R. Methanation of CO over nickel: mechanism and kinetics at High H<sub>2</sub>/CO Ratios. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2005, 109(6), 2432-2438.
97. Kopyscinski J., Schildhauer T.J., Biollaz S.M.A. Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part II— Modeling and sensitivity study. *Chemical Engineering Science*. 2011, 66(8), 1612-1621.
204. Grenoble D.C., Estadt M.M., Ollis D.F. The chemistry and catalysis of the water gas shift reaction. *Journal of Catalysis*. 1981, 67(1), 90-102.
205. Ovesen C.V., Stoltze P., Nørskov J.K., Campbell C.T. A kinetic model of the water gas shift reaction. *Journal of Catalysis*. 1992, 134(2), 445-68.
206. Amadeo N.E., Laborde M.A. Hydrogen production from the low-temperature water-gas shift reaction: Kinetics and simulation of the industrial reactor. *International Journal of Hydrogen Energy*. 1995, 20(12), 949-956.
207. Callaghan C., Fishtik I., Datta R., Carpenter M., Chmielewski M., Lugo A. An improved microkinetic model for the water gas shift reaction on copper. *Surface Science*. 2003, 541(1-3), 21-30.
208. Koryabkina N.A., Phatak A.A., Ruettinger W.F., Farrauto R.J., Ribeiro F.H. Determination of kinetic parameters for the water-gas shift reaction on copper catalysts under realistic conditions for fuel cell applications. *Journal of Catalysis*. 2003, 217(1), 233-239.
209. Wheeler C., Jhalani A., Klein E.J., Tummala S., Schmidt L.D. The water-gas-shift reaction at short contact times. *Journal of Catalysis*. 2004, 223(1), 191-199.
210. Phatak A.A., Koryabkina N., Rai S., Ratts J.L., Ruettinger W., Farrauto R.J., Blau G.E., Delgass W.N., Ribeiro F.H. Kinetics of the water-gas shift reaction on Pt catalysts supported on alumina and ceria. *Catalysis Today*. 2007, 123(1-4), 224-234.
211. Fongarland P. Livret de cours : Couplage réaction-transfert en système biphasique. Ecole thématique « Génie des réacteurs catalytiques » 14-19 Septembre 2014, Fréjus, France.

212. Scacchi G., Bouchy M., Zahraa O. Cinétique et catalyse. 1<sup>ère</sup> édition, Tec&Doc, Lavoisier. 1996, 590 p.
213. Fontes E. Modeling approaches in heterogeneous catalysis. COMSOL Multiphysics®, 2015. Consulté le 3 mai 2017, <https://www.comsol.com/blogs/modeling-approaches-in-heterogeneous-catalysis/>
214. Amaral R., Thomas S. Rapport de Master: Kinetics of CO<sub>2</sub> methanation over a Ni/alumina industrial catalyst. Instituto Superior Técnico, Lisbonne, Portugal. 10 p.



# CHAPITRE V

## MÉTHANATION EN CONDITIONS POWER-TO-GAS





## V.1 Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter des études complémentaires en lien direct avec une future utilisation du catalyseur de méthanation dans un procédé industriel de Power-to-Gas.

La désactivation des catalyseurs, c'est-à-dire la perte de l'activité catalytique et/ou de leur sélectivité au cours du temps, est une préoccupation majeure dans les procédés catalytiques industriels. Les coûts pour l'industrie pour le remplacement des catalyseurs, qui implique également l'arrêt du procédé, totalisent des milliards de dollars par année.<sup>215</sup> Bien qu'il soit inévitable que tous les catalyseurs se désactivent, la durée de vie des catalyseurs varie considérablement en fonction de la nature du catalyseur, du type de procédé et de la réaction mise en jeu. D'un point de vue technico-économique, la connaissance du temps de désactivation est nécessaire. La compréhension de la désactivation l'est encore plus de façon à mettre en place d'éventuelles procédures de régénération.

Dans le cadre du projet CHOCHCO, le catalyseur doit présenter une activité et une sélectivité en méthane élevées à basse température et une importante résistance à la désactivation. Les types principaux de désactivation mis en jeu ici sont la dégradation thermique par frittage du Ni et la désactivation mécanique par encrassement causé par un dépôt carboné, ou par attrition causée par les contraintes thermiques du fait de la fourniture intermittente de la puissance électrique dans le procédé final.

La première partie de ce chapitre se consacre à l'étude de l'adaptabilité du catalyseur à la suite de périodes d'arrêt et de redémarrage de la réaction en conditions post co-électrolyse dans le contexte d'un fonctionnement intermittent d'un procédé Power-to-Gas. Une procédure de test de longue durée a été réalisée en isotherme de façon à évaluer la baisse des performances catalytiques en fonction du temps et différents types de désactivation ont été mis en évidence.

Afin de contrôler la nature hautement exothermique des réactions de méthanation de CO et de CO<sub>2</sub> ( $\Delta_r H_{298\text{ K}}^0 = -206$  et  $-165$  kJ/mol respectivement), il est essentiel d'avoir un réacteur capable d'évacuer efficacement la chaleur dégagée. Par ce biais il est possible de maintenir une température de lit thermodynamiquement favorable pour la production de méthane et pour la stabilité à long terme du catalyseur. Parmi les procédés actuellement utilisés pour la méthanation, deux types de réacteurs sont rapportés : le lit fixe et le lit fluidisé. La faible conductivité thermique effective des lits catalytiques ne permet souvent pas d'évacuer la chaleur de réaction pour des réactifs concentrés pour un diamètre du canal réactif supérieur au centimètre.<sup>25</sup> Les solutions, préalablement discutées dans la partie I.2.1, consistent à mettre en œuvre des recirculations de gaz et des refroidissements intermédiaires afin de limiter l'exothermie dans le réacteur au prix d'une plus grande complexité du

---

<sup>215</sup> Argyle M.D., Bartholomew C.H. *Catalysts*. 2015, 5(1), 145-269.

système. Les lits fluidisés, quasi isothermes, permettent une dissipation thermique plus efficace. Cependant, la fluidisation, formée par la suspension du catalyseur dans un écoulement ascendant, implique des frottements continus responsables d'une désactivation par attrition. De nouvelles configurations combinant les avantages des lits fixes et fluidisés ont été développées au cours des dernières années : lits structurés (ou réacteurs-échangeurs).<sup>216</sup> Frey *et al.*<sup>216</sup> ont montré que la réaction de méthanation conduite à 300 °C dans un réacteur-échangeur semi-pilote, constitué de huit mousses d'aluminium (imprégnées d'un catalyseur Ni/CZ) empilées, permet un très bon contrôle de la température avec une augmentation très faible de la température entre l'entrée et la sortie du lit catalytique. La faible élévation de la température au sein du lit catalytique lors des essais a montré que la chaleur produite par la réaction est principalement évacuée aux parois du réacteur par le fluide caloporteur.

La seconde partie de ce chapitre présente la procédure et les résultats de l'enduction du catalyseur Ni/CZP sur des inserts monolithiques en mousse prévus pour un réacteur-échangeur. La procédure d'enduction suivie pour le dépôt du catalyseur a été mise au point au laboratoire par M. Frey.<sup>38,216</sup> Les essais catalytiques, en méthanation de CO<sub>2</sub> et en mélange post co-électrolyse, ont été réalisés à grande échelle au CEA-Liten dans un réacteur-échangeur semi-pilote.

## V.2 Catalyseur en poudre

Le catalyseur utilisé pour cette étude est le catalyseur optimisé Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) décrit dans le chapitre III.

### V.2.1 Start-Off

Le catalyseur a été testé en méthanation post co-électrolyse en fonctionnement Start-Off à deux GHSV différents, de 50 000 h<sup>-1</sup> et 200 000 h<sup>-1</sup>. Les deux conditions testées sont les suivantes :

- conditions classiques de méthanation post co-électrolyse, GHSV = 50 000 h<sup>-1</sup> avec un débit total de réactifs fixé à 45 ml/min (H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> 31,5/5,4/3,6/2,25/2,25 Nml/min) et une masse de catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T), calculée en fonction de la densité, de 70,7 mg
- conditions sévères de méthanation post co-électrolyse, GHSV = 200 000 h<sup>-1</sup> avec un débit total de réactifs doublé (90 Nml/min) et une masse de catalyseur divisée par deux (35,3 mg) par rapport au conditions classiques.

---

<sup>216</sup> Frey M., Bengaouer A., Geffraye G., Edouard D., Roger A.C. *Energy Technology*. 2017, <http://dx.doi.org/10.1002/ente.201700188>.

Le GHSV a été quadruplé par rapport aux conditions classiques dans le but de s'éloigner de la limite thermodynamique et d'étudier le comportement du catalyseur dans des conditions plus sévères.

Les deux différents chargements de catalyseur (70,7 et 35,3 mg) ont été pré-réduits à 400 °C dans les conditions habituelles (voir partie II.2.2.1). Les conditions catalytiques de fonctionnement Start-Off sont résumées dans le Tableau V.I. Seize cycles de Start-Off (A à P) ont été réalisés. La condition de référence en période de Start est un isotherme à 250 °C (température fixée au niveau du four) sous flux réactionnel maintenu 1 h. Les périodes Off correspondent, à partir du cycle B, à un arrêt du four avec un mélange réactionnel maintenu en statique. Le palier Off est maintenu aléatoirement pendant différentes périodes : 1 h, 1 nuit ou 60 h. Lorsque le four est éteint, la température dans le réacteur atteint naturellement 39°C au bout de 2,5 h de refroidissement. Cette température est légèrement plus élevée que la température ambiante car, pas commodité technique, les fils chauffants (130 °C) entourant les extrémités du réacteur sont alimentés en continu. La chaleur ainsi dégagée conduit à température dans le réacteur de 39 °C lorsque le four est complètement refroidi. Lorsque le palier Off avec un arrêt du four est maintenu 1 h uniquement, la température atteinte dans le réacteur est de 65 °C. Après ces périodes Off, le four est allumé à 250 °C suivant des conditions de plus en plus sévères entre les cycles A à E (en statique ou sous flux, rampe de température). Lors de la mise en statique du réacteur, ce dernier n'est pas purgé sous inerte au préalable et contient donc un mélange de réactifs et de produits. A partir du cycle E, la température du four est augmentée de la température ambiante à 250 °C sous flux réactionnel avec une rampe de 10 °C/min (contre 2 °C/min habituellement). L'intérêt industriel d'en venir à ces conditions est de mettre en régime rapidement le catalyseur afin de produire rapidement du méthane et augmenter la productivité de la chaîne de procédé. Les cycles E à P sont répétés suivant la même procédure.

<b>Cycle</b>	<b>off</b>	<b>Start</b>
<b>A</b>	-	Sous flux, 250 °C, 1 h
<b>B</b>	Statique, 250 °C	Sous flux, 250 °C, 1 h
<b>C</b>	Statique, four éteint	Montée en T° en statique 2°C/min, 250 °C, sous flux 1 h
<b>D</b>	Statique, four éteint	Montée en T° sous flux 2°C/min, 250 °C, 1 h
<b>E-P</b>	Statique, four éteint	Montée en T° sous flux 10°C/min, 250 °C, 1 h

Tableau V.1 : Conditions des tests Start-Off.

Les Figures V.1 et V.2 présentent le rendement en méthane en fonction du temps en fonctionnement Start-Off, d'après les conditions décrites dans le Tableau V.1, respectivement à 50 000 h<sup>-1</sup> et 200 000 h<sup>-1</sup>. Quel que soit le GHSV, la température lue en sortie du lit catalytique par le thermocouple interne (voir partie II.3.1, Figure II.4) est de 270 °C pour une température du four fixée à 250 °C. Le rendement thermodynamique en CH<sub>4</sub> à pression atmosphérique est alors calculé à une température d'équilibre (logiciel ProSimPlus™, voir partie II.1) de 270 °C et vaut 98%.

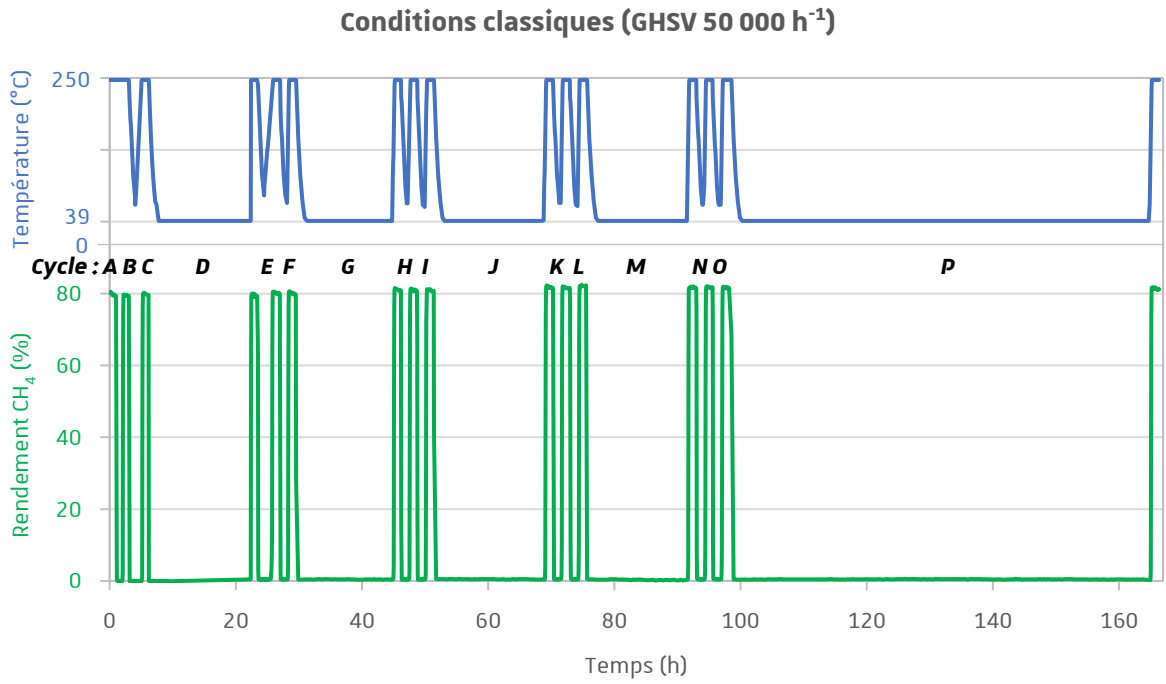


Figure V.1 : Rendement en CH<sub>4</sub> en fonctionnement Start-Off à 50 000 h<sup>-1</sup> (catalyseur optimisé) ; en vert le rendement en CH<sub>4</sub> (%) et en bleu la température du four (°C).

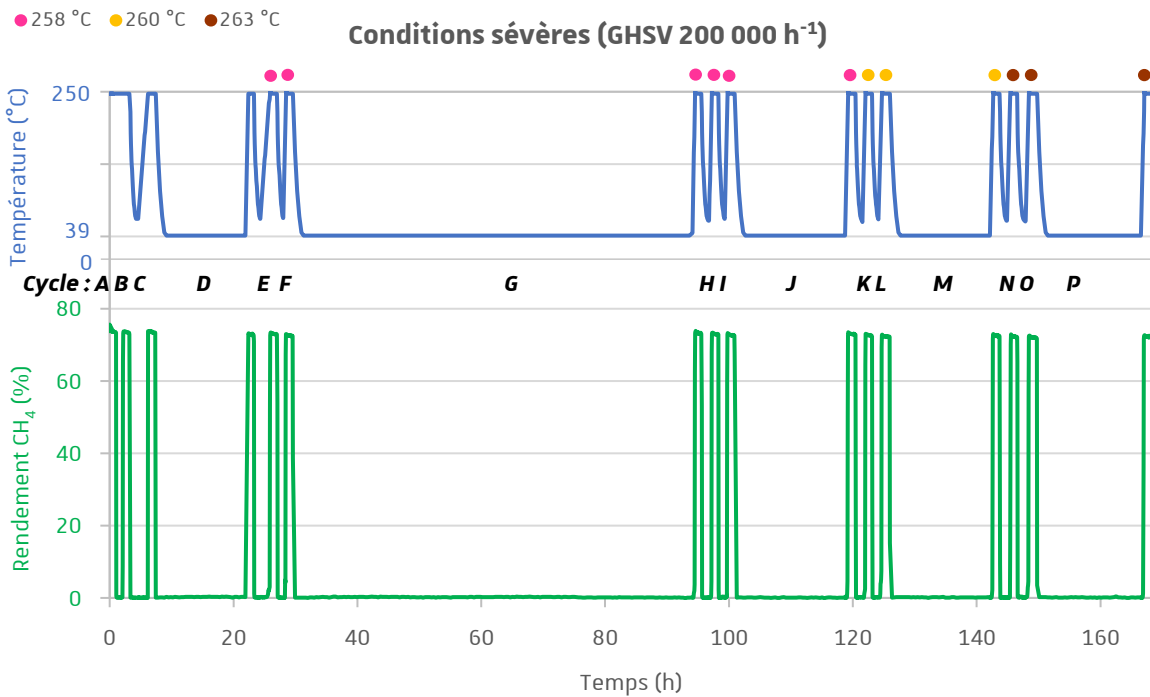


Figure V.2 : Rendement en CH<sub>4</sub> en fonctionnement Start-Off à 200 000 h<sup>-1</sup> (catalyseur optimisé) ; en vert le rendement en CH<sub>4</sub> (%) et en bleu la température du four (°C) avec les températures d'amorçage (> à 250 °C) à 258 °C (●), 260 °C (●) et 263 °C (●).

Le rendement expérimental, lors du cycle A en conditions classiques de méthanation post co-électrolyse (Figure V.1), est de 80% à 250 °C, loin de la limite thermodynamique. Lors de la période off du cycle B, le réacteur est mis en statique (réacteur en by-pass sans purge) et la température de four est maintenue à 250 °C. Le passage suivant sous flux réactionnel à 250 °C montre que le catalyseur n'est pas affecté par le passage en conditions statiques, car le catalyseur retrouve l'activité initiale. Le cycle C se caractérise par l'arrêt du four durant 1 h (température minimale 65 °C) avec le mélange réactionnel maintenu en statique. Suite à la montée en température en statique de 65 à 250 °C, le passage sous flux réactionnel entraîne l'activation du catalyseur. Au niveau du cycle D, le redémarrage de la réaction s'effectue sous flux réactionnel de 39 °C (arrêt du four durant 1 nuit) à 250 °C. Le catalyseur n'est pas affecté par les très basses températures car à 250 °C le catalyseur retrouve l'activité initiale. Le catalyseur n'est pas non plus affecté par les rampes de température élevées (10 °C/min sous flux, à partir du cycle E) et l'activité est retrouvée à 250 °C. Jusqu'au palier P, la période Off correspond à l'arrêt du four (entre 1h et 60 h) avec le mélange réactionnel en statique et la période Start correspond à une montée en température sous flux réactionnel jusqu'à 250 °C à 10 °C/min. Finalement, il est clairement visible que le catalyseur est actif à 250 °C (80% de rendement en CH<sub>4</sub>) au fur et à mesure des cycles A à P.

En conditions sévères de méthanation post co-électrolyse, Figure V.2, le rendement expérimental en CH<sub>4</sub> à 250 °C est de 73% lors du cycle A. L'enchaînement des cycles A à P suit le même principe que celui décrit pour la Figure V.1. Jusqu'au palier D, l'augmentation de la température à 250 °C entraîne l'activation du catalyseur. En conditions sévères en période Start, la température de light-off (température d'amorçage) du catalyseur augmente au fur à mesure des cycles, nécessitant ainsi une augmentation de la température de consigne du four à 258 °C (à partir du cycle E), 260 °C (à partir du cycle K) puis 263 °C (à partir du cycle N) pour retrouver l'activité initiale. Après cette phase de « ré-amorçage » la température de consigne du four est à nouveau abaissée à 250 °C et le palier est maintenu 1 heure. Finalement, au fur et à mesure des cycles A à P l'activité du catalyseur est stable (73% de rendement). Le catalyseur n'est donc pas affecté par les très basses températures (39 °C) ni par les rampes élevées (10 °C/min) lors du redémarrage de la réaction.

Finalement, au vu des très bons résultats obtenus à basse température en fonctionnement Start-Off sous flux post co-électrolyse, on peut conclure que le catalyseur optimisé Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) est un catalyseur prometteur pour un tel procédé. Le catalyseur est peu sensible à la désactivation dans la durée du test réalisé (18 h) malgré les GHSV très élevés utilisés et donc des débits de carbone transformé très importants.

## V.2.2 Test longue durée

Un test, en isotherme, de longue durée a été réalisé directement à la suite du test précédent en Start-Off à fort GHSV, dans les mêmes conditions réactionnelles ( $200\ 000\ \text{h}^{-1}$ , mélange post co-électrolyse, débit total  $90\ \text{Nml/min}$ ). Les premiers points de mesure sont donc les points présentés dans la Figure V.2.

### V.2.2.1 Isotherme

Un isotherme à  $250\ ^\circ\text{C}$  a été maintenu en conditions sévères post co-électrolyse durant 86,5 jours et est présenté dans la Figure V.3. Entre 18 h (fin du fonctionnement Start-Off) et 1 jour sous flux, il apparaît que le catalyseur est sujet à une légère désactivation avec un rendement qui baisse très légèrement de 72% à 70%. Ainsi, en l'espace de 6 heures, le rendement a diminué de 3%. Le catalyseur est ensuite sujet à une désactivation pratiquement constante dans le temps et globalement la baisse de performance du catalyseur se traduit par une perte de 0,36 point de rendement par jour. Après 86,5 jours sous flux réactionnel le rendement en  $\text{CH}_4$  chute à 42%. Cette désactivation correspond à une diminution du rendement, par rapport au temps 0 de 43%. Tout au long du test la sélectivité en  $\text{CH}_4$  est de 100% et donc la conversion de  $\text{CO}_x$  est équivalente au rendement en  $\text{CH}_4$ .

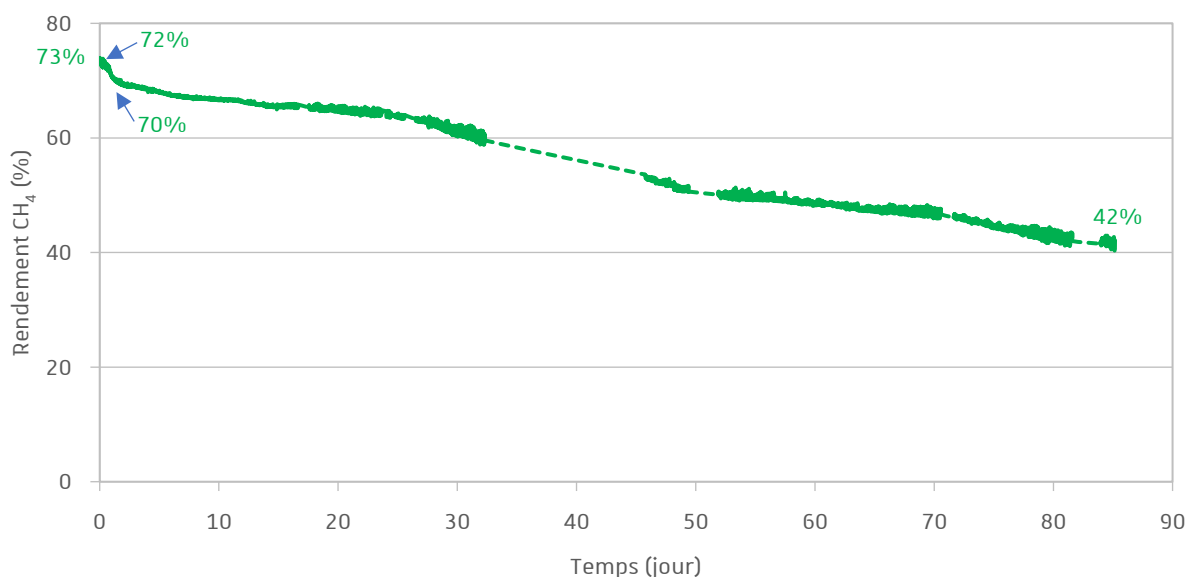


Figure V.3: Isotherme à  $250\ ^\circ\text{C}$  en conditions sévères post co-électrolyse (catalyseur optimisé).

Durant l'isotherme, les conditions de fonctionnement (débit de  $\text{CO}_x$   $18\ \text{Nml/min}$ , 86,5 jours) impliquent une quantité totale de carbone convertible entrant ( $\text{CH}_4$  entrant non inclus) de 93,4 mol. D'après le profil du rendement moyen en  $\text{CH}_4$  obtenu durant l'isotherme, la quantité de carbone

convertible entrant convertie en CH<sub>4</sub> est de 52,7 mol, ainsi 40,7 mol n'ont pas été converties en CH<sub>4</sub> (Tableau V.2).

	<b>Carbone total convertible entrant</b>	<b>Carbone convertible converti en CH<sub>4</sub></b>	<b>Carbone convertible non converti en CH<sub>4</sub></b>
<b>Quantité (mol)</b>	93,4	52,7 (56,4%)	40,7 (43,6%)

Tableau V.2 : Quantité totale de carbone convertible entrant (hors CH<sub>4</sub> entrant), quantité de carbone convertible converti en CH<sub>4</sub>, et quantité de carbone convertible non converti en CH<sub>4</sub> durant l'isotherme.

### V.2.2.2 Caractérisations après test

Les caractérisations après le test en isotherme ont pour but d'identifier dans quelle ampleur chaque type de désactivation probable, à savoir le frittage des particules de Ni<sup>0</sup> et le dépôt de carbone, impacte la diminution de 43 % du rendement en méthane observée au cours du test.

#### Chimisorption d'hydrogène

La surface de nickel métallique est calculée par chimisorption d'hydrogène sur le catalyseur frais et sur le catalyseur après test. La totalité du lit catalytique usagé (catalyseur et lit de de laine de quartz) a été utilisée pour l'analyse. Les résultats des analyses par chimisorption d'hydrogène sont présentés dans le Tableau V.3.

	<b>Avant test</b>	<b>Après test</b>
<b>S<sub>Ni<sup>0</sup></sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	5,6	3,5

Tableau V.3 : Surface de nickel métallique avant et après test en isotherme (250 °C, 200 000 h<sup>-1</sup>, 86,5 jours).

Avant test, la surface de Ni<sup>0</sup> calculée est de 5,6 m<sup>2</sup>/g et celle-ci diminue à 3,5 m<sup>2</sup>/g après le test en isotherme, soit une perte de la surface métallique de 38 %. Par rapport à une diminution de 43% du rendement en CH<sub>4</sub> entre le début et la fin du test en isotherme, il est possible de conclure que la perte de la surface métallique due au frittage des cristallites de nickel semble être la principale cause de la désactivation. Toutefois, le calcul de la surface de nickel après des tests du même type à des durées différentes permettrait de confirmer la désactivation constante par frittage.

Ainsi, l'activité décroissante de ce catalyseur est principalement causée par le frittage des particules de Ni, favorisé par les points chauds locaux, en raison des réactions de méthanation de CO et CO<sub>2</sub> fortement exothermiques, responsables de la diminution de la surface de nickel.



### Oxydation programmée en température

Il est également possible que les réactions de Boudouard, provoquant une perte d'activité par le blocage des sites actifs par le carbone solide formé en surface, entrent en jeu. La TPO a été réalisée après l'analyse de chimisorption d'hydrogène sur le même lit de catalyseur usagé. La chimisorption étant réalisée par des pulses d'hydrogène à basse température, le dépôt de carbone éventuellement formé en surface ne sera pas altéré. Le profil TPO est présenté dans la Figure V.4.

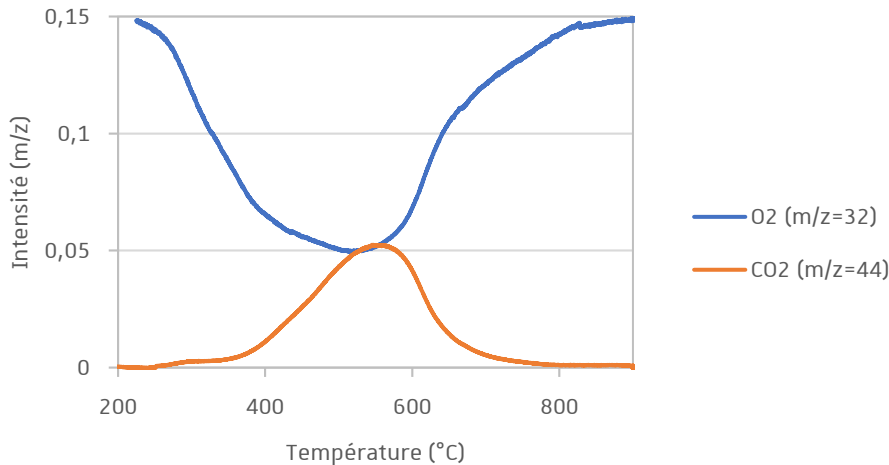
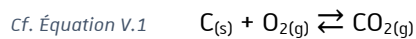


Figure V.4 : Profil TPO après test en isotherme.

L'augmentation du signal correspondant au CO<sub>2</sub> en effet miroir avec la diminution du signal d'O<sub>2</sub> révèle la présence de carbone solide en surface par la transformation suivante :



Durant l'analyse,  $6,7 \cdot 10^{-5}$  mol d'oxygène ont été consommées, dont  $3,0 \cdot 10^{-5}$  mol ont servi à oxyder Ni<sup>0</sup> en NiO. Il est supposé que la cérine partielle réduite est réoxydée à l'air durant le transfert de l'échantillon. Finalement,  $3,7 \cdot 10^{-5}$  mol d'O<sub>2</sub> ont été consommées afin d'oxyder le carbone de surface en CO<sub>2</sub>, ce qui correspond à la quantité de carbone solide déposée en surface. La quantité de carbone convertible (hors CH<sub>4</sub> entrant) converti en carbone est négligeable ( $4,0 \cdot 10^{-5}\%$ ). La sélectivité en carbone solide est très faible ( $7,0 \cdot 10^{-5}\%$ ). Par rapport à la masse de l'échantillon de catalyseur usagé, la teneur en carbone est de 1,3%.

Pour conclure, la diminution de 43 % du rendement en méthane observée au cours du test isotherme est causée principalement par le frittage des particules de nickel, provoquant largement la diminution de nombre de sites actifs par rapport à la désactivation par dépôt de carbone qui intervient dans une moindre mesure.

	<b>Carbone total convertible entrant</b>	<b>Carbone convertible converti en CH<sub>4</sub></b>	<b>Carbone convertible non converti en CH<sub>4</sub></b>	
<b>Quantité (mol)</b>	93,4	52,7 (56,4%)	40,7 (43,6%)	
			<b>Carbone convertible Converti en C<sub>s</sub></b>	<b>Carbone convertible non converti en CH<sub>4</sub> et en C<sub>s</sub></b>
<b>Quantité (mol)</b>	93,4	52,7 (56,4%)	3,7.10 <sup>-5</sup> (4,0.10 <sup>-5</sup> %)	40,7 (43,6%)

Tableau V.4 : Quantité totale de carbone convertible entrant (hors CH<sub>4</sub> entrant), quantité de carbone convertible converti en CH<sub>4</sub>, quantité de carbone convertible converti en C<sub>s</sub> et quantité de carbone convertible non converti durant l'isotherme.

### Résumé de la section V.2 : Catalyse sur poudre

- Le catalyseur Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T) est actif à 250 °C dans des conditions sévères de fonctionnement Start-Off. Le catalyseur n'est pas affecté par les très basses températures (redémarrage de la réaction, sous flux réactionnel, de la température ambiante à 250 °C), ni par une rampe de température élevée (10 °C/min).
- L'étude de la désactivation du catalyseur (isotherme 250 °C, 85,6 jours, conditions sévères post co-électrolyse) a montré que le catalyseur est sujet à une désactivation constante qui impacte le rendement en CH<sub>4</sub> d'une diminution de 0,4 point par jour. Il a été montré que la quantité de carbone convertible (hors CH<sub>4</sub> entrant) convertie en dépôt carboné (3,7.10<sup>-5</sup> mol) est négligeable par rapport à la quantité de carbone convertible convertie en CH<sub>4</sub> (40,7 mol). Cependant, dans les conditions du test isotherme réalisé (débit de CO<sub>x</sub>, masse de catalyseur et durée du test) il est possible de conclure que la diminution de la surface de nickel, responsable de la baisse d'activité du catalyseur au cours du temps, est principalement causée par le frittage des particules métalliques dans une moindre mesure par le dépôt de carbone (teneur en carbone 1,3% en masse de catalyseur).

Afin de limiter le vieillissement du catalyseur et optimiser la conversion de CO et de CO<sub>2</sub> par un meilleur contrôle de la température au sein du réacteur, il est prévu dans le projet CHOCHCO de déposer un catalyseur de méthanation sur des inserts catalytiques d'un réacteur échangeur.

### V.3 Catalyse sur monolithe

Le travail qui suit est un travail complémentaire de la thèse.

L'objectif de ce travail est de réaliser le dépôt du catalyseur Ni/CZP sur 9 mousses d'aluminium cylindriques (Figure V.5) ( $L \approx 3,0$  cm,  $d \approx 2,0$  cm, soit  $V_{\text{mousse}} \approx 6,0$  cm<sup>3</sup>) dont les propriétés catalytiques seront alors testées dans un réacteur échangeur.



Figure V.5 : Mousse métallique en aluminium utilisée.

Les procédures d'enduction<sup>217,218</sup> décrites dans la littérature suivent le même schéma : enduction du support puis imprégnation de la phase active (ou enduction du catalyseur en une seule étape).

Les principales solutions d'enduction sont les slurry et les solutions sol-gel.<sup>38</sup> Le principe du slurry repose sur l'enduction du substrat par une suspension contenant le support catalytique/catalyseur en poudre dispersé dans un liant, ce dernier étant ultérieurement éliminé lors d'un cycle thermique. Cette technique physico-chimique nécessite donc de nombreux ajustements tels que le choix du surfactant (pour stabiliser la poudre catalytique en solution aqueuse), le choix du liant (pour permettre l'accroche de la poudre catalytique au substrat), la viscosité et le pH. La solution sol-gel, plus facile à réaliser, consiste à dissoudre dans un solvant la résine formée durant la synthèse sol-gel. L'ancrage du dépôt sur le monolithe est alors de type chimique.

Le substrat monolithe utilisé dans ce travail est une mousse en aluminium disponible commercialement. L'aluminium est un bon conducteur thermique dans la famille des métaux (237 W/m/K pour l'aluminium pur) après l'argent, le cuivre et l'or. L'alliage utilisé est composé à 98% d'aluminium et présente une conductivité thermique de 218 W/m/K dans le cas d'un matériau dense, et d'environ 8 W/m/K pour un matériau sous forme de mousse cellulaire (porosité de 89%).<sup>219</sup>

<sup>217</sup> Avila P., Montes M., Miró E.E. *Chemical Engineering Journal*. 2005, 109(1), 11-36.

<sup>218</sup> Nijhuis T.A., Beers A.E.W., Vergunst T., Hoek I., Kapteijn F., Moulijn J.A. *Catalysis Reviews*. 2001, 43(4), 345-80.

<sup>219</sup> Bianchi E., Heidig T., Visconti C.G., Groppi G., Freund H., Tronconi E. *Chemical Engineering Journal*. 2012, 198-199, 512-528.

### V.3.1 Synthèse

La préparation du catalyseur s'est faite en différentes étapes : l'enduction des mousses par l'oxyde CZP ( $45 \text{ mg/cm}_{\text{mousse}}^3$ ) et leur imprégnation de nickel ( $20 \text{ mg/cm}_{\text{mousse}}^3$ ). Les masses de support CZP et de phase métallique par unité de volume apparent de la mousse ont été définies d'après les travaux de Frey.<sup>38</sup> Ce travail de synthèse a été réalisé par Asma Lefouilli, étudiante en 2<sup>ème</sup> année de DUT Chimie à l'IUT Robert Schuman, au cours de son stage de fin d'année.

#### V.3.1.1 Enduction du support sur monolithe

##### **Prétraitement des mousses**

L'ancrage optimal d'un produit sur une surface nécessite la présence de « défauts » sur cette surface. Dans le cas d'un prétraitement acide, l'acide permet la dissolution des couches superficielles d'oxyde d'aluminium présentes à la surface du matériau entraînant des défauts (rugosité) et donc une augmentation de la surface spécifique. Dans un deuxième temps, le traitement acide permet l'oxydation de l'aluminium de surface créant une nouvelle couche d'oxyde. Avec une augmentation de la surface d'ancrage, les étapes d'enductions seront moins nombreuses pour atteindre la quantité de dépôt désirée.

*Procédure d'après Frey<sup>38</sup>.* Les mousses ont été plongées dans un bain d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ , 67% en masse) pendant 5 min. Les mousses ont ensuite été lavées dans des bains d'eau distillée successifs afin de neutraliser l'acidité (suivi par pH). Suite à ce traitement, les mousses ont été placées 5 min dans un bain à ultrasons afin d'ôter d'éventuelles parties fragilisées de la mousse. Cette étape est importante car la masse de la mousse nue avant enduction est primordiale afin de calculer le rendement de chaque enduction et d'atteindre précisément la teneur en support CZP désirée.

##### **Procédure d'enduction**

La solution d'enduction est obtenue par dissolution du gel précurseur synthétisé par synthèse pseudo sol-gel (synthèse pseudo sol-gel décrite § II.3.1.1). Notons que cette même résine avait également été utilisée dans le chapitre III. (§ III.2) et avait mené, après calcination directe, à l'oxyde CZP-SG.

*Procédure d'après Frey<sup>38</sup>.* La résine de propionates mixtes obtenue par synthèse pseudo sol-gel est dissoute dans un volume d'acide propionique afin d'obtenir un gel précurseur de concentration en cations de  $0,73 \text{ mol/l}$ . Chaque mousse est trempée 10 min dans la solution de gel précurseur. Un flux d'argon est ensuite passé sur la mousse afin d'enlever le surplus de solution contenu dans les

cellules de cette dernière. La mousse est séchée pendant 3 h à 95 °C puis calcinée à 500 °C durant 6 h (2°C/min). Après la calcination, la mousse est plongée dans un bain d'ultrasons durant 5 minutes. Ce test permet d'une part de caractériser l'ancrage du support catalytique sur le substrat métallique et d'autre part d'ôter le support mal ancré.

Cette procédure est répétée autant de fois que nécessaire sur chacune des 9 mousses, d'après la Figure V.6, afin d'atteindre l'objectif souhaité, soit un dépôt de 45 mg/cm<sub>mousse</sub><sup>3</sup> de support catalytique CZP.

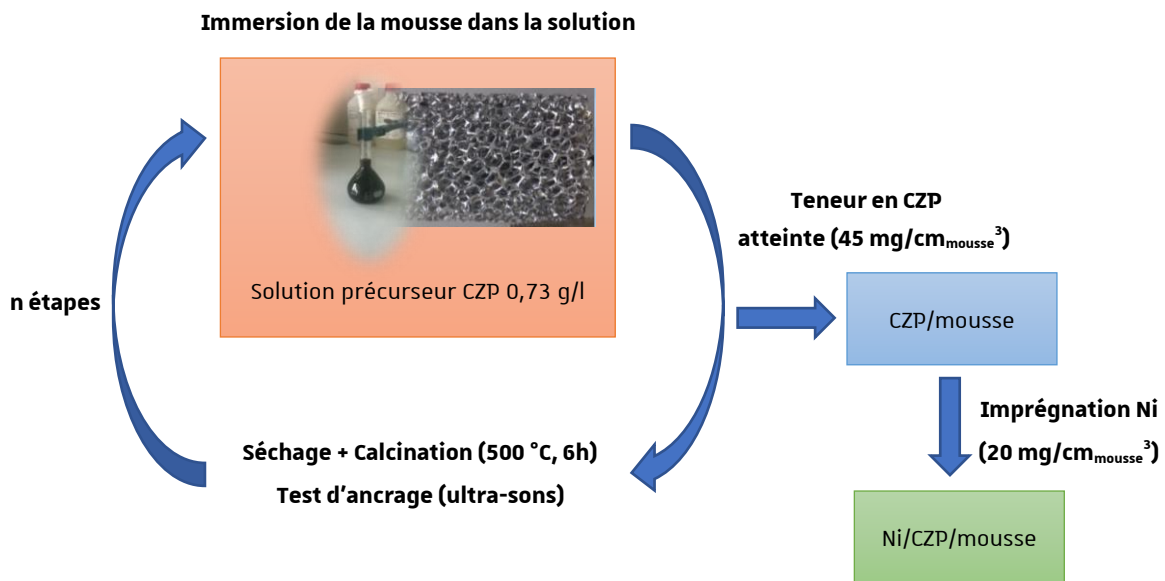


Figure V.6 : Procédure d'enduction (d'après Frey<sup>38</sup>).

### Résultats de l'enduction

La Figure V.7 présente l'évolution de la masse de CZP ancrée par volume apparent de mousse en fonction du nombre d'étapes d'enduction (après bain ultrasons) pour deux mousses de porosité différente. Le nombre d'étapes d'enduction varie entre 11 et 14 d'une mousse à l'autre. Ces différences sont expliquées par l'utilisation de mousses plus ou moins compressées c'est-à-dire présentant des porosités plus ou moins élevées. Les mousses les plus compressées, qui présentent donc un rapport surface/volume plus élevé, présentent une quantité de catalyseur déposé par étape plus importante. Quelle que soit la porosité des mousses, leur enduction est régulière avec une augmentation de la masse déposée quasi linéaire.

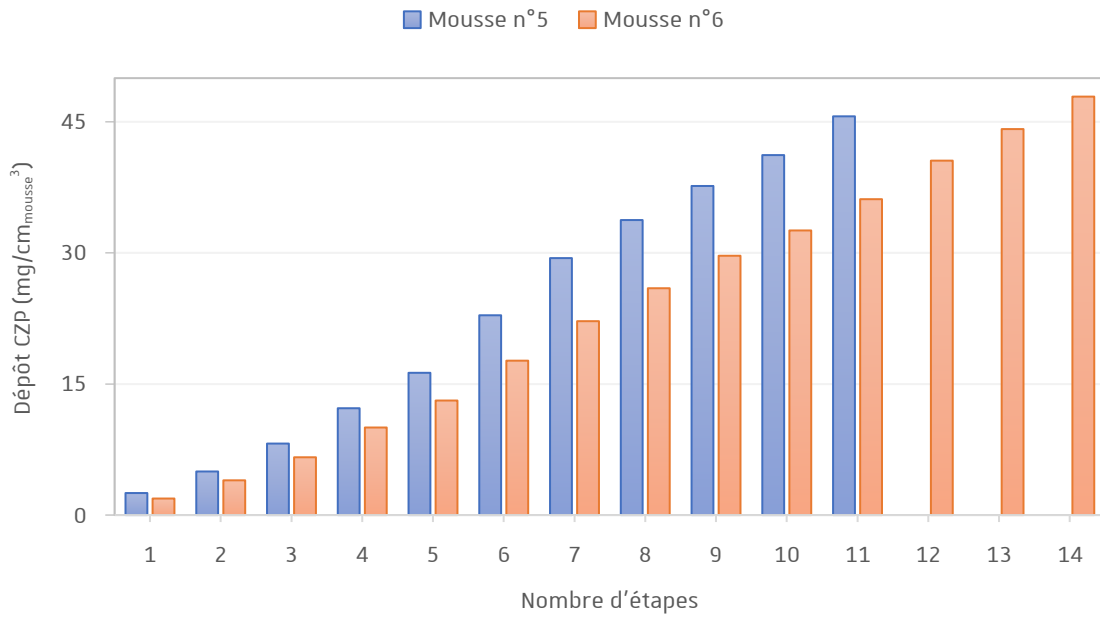


Figure V.7 : Evolution de la masse de CZP ancrée par volume de mousse en fonction du nombre d'étapes d'enduction (après bain ultrasons) pour deux mousses de porosité différente.

La masse de support catalytique CZP ancrée par unité de volume apparent de mousse en fonction du nombre d'étapes d'enduction est présentée dans le Tableau V.5, pour chacune des 9 mousses. Pour chaque mousse, la teneur volumique en support catalytique minimum de 45 mg/cm<sub>mousse</sub><sup>3</sup> a été atteinte (Tableau V.5).

	<b>Mousse n°1</b>	<b>Mousse n°2</b>	<b>Mousse n°3</b>	<b>Mousse n°4</b>	<b>Mousse n°5</b>	<b>Mousse n°6</b>	<b>Mousse n°7</b>	<b>Mousse n°8</b>	<b>Mousse n°9</b>
<b>Dépôt (mg/cm<sub>mousse</sub><sup>3</sup>)</b>	47,0	49,2	46,2	48,0	45,6	47,9	45,1	48,2	45,1
<b>Nombre d'étape</b>	13	11	11	14	11	14	12	13	11

Tableau V.5 : Masse de support CZP ancrée par unité de volume de mousse et nombre d'étape d'enduction pour chaque mousse.

### V.3.1.2 Imprégnation de la phase métallique

#### Procédure d'imprégnation

Une fois le support catalytique enduit sur les mousses, ces dernières sont imprégnées de Ni<sup>0</sup> à hauteur de 20 mg/cm<sub>mousse</sub><sup>3</sup>. Une solution de nitrate de nickel (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) dans l'éthanol (0,13 mol/l) est utilisée.

*Procédure.* Les mousses sont plongées dans une solution éthanolique de nitrate de nickel (0,13 mol/l) durant 5 min. L'excès de solution dans les cellules est ôté sous un flux léger d'argon. Les mousses sont séchées pendant 3 h à 95 °C puis calcinées à 500 °C durant 6 h (2°C/min). Après calcination, les mousses sont plongées dans un bain d'eau sous ultra-sons durant 5 minutes puis séchées.

### **Résultats de l'imprégnation**

L'évolution de la masse de Ni<sup>0</sup> ancrée par volume de mousse en fonction du nombre d'étapes d'enduction (après bain ultrasons) pour deux mousses de porosité différente est présentée dans la Figure V.8. La masse de par unité de volume de mousse en fonction du nombre d'étape d'enduction est présentée en Figure V.9. Le nombre d'étape d'imprégnation nécessaire, entre 2 et 3 étapes, varie en fonction de la morphologie de la mousse (plus ou moins compressée). Lorsque 3 étapes d'imprégnation sont nécessaires, il est visible que l'augmentation de la couche de dépôt est linéaire.

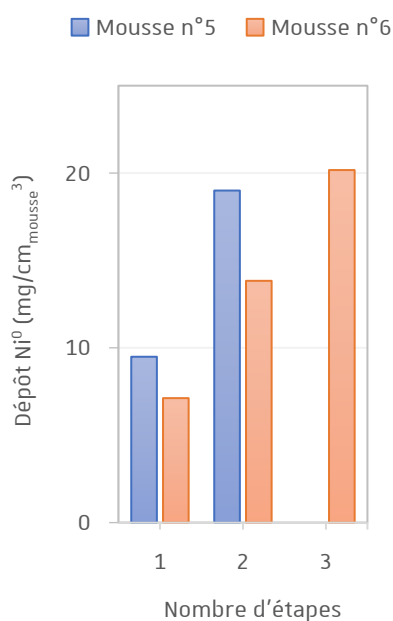


Figure V.8 : Evolution de la masse de Ni<sup>0</sup> ancrée par volume de mousse en fonction du nombre d'étapes d'enduction (après bain ultrasons) pour deux mousses de porosité différente.

La masse de phase active ancrée par unité de volume apparent de mousse en fonction du nombre d'étapes d'enduction est présentée dans le Tableau V.6, pour chacune des 9 mousses. Pour chaque mousse, la masse de nickel métallique par unité de volume de mousse d'environ 20 mg/cm<sub>mousse</sub><sup>3</sup> a été atteinte (Tableau V.6).

	<b>Mousse n°1</b>	<b>Mousse n°2</b>	<b>Mousse n°3</b>	<b>Mousse n°4</b>	<b>Mousse n°5</b>	<b>Mousse n°6</b>	<b>Mousse n°7</b>	<b>Mousse n°8</b>	<b>Mousse n°9</b>
<b>Dépôt Ni<sup>0</sup> (mg/cm<sub>mousse</sub><sup>3</sup>)</b>	19,6	18,0	18,5	20,9	19,0	20,2	18,1	18,5	19,0
<b>Nombre d'étapes</b>	3	2	2	3	2	3	2	2	2

Tableau V.6 : Masse de nickel métallique par unité de volume de mousse et nombre d'étape d'enduction pour chaque mousse.

Une fois l'enduction du catalyseur terminée, le diamètre externe et la hauteur des mousses ont été mesurées. Le volume apparent moyen de chaque mousse est de de 9,44 cm<sup>3</sup>. Finalement, le suivi des enductions a montré que les étapes d'enduction sont régulières.

### V.3.2 Tests catalytiques

L'ensemble des 9 mousses catalytiques a été testé en méthanation de CO<sub>2</sub> et en méthanation d'un mélange post co-électrolyse dans une unité semi-pilote (85 cm<sup>3</sup> contre ≈ 0,05 cm<sup>3</sup> pour les tests en poudre au laboratoire) située au CEA-Liten à Grenoble, avec la collaboration de Alain Bengaouer et Geneviève Geffraye.

Le schéma du pilote utilisé pour les tests à plus grande échelle est présenté dans la Figure V.9. Il est composé des éléments suivants :

- des bouteilles de gaz des différents composés du mélange
- des débitmètres massiques (MF01, MF02, MF03) régulés par un régulateur de débit (FIC)
- un échangeur de chaleur (HX2) permettant de préchauffer le flux de gaz avec un indicateur de température (TI) à la sortie de l'échangeur
- un réacteur-échangeur (RE01) à double enveloppe, entouré d'une circulation d'un fluide caloporteur et centré par une canne de 6 thermocouples (TI)
- un indicateur de pression différentiel (DPI) afin de mesurer la perte de charge du lit
- un second échangeur de chaleur (HX02) et un séparateur (S01) afin de condenser et piéger l'eau formée, puis un réservoir (R01) muni d'une balance (MI) afin de quantifier la phase liquide
- un indicateur de pression (PI) et deux régulateurs de pression (PC01 et PC02)
- un micro-chromatographe équipé de deux colonnes : tamis moléculaire (séparation de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO) et poraplot U (séparation de CO<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>).



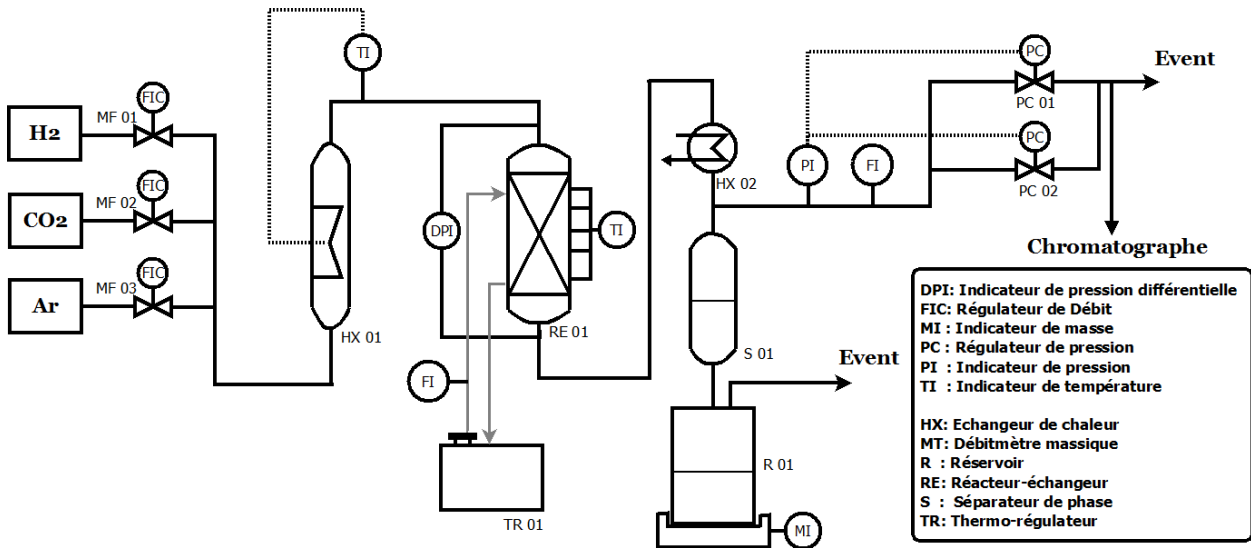


Figure V.9 : Schéma du réacteur-échangeur semi-pilote situé au CEA et utilisé pour réaliser les tests de méthanation sur monolithe.<sup>38</sup>

Un schéma détaillé du réacteur, présenté dans la Figure V.10, expose les positions des 2 mousses vierges, des 9 mousses catalytiques (mousses centrées par un canal de 0,2 mm de diamètre pour permettre le passage de la canne de thermocouples) et des thermocouples (TI). En l'absence de réaction, les températures lues par les thermocouples situés en amont du lit catalytique (TI06) et en aval du lit catalytique (TI 326 mm), sont similaires. Au cours de la réaction de méthanation, le flux de chaleur généré par la réaction peut être en partie évacué au niveau des parois du réacteur par le fluide caloporteur ou par le flux de gaz. Le dernier thermocouple (TI 326 mm) peut donc être affecté par l'exothermicité de la réaction et la température lue par ce dernier sera alors supérieure à la température de travail. La température opératoire sera donc la température lue par le thermocouple à l'entrée du réacteur (TI06).

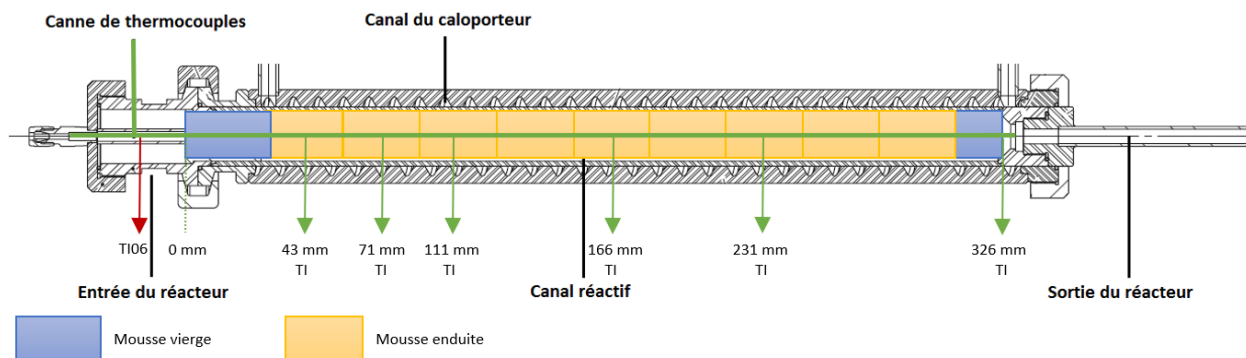


Figure V.10 : Schéma du réacteur-échangeur.

En fonction de la position des thermocouples, l'augmentation maximale de la température  $\Delta T_{\max}$  sera calculé par la différence entre la température maximale lue par un thermocouple dans le lit de catalyseur et la température opératoire :  $\Delta T_{\max} = T_{TI \text{ max lue dans le lit}} - T_{TI06}$ . La différence de température entre l'entrée et la sortie du réacteur est calculé par  $\Delta T_{\text{fin du lit}} = T_{TI \text{ 326 mm}} - T_{TI06}$ .

### V.3.2.1 Méthanation CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>

Le réacteur a été chauffé de la température ambiante à 325°C (2°C/min) sous un flux d'argon. A cette température, la pré-réduction a été réalisée sous flux H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 1,20/0,80 NI/min pendant 5 h sous une pression absolue de 2,5 bar. Puis les tests catalytiques sont effectués avec le mélange de réactifs H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (80/20).

Les conditions des tests catalytiques sont décrites dans le Tableau V.7. Trois paramètres sont variés de façon successive afin d'augmenter la quantité de chaleur produite et étudier l'évacuation de cette dernière le long du lit catalytique : la pression de 5 à 15 bar, la température de 280 à 320 °C, puis la quantité de matière apportée en variant le débit, c'est-à-dire la vitesse volumique horaire (GHSV). Des tests sont également répétés (test n°4) afin de vérifier que le catalyseur ne se désactive pas au cours du temps. Le GHSV en calculé comme suit :

$$\text{Équation V.2} \quad GHSV (h^{-1}) = \frac{\text{Débit (NI/h)}}{\text{Volume apparent des mousses (l)}}$$

N° du test	Condition de test variée	Débit total (NI/min)	GHSV (h <sup>-1</sup> )	Pression (bar)	Température (°C)
1	Température	5,7	4 000	5,0	280
2					290
3					300
4					310
5					320
4	Pression	5,7	4 000	5,0	310
6				10,0	
7				15,0	
8	Débit (GHSV)	4,3	3 000	5,0	310
4		5,7	4 000		
9		8,4	6 000		
10		11,2	8 000		

Tableau V.7 : Conditions expérimentales des essais catalytiques en méthanation de CO<sub>2</sub> dans le réacteur-échangeur semi-pilote.

Les résultats des différents tests catalytiques sont présentés dans le Figure V.11 ainsi que les valeurs de conversion de CO<sub>2</sub> calculées à l'équilibre thermodynamique à 1, 10 et 20 bars. L'augmentation de la température opératoire de 280 à 320 °C (tests n°1 à 5) entraîne une augmentation de la conversion de CO<sub>2</sub> de 21 à 80%. Le test n°4 a ensuite été répété et il est visible que le comportement catalytique est stable avec 52% de conversion. L'augmentation de la pression

de 5,0 à 15 bar (tests n°4, 6 et 7) entraîne une augmentation de la conversion de CO<sub>2</sub>, particulièrement en 1 bar (52%) et 10 bar (85%). Il est clairement visible que les variations de la température et de la pression causent l'augmentation de la chaleur générée localement ( $\Delta T_{\max}$ ) dans le réacteur. Cependant, le transfert de chaleur au niveau des parois vers le fluide caloporteur permet ici une régulation de température en maintenant la température en sortie du lit catalytique ( $\Delta T_{\text{fin du lit}}$ ) à la température de consigne de fluide caloporteur quel que soit  $\Delta T_{\max}$ . L'augmentation du GHSV provoque la diminution de la conversion de CO<sub>2</sub> (tests n°8, 4, 9 et 10). L'augmentation du GHSV n'influe pas sur la quantité de chaleur générée car l'augmentation de la quantité de matière apportée est au détriment de la conversion. À nouveau, le test n°4, qui a été répété, affiche une conversion de CO<sub>2</sub> de 52%, attestant d'un comportement catalytique stable.

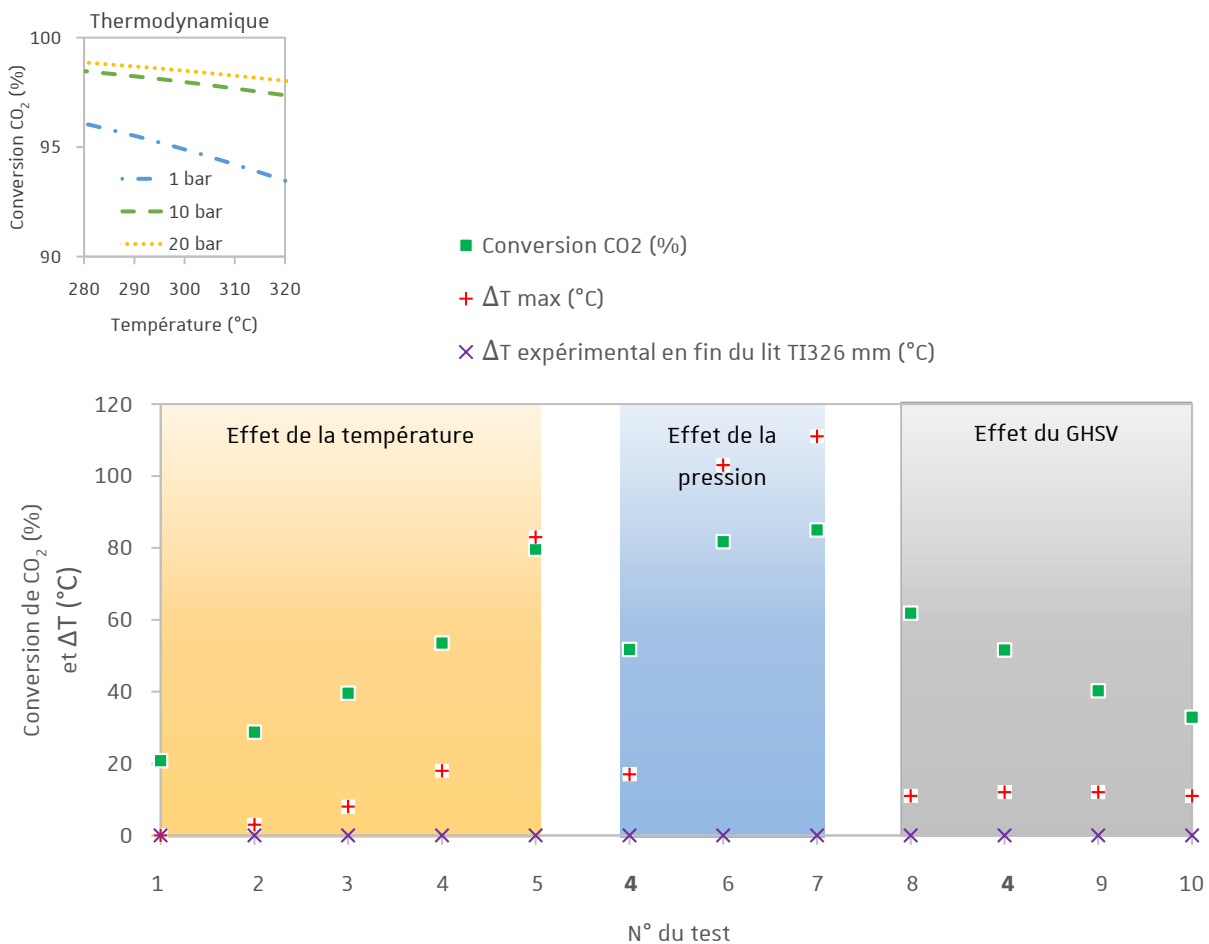


Figure V.11 : Au-dessus : valeurs à l'équilibre thermodynamique en méthanation de CO<sub>2</sub> à 1, 10 et 20 bars.

En dessous : Conversion de CO<sub>2</sub> fonction de la chronologie des tests catalytiques réalisés en méthanation de CO<sub>2</sub>. Tests n°1-5 : influence de la température (4 000 h<sup>-1</sup>, 280-320 °C, 5,0 bar). Tests n°4,6,7 : influence de la pression totale (4 000 h<sup>-1</sup>, 310 °C, 5,0-15 bar). Tests n°8,4,9,10 : influence du GHSV (3 000-8 000 h<sup>-1</sup>, 310°C, 5,0 bar).

### V.3.2.2 Méthanation post co-électrolyse

A la suite des tests catalytiques précédents, les tests catalytiques en méthanation post co-électrolyse sont effectués avec le mélange de réactifs  $H_2/CO/CO_2/CH_4/H_2O$  (70/12/8/5/5).

Les conditions des tests catalytiques sont décrites dans le Tableau V.8. A nouveau, trois paramètres sont variés de façon successive afin d'augmenter la quantité de chaleur produite et étudier l'évacuation de cette dernière le long du lit catalytique : la pression de 5 à 10 bar, le GHSV de 1050 à 2100  $h^{-1}$  et la température de 310 à 320 °C. Un point « retour » en fin de réaction, dans les conditions du test n°1 (méthanation  $H_2/CO_2$ ), permet d'évaluer la désactivation du catalyseur.

N° du test	Condition de test variée	Débit total (NI/min)	GHSV ( $h^{-1}$ )	Pression (bar)	Température (°C)
<b>11</b>	Pression, GHSV, Pression	1,5 : post co	1 050	5,0	310
<b>12</b>		1,5 : post co	1 050	10	310
<b>13</b>		3,0 : post co	2 100	10	310
<b>14</b>	Température	3,0 : post co	2 100	5,0	310
<b>15</b>		3,0 : post co	2100	5,0	320
<b>1</b>		5,0 : $CO_2/H_2$	5000	5,0	280

Tableau V.8 : Conditions expérimentales des essais catalytiques en méthanation post co-électrolyse dans le réacteur-échangeur semi-pilote.

Les résultats des différents tests catalytiques sont présentés dans le Figure V.12. L'augmentation de la pression de 5,0 à 10 bar (tests n°11 et 12) entraîne une augmentation de la conversion de  $CO_2$  de 88% à 92%. L'augmentation de la pression provoque une légère augmentation de la chaleur générée localement ( $\Delta T_{max}$ ). Cependant, le transfert de chaleur au niveau des parois permet de réguler la température en sortie de réacteur par rapport à la valeur en entrée. L'augmentation du flux de chaleur est moins marquée à partir du test n°13 car la conversion de  $CO_x$  diminue avec le temps sous une même condition, indiquant que le catalyseur est sujet à la désactivation. Le point retour en fin de manipulation (test n°1, 280 °C, 5,0 bar, 5,0 NI/min) affiche une conversion de 10% alors qu'elle était de 21 % initialement Figure V.11). Alors que le GHSV est moins élevé en conditions de méthanation post co-électrolyse qu'en condition de méthanation de  $CO_2/H_2$  où la conversion de  $CO_x$  est plus élevée (Figure V.11), il semble que la présence de CO entraîne soit une cinétique plus lente soit une désactivation du catalyseur montrant qu'il n'est pas toujours évident de travailler sous ces conditions. Les résultats catalytiques obtenus à partir du test n°13 sont donc difficilement exploitables.

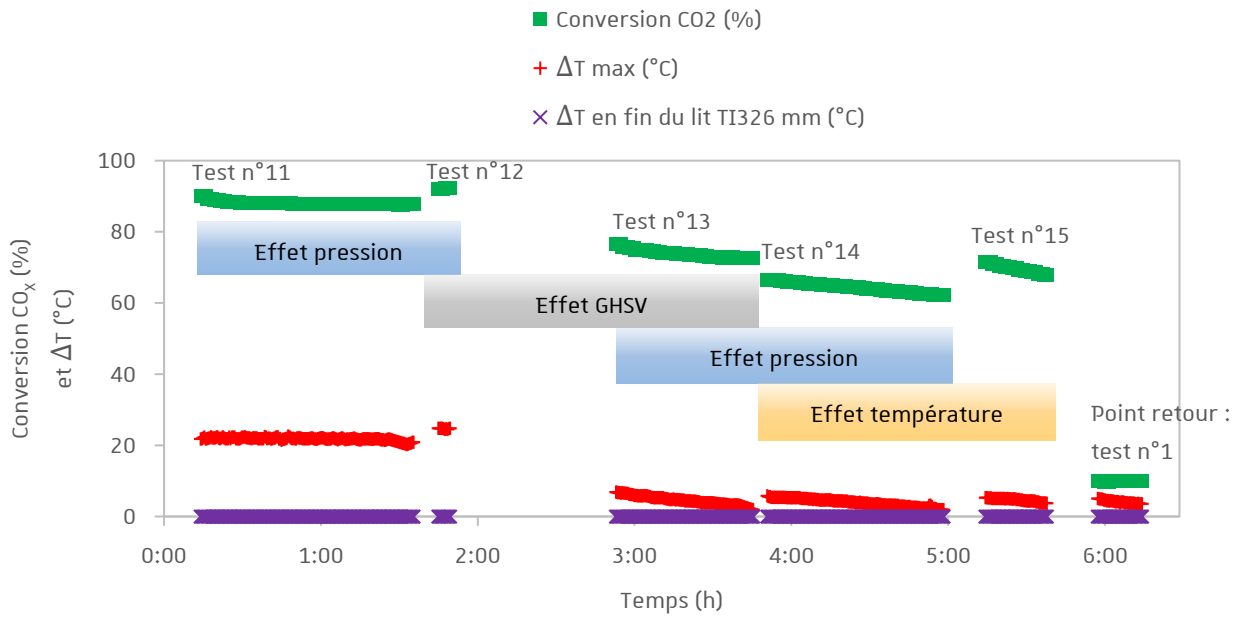


Figure V.12 : Conversion de CO<sub>x</sub> en fonction de la chronologie des tests catalytiques réalisés en conditions de mélange post co-électrolyse. Tests n°11-12 : influence de la pression totale (1 050 h<sup>-1</sup>, 310 °C, 5-10 bar). Test n°13 : influence du GHSV (2 100 h<sup>-1</sup>, 310°C, 10 bar). Tests n°14-15 : influence de la température (2 100 h<sup>-1</sup>, 310-320 °C, 5 bar). Test n°4 : point retour en conditions de méthanation de CO<sub>2</sub> (5 000 h<sup>-1</sup>, 280 °C, 5 bar).

### Résumé de la section V.3 : Catalyse sur monolithe

Finalement, les conversions maximales de CO<sub>2</sub> (85%) et de CO<sub>x</sub> (92%) observées sont obtenues respectivement dans les conditions suivantes :

- en méthanation de CO<sub>2</sub> : 15 bar, 4.000 h<sup>-1</sup>, 310 °C et  $\Delta T_{\max} = 111$  °C
- en méthanation post co-électrolyse : 10 bar, 2.100 h<sup>-1</sup> et 310 °C et  $\Delta T_{\max} = 25$  °C

Les différences de température ( $\Delta T_{\max}$ ) sont bien inférieures aux températures obtenues en sortie des réacteurs industriels pour des conditions de fonctionnement semblables, tels que les réacteurs à lit fixe des procédés suivants :

- Lurgi (18 bar, 300 °C, 4.000 h<sup>-1</sup>), 70% de recycle :  $\Delta T=150$  °C (1<sup>er</sup> réacteur)
- TREMP (27 bars, 290 °C, GHSV non donné), 50% de recycle :  $\Delta T=310$  °C (1<sup>er</sup> réacteur)

Sachant que le procédé TREMP sans recycle entraînerait une augmentation de la température en sortie à 900 °C,<sup>29</sup> soit  $\Delta T=610$  °C, il semble donc que l'utilisation d'un réacteur échangeur permette de diminuer efficacement les augmentations de température.

Il est cependant important de noter que les valeurs des points chauds mesurés ici peuvent être sous-estimées car un point chaud plus élevé est susceptible d'être présent entre deux thermocouples et ce dernier n'est alors pas mesuré.

## V.4 Conclusions

Dans un premier temps, l'étude sur la flexibilité du catalyseur optimisé Ni/CZP-CP(NH<sub>4</sub>,T), lors de périodes d'arrêt et de redémarrage de la réaction en conditions post co-électrolyse, a permis de mettre en avant sa résistance à l'intermittence de la disponibilité en électricité EnR. Ce résultat est marquant car le catalyseur est actif dans ces conditions de fonctionnement à basse température (250 °C) et sous une rampe de température et des GHSV élevés.

Un test en isotherme à basse température et à fort GHSV, en conditions de méthanation post co-électrolyse, a montré que le catalyseur est faiblement affecté par la désactivation à hauteur d'une diminution linéaire du rendement en CH<sub>4</sub> de 0,4 point par jour. Il a été calculé que la proportion de CO<sub>x</sub> convertie en carbone solide (<1.10<sup>-4</sup>%) est largement négligeable par rapport à la proportion convertie en méthane (43,6%). Toutefois, dans les conditions de réaction mises en jeu, la diminution de la surface de nickel, responsable de la baisse d'activité du catalyseur au cours du temps, est principalement causée par le frittage des particules métalliques et dans une moindre mesure par le dépôt de carbone.

Dans un deuxième temps, des mousses catalytiques en aluminium ont été préparées par enduction du support CZP, synthétisé par voie pseudo sol-gel, puis par imprégnation de la phase métallique de nickel. L'enduction et l'imprégnation des mousses sont régulières avec une augmentation de la masse déposée quasi linéaire.

Pour finir, des tests catalytiques à grande échelle dans un réacteur-échangeur (85 cm<sup>3</sup> contre ≈ 0,05 cm<sup>3</sup> pour les tests en poudre au laboratoire) ont été réalisés en collaboration avec le CEA-Liten. Une différence de température maximale ( $\Delta T_{\max}$ ) de 111 °C a été mesurée en méthanation de CO<sub>2</sub> pour une conversion de 85% (15 bars, 4.000 h<sup>-1</sup>, 310 °C). Une différence de température maximale ( $\Delta T_{\max}$ ) de 25 °C a été mesurée en méthanation post co-électrolyse pour une conversion de 92% (10 bars, 2.100 h<sup>-1</sup> et 310 °C). Ces écarts de température sont négligeables en comparaison des augmentations de température pouvant atteindre jusqu'à 610 °C pour des lits fixes en poudre. Il a également été montré que le transfert de chaleur au niveau des parois du réacteur-échangeur permet de réguler la température en sortie de réacteur qui est alors égale à la température en entrée. Un réacteur-échangeur permet ainsi d'optimiser la conversion et de limiter le vieillissement du catalyseur.

## Références

29. Jensen J.H., Poulsen J.M., Andersen N.U. From coal to clean energy. *Substitute Natural Gas*. 2010, 310 (Nitrogen + Syngas).
38. Frey M. Thèse : Développement et optimisation de réacteurs structurés à base de mousses cellulaires pour l'intensification de la valorisation de CO<sub>2</sub> en méthane. Université de Strasbourg, 2016.
216. Frey M., Bengaouer A., Geffraye G., Edouard D., Roger A.C. Aluminum open cell foams as efficient supports for carbon dioxide methanation catalysts: Pilot-scale reaction results. *Energy Technology*. 2017, <http://dx.doi.org/10.1002/ente.201700188>.
217. Avila P., Montes M., Miró E.E. Monolithic reactors for environmental applications: A review on preparation technologies. *Chemical Engineering Journal*. 2005, 109(1), 11-36.
218. Nijhuis T.A., Beers A.E.W., Vergunst T., Hoek I., Kapteijn F., Moulijn J.A. Preparation of monolithic catalysts. *Catalysis Reviews*. 2001, 43(4), 345-80.
219. Bianchi E., Heidig T., Visconti C.G., Groppi G., Freund H., Tronconi E. An appraisal of the heat transfer properties of metallic open-cell foams for strongly exo-/endo-thermic catalytic processes in tubular reactors. *Chemical Engineering Journal*. 2012, 198-199, 512-528.



# CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES





## Conclusion générale et perspectives

Les objectifs de cette thèse étaient le développement d'un catalyseur de méthanation innovant (actif à basse température avec un rendement élevé en méthane) dans des conditions « post co-électrolyse », le développement d'une loi cinétique pour ce dernier et la démonstration de son adaptabilité à la variation temporelle de puissance électrique. Ces objectifs reposent sur ceux fixés dans le projet CHOCHCO de l'ANR, sur la thématique de Power-to-Methane.

Le support catalytique synthétisé dans ce travail de thèse est l'oxyde ternaire  $\text{Ce}_{0,33}\text{Zr}_{0,63}\text{Pr}_{0,04}\text{O}_{1,99}$ . Le catalyseur est préparé par imprégnation du support de 10% en masse de  $\text{Ni}^0$ . Différentes méthodes de préparation ont été étudiées et optimisées afin d'obtenir un catalyseur de co-méthanation le plus performant (Chapitre III).

Dans un premier temps, les méthodes pseudo sol-gel, coprécipitation et combustion colloïdale ont été comparées. Les méthodes pseudo sol-gel et combustion colloïdale, contrairement à la méthode coprécipitation, permettent d'obtenir des oxydes mixtes. Ceci démontre bien le caractère mieux contrôlé des deux modes de synthèse à l'échelle du laboratoire. Les meilleures propriétés texturales sont obtenues avec la méthode combustion colloïdale, de pair avec la surface métallique la plus élevée. En ce qui concerne les matériaux synthétisés par méthode pseudo-sol-gel et coprécipitation, aucune différence notable au niveau de leurs caractérisations n'est observée. Les matériaux obtenus par coprécipitation et par combustion colloïdale ont montré les meilleures performances catalytiques. Au vu du caractère très exothermique de la synthèse par combustion colloïdale, il a été conclu que ce type de synthèse ne permettait pas de satisfaire une production de catalyseur à l'échelle industrielle. La suite du travail porte donc sur l'optimisation de la méthode coprécipitation. Le matériau synthétisé par coprécipitation, appelé catalyseur de référence, a été utilisé pour réaliser l'étude cinétique initiale.

Une première voie d'amélioration de la synthèse coprécipitation a donc porté sur la nature de l'agent précipitant. Le sel de carbonates de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a été utilisé dans le premier travail de thèse et peut être remplacé par le sel de carbonates d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ . Le sel d'ammonium présente l'avantage d'être dégradable thermiquement, ce qui facilite la procédure de lavage du précipité précurseur de l'oxyde. Il a été vu que l'utilisation de l'agent précipitant  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , par rapport à  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , permet l'obtention d'un matériau aux propriétés texturales plus intéressantes, facilitant la dispersion du nickel pour ce matériau. Il a été montré que la présence de résidus de sodium en surface engendre une augmentation de la quantité de sites de forte basicité au détriment de ceux de plus faible basicité causant une forte baisse de l'activité catalytique. La réaction de Boudouard semble également être favorisée en présence de sodium, causant la désactivation du catalyseur. La synthèse de l'oxyde CZP à partir du sel  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , quelle que soit l'intensité du lavage du précurseur, permet la formation d'un support possédant majoritairement des sites de basicité intermédiaire et des sites d'interaction

modérée avec l'hydrogène à basse température. Ces caractéristiques rendent ce matériau imprégné plus actif à 300 °C en conditions post co-électrolyse par rapports aux autres catalyseurs testés précédemment.

Une deuxième voie d'amélioration de la synthèse coprécipitation a porté sur l'utilisation d'un tensioactif, dans le but d'augmenter la surface spécifique du matériau. La voie de synthèse coprécipitation assistée par le tensioactif CTAB, incluant  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  comme agent précipitant, permet d'améliorer les caractéristiques texturales par rapport à une synthèse coprécipitation classique. Dans ce cas la dispersion de Ni est légèrement plus importante. Le catalyseur supporté synthétisé par voie assistée par tensioactif montre un fort rendement en méthane en conditions post co-électrolyse à 250 ° alors que son homologue sans tensioactif n'est pas actif à cette température. Cette optimisation de la synthèse, par l'utilisation combinée du sel précipitant  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  et du tensioactif CTAB, mène à un catalyseur performant, également appelé catalyseur optimisé. La loi cinétique initiale a pu être étendue aux basses températures sur le catalyseur optimisé.

Une dernière partie, a mis en évidence que le dopage de l'oxyde binaire  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  par  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ , favorable à l'augmentation de la mobilité en oxygène, ne permet pas d'augmenter l'activité catalytique du matériau. Deux matériaux de composition nominale de support CZP égale mais de structure cristalline différente ont été comparés : un matériau possédant la structure d'un oxyde mixte de support et un autre possédant un mélange d'oxyde. Il a été montré que la présence de l'oxyde mixte permet l'amélioration de l'interaction métal-support. Ce phénomène a également été observé au niveau des autres méthodes de préparation (pseudo sol-gel et combustion colloïdale) donnant naissance à des oxydes mixtes. Un autre résultat marquant a montré que la concentration de lacunes d'oxygène, favorable à l'augmentation de la mobilité en oxygène, est beaucoup plus élevée dans le cas d'un oxyde ternaire. Etant donné que l'activité catalytique du matériau présentant un mélange d'oxyde est similaire à celle de l'oxyde mixte ternaire, il est conclu que la mobilité d'oxygène du mélange d'oxydes est déjà suffisamment importante pour ne pas être limitante dans les mécanismes de méthanation.

Une étude cinétique complète, en conditions de mélange post co-électrolyse, a dans un premier temps été réalisée sur le catalyseur de référence (Chapitre IV). La détermination expérimentale des vitesses de réaction en fonction des pressions partielles des réactifs et des produits a permis de tester, par linéarisation, les modèles trouvés dans la littérature. Dans le cas de la méthanation de  $\text{CO}_2$ , une équation de vitesse a été établie à partir de l'étude mécanistique réalisée par Ussa Aldana *et al.*<sup>56</sup> sur le même type de catalyseur. Les modèles ont ensuite été adaptés en fonction des résultats obtenus. Les paramètres cinétiques (énergies d'activation, chaleurs d'adsorption et facteurs pré-exponentiels) présents dans les lois cinétiques de méthanation de  $\text{CO}_2$ , de CO et de réaction inverse du gaz à l'eau, ont été calculés puis ajustés à travers l'élaboration de courbes de parité. La loi cinétique initiale a ensuite été étendue aux basses températures sur le catalyseur optimisé, en supposant des types de sites d'adsorption identiques à ceux du catalyseur de référence

et donc des écritures des lois de vitesse identiques. Seules les énergies d'activation et les facteurs pré-exponentiels ont été réajustés afin de mieux décrire les résultats expérimentaux sur le catalyseur optimisé. Il apparaît dans la loi cinétique étendue sur le catalyseur optimisé que l'énergie d'activation pour la méthanation de  $\text{CO}_2$  diminue de manière importante par rapport à celle obtenue sur le catalyseur de référence. Ce résultat est cohérent car le catalyseur optimisé ne possède pas de sites de très forte basicité, au contraire du catalyseur de référence.

L'étude sur la flexibilité du catalyseur optimisé, lors de périodes d'arrêt et de redémarrage de la réaction en conditions post co-électrolyse, a permis de mettre en avant sa résistance à l'intermittence de la disponibilité en électricité renouvelable (Chapitre V). Lors d'un test catalytique isotherme à basse température, il a été montré que la baisse d'activité est principalement due au frittage des particules métalliques et dans une faible mesure au dépôt de carbone.

Un dernier travail s'est intéressé à l'enduction d'un catalyseur Ni/CZP, préparé par voie sol-gel, sur des mousses d'aluminium, afin de réaliser des tests catalytiques dans un réacteur échangeur semi-pilote ( $85 \text{ cm}^3$  contre  $\approx 0,05 \text{ cm}^3$  pour les tests en poudre au laboratoire). En méthanation de  $\text{CO}_2$  ainsi qu'en méthanation du mélange post co-électrolyse, des points chauds, causés par les réactions exothermiques mises en jeu, sont mesurés dans le lit catalytique. Ces écarts de températures locales par rapport à la température à l'entrée du réacteur ( $\Delta T = 25\text{-}111 \text{ }^\circ\text{C}$ ) sont très faibles en comparaison des augmentations de température pouvant atteindre jusqu'à  $610 \text{ }^\circ\text{C}$  pour des lits fixes en poudre dans des conditions similaires. De plus, les échanges de chaleur au niveau des parois du réacteur-échangeur permettent de réguler la température en sortie de réacteur qui est alors égale à la température à l'entrée.

Finalement, le catalyseur performant développé dans ce travail permet de répondre aux objectifs d'activité à basse température et de flexibilité d'une chaîne Power-to-Methane. Dans l'ensemble du projet CHOCHCO, les résultats sont très prometteurs, que ce soit pour la co-électrolyse  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$  à haute température, pour le réacteur-échangeur de méthanation catalytique fonctionnant à basse température, et pour l'unité de valorisation/séchage du méthane pour atteindre les spécifications d'injection de gaz naturel.

En perspective, il est possible d'imaginer une chaîne Power-to-Methane par la production de biométhane obtenu par la méthanation de  $\text{CO}_2$  « bio » provenant d'une unité de méthanisation de matières organiques. Le biogaz brut est composé essentiellement d'environ  $50\text{-}60\%_{\text{vol}}$  de  $\text{CH}_4$  et de  $40\text{-}50\%_{\text{vol}}$  de  $\text{CO}_2$  mais contient également une faible part d'eau et des traces de  $\text{H}_2\text{S}$ .<sup>10,220</sup> Une étape d'épuration par décarbonation, déshydratation, et désulfuration est alors nécessaire pour obtenir un biométhane de qualité similaire à celle du gaz naturel (98 % de méthane) et son injection dans le

---

<sup>220</sup> AILE (Association d'Initiative Locale pour l'Energie et l'Environnement) et RAEE (RHONALPENERGIE Environnement). Produire du Biométhane. Novembre 2012.

réseau.<sup>221</sup> En 2016, 37 sites injectent du biométhane dans le réseau exploité par GRDF. Cela représente une production de 502 GWh par an, soit l'énergie nécessaire pour chauffer près de 41 800 foyers.<sup>222</sup> L'Ademe avance que 30 TWh de biométhane pourraient être injectés dans le réseau par 1 400 installations à l'horizon 2030.<sup>223</sup> Cela représenterait l'énergie nécessaire pour chauffer 2 500 000 foyers.<sup>222</sup> La filière biogaz contribue pleinement aux objectifs de la loi relative à la transition énergétique pour la croissance verte.<sup>224</sup> Le CO<sub>2</sub> issu de la purification du biogaz est donc une ressource de plus en plus disponible et sa conversion en méthane permettrait de « doubler »<sup>10</sup> la production tout en contribuant à décarboner le système énergétique. Afin de réduire l'impact économique et environnemental de cette filière, il serait intéressant d'alimenter directement le réacteur de méthanation par le biogaz brut (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O) qui convertirait le CO<sub>2</sub> résiduel en CH<sub>4</sub> en le faisant réagir avec l'H<sub>2</sub>. Il serait ainsi possible d'éviter le recours à un système d'épuration du biogaz qui est coûteux et plus ou moins énergivore en fonction de la technologie utilisée. L'enjeu est également le développement d'un catalyseur de méthanation de CO<sub>2</sub> actif en présence d'impuretés présentes dans le biogaz brut telle que le sulfure d'hydrogène.

## Références

220. AILE (Association d'Initiative Locale pour l'Energie et l'Environnement) et RAEE (RHONALP ENERGIE Environnement). Produire du Biométhane. Novembre 2012. Consultée le 19 novembre 2017 sur <https://www.aile.asso.fr/wp-content/uploads/2011/07/Brochure-technique-PRODUIRE-du-BIOMETHANE.pdf>.
221. GRDF. Le cycle vertueux du biométhane. Consulté le 19 novembre 2017 sur <https://www.grdf.fr/dossiers/biomethane-biogaz/biomethane-principe-methanisation>.
222. GRDF. Injections de biométhane : la révolution du gaz vert est en marche ! Consulté le 19 novembre 2017 sur <https://www.grdf.fr/dossiers/biomethane-biogaz/unites-injection-gaz-vert-biomethane-reseau>.
223. Etude ADEME d'octobre 2014. Green Gas Grids, une vision pour le biométhane en France pour 2030. Consultée le 19 novembre 2017 sur <http://www.ademe.fr/green-gas-grids-vision-biomethane-france-2030>.
224. Ordonnance pour le développement du biogaz du 7 avril 2016 relative à « La transition énergétique pour la croissance verte ». Consultée le 19 novembre 2017 sur [http://www2.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/2016-04-07\\_-\\_Ordonnance\\_developpement\\_du\\_biogaz.pdf](http://www2.developpement-durable.gouv.fr/IMG/pdf/2016-04-07_-_Ordonnance_developpement_du_biogaz.pdf).

---

<sup>221</sup> GRDF. Le cycle vertueux du biométhane.

<sup>222</sup> GRDF. Injections de biométhane : la révolution du gaz vert est en marche !

<sup>223</sup> Etude ADEME d'octobre 2014. Green Gas Grids, une vision pour le biométhane en France pour 2030.

<sup>224</sup> Ordonnance pour le développement du biogaz du 7 avril 2016 relative à « La transition énergétique pour la croissance verte ».



# ANNEXES



## Annexe 1 : Répétabilité de l'imprégnation

*Principe.* Lorsque l'imprégnation d'un type support est répétable alors le type de dépôt de nickel obtenu peut être corrélé à la structure du support. Il est alors possible de comparer l'impact des différents supports sur l'activité catalytique. Cette annexe a pour but de comparer les résultats des caractérisations et des tests catalytiques réalisés sur quatre matériaux imprégnés à partir d'un même support afin démontrer que la technique d'imprégnation réalisée dans ce travail de thèse est répétable.

*Procédure.* Un support  $Ce_{0,33}Zr_{0,63}Pr_{0,04}O_{1,99}$  est synthétisé par coprécipitation (sel précipitant  $(NH_4)_2CO_3$ , tensioactif CTAB ; lot appelé CZP-CP( $NH_4$ -T) dans la partie III.3.2). Après calcination, le support est tamisé (125-200  $\mu m$ ) puis séparé en quatre lots. Chaque lot de support est imprégné avec 10% en masse de  $Ni^0$  suivant la procédure décrite dans la partie II.4. Le Tableau A1.1 résume les codes attribués au support commun et aux quatre catalyseurs obtenus suite à l'imprégnation.

Code du support commun	Code des catalyseurs			
Support	Imprégnation 1	Imprégnation 2	Imprégnation 3	Imprégnation 4

Tableau A1.1 : Nomenclature du support commun et des catalyseurs 1-4.

### Physiorption d'azote et densité apparente

Les isothermes adsorption-désorption de  $N_2$  et la distribution de la taille des pores des matériaux sont représentés sur la Figure A1.1. Des profils similaires sont obtenus pour les matériaux imprégnés. Le Tableau A1.2 résume les caractéristiques texturales des matériaux et les mesures de densité apparente des catalyseurs. Les caractéristiques sont similaires pour les imprégnations 1 à 4.

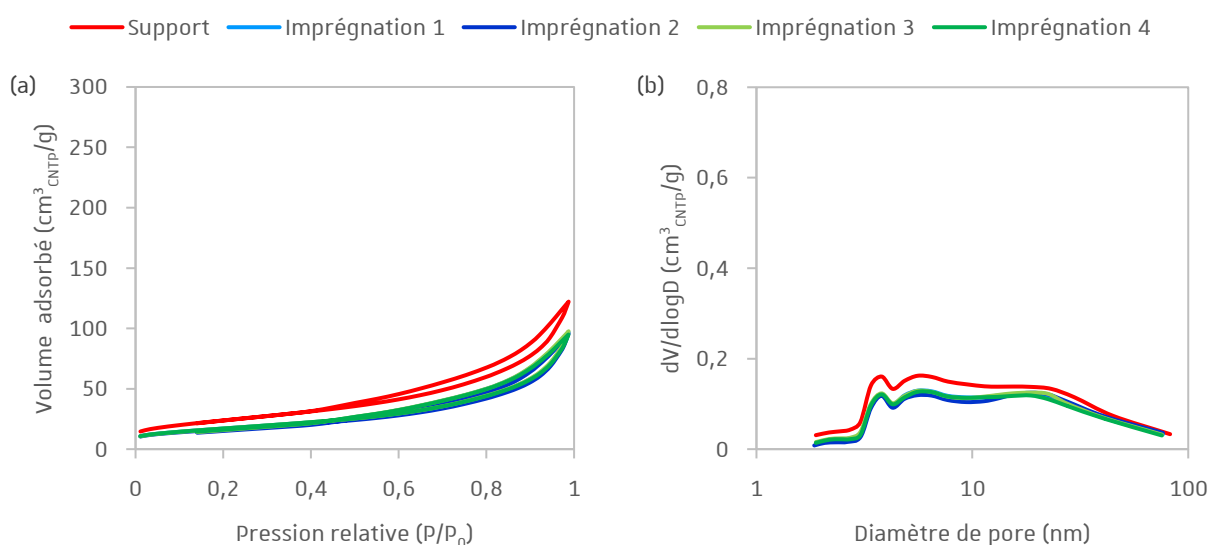


Figure A1.1 : (a) isotherme de physiorption d'azote et (b) distribution de la taille des pores, du support commun et des imprégnations 1-4.



	Support	Imprégnation 1	Imprégnation 2	Imprégnation 3	Imprégnation 4
$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	84	62	59	62	62
$V_{pores}$ ( $cm^3/g$ )	0,18	0,15	0,15	0,16	0,15
$D_{pores}$ (nm)	8	9	10	9	9
Densité apparente	1,1	1,31	1,32	1,31	1,31

Tableau A1.2 : Propriétés texturales du support commun et des catalyseurs 1-4 ; densité apparente des catalyseurs.

### Diffraction des rayons X

La Figure A1.2 présente les résultats de diffraction des rayons X sur poudre pour l'échantillon de support et les échantillons de catalyseurs. Le Tableau A1.3 liste les paramètres de maille pseudo-cubiques des différentes phases cristallines ainsi que le diamètre moyen des domaines cristallins correspondants. Les profils et les caractéristiques DRX des supports imprégnés sont similaires.

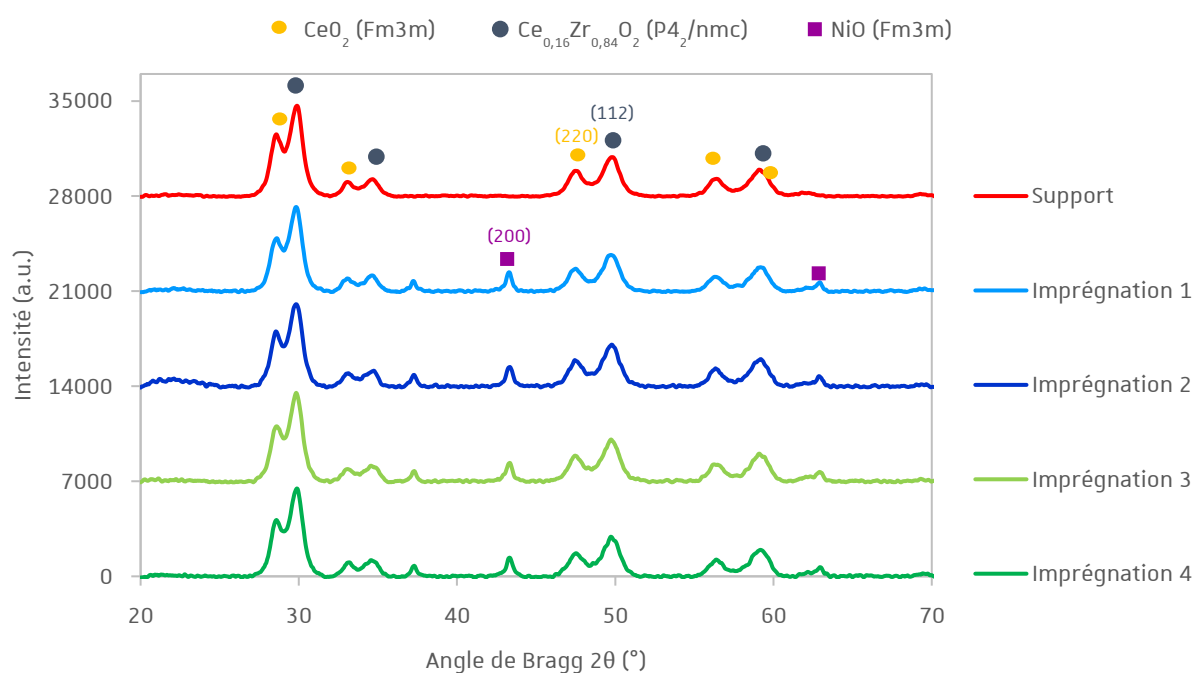


Figure A1.2 : Diffractogrammes RX du support commun et des catalyseurs 1-4.

	Support	Imprégnation 1	Imprégnation 2	Imprégnation 3	Imprégnation 4
$a_{CeO_2}$ (Å)	5,41	5,41	5,41	5,41	5,41
$a_{CeO_2-ZrO_2}$ (Å)	5,18	5,18	5,18	5,18	5,18
$D_{NiO}$ (nm)	/	20	17	18	19

Tableau A1.3. : Caractéristiques DRX du support commun et des catalyseurs 1-4.

### Réduction en température programmée

La Figure A1.3 présente les profils de consommation d'hydrogène obtenus au cours de la TPR- $H_2$  en fonction de la température pour le support commun et les matériaux imprégnés. Le Tableau A1.4 présente la consommation totale d'hydrogène des matériaux, ainsi que le pourcentage de réduction de la cérine correspondant. Le profil de réduction du support consiste en une zone large de réduction vers 570 °C. Les profils de réductions des catalyseurs 1-4 sont similaires avec deux maxima de réduction vers 370 et 440 °C. Les pourcentages de réduction des matériaux imprégnés correspondent à une réduction totale de la cérine.

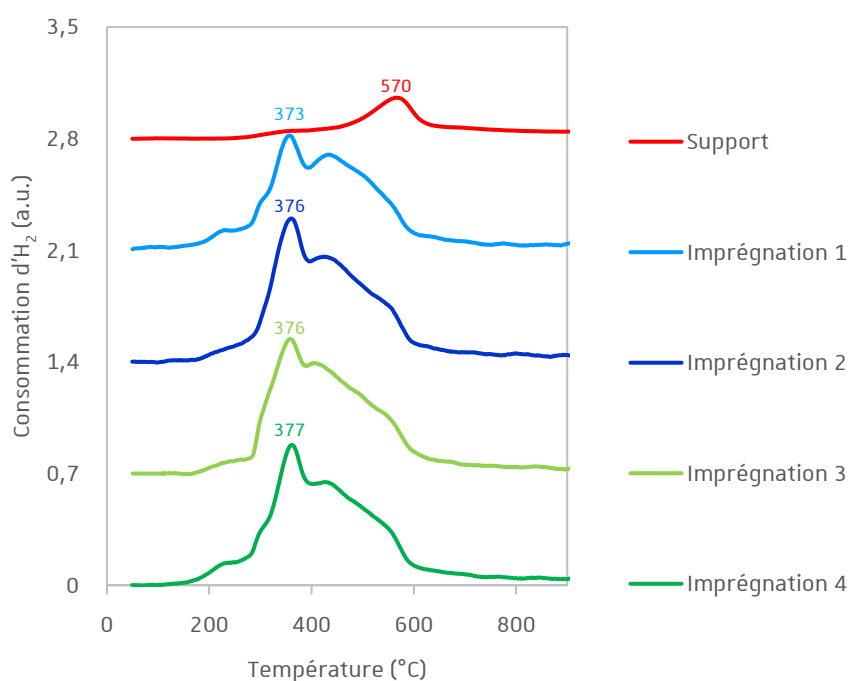


Figure A1.3 : Profils TPR du support commun et des catalyseurs 1-4.

	Support	Imprégnation 1	Imprégnation 2	Imprégnation 3	Imprégnation 4
<b>Consommation <math>H_2</math> (mmol/g)</b>	1,00	3,00	2,94	2,99	3,00
<b>Réduction <math>Ce^{4+}</math> (%)</b>	75	112	107	111	112

Tableau A1.4 : Consommation totale d'hydrogène et pourcentage de réduction de la cérine du support commun et des catalyseurs 1-4.

### Désorption d'H<sub>2</sub> en température programmée

Les profils de désorption d'hydrogène sont présentés dans la Figure A1.4 et les valeurs de surfaces métalliques et de dispersion sont présentés dans le Tableau A1.5. Les profils de désorptions des quatre matériaux imprégnés sont similaires. La désorption de l'hydrogène est observée dès les basses températures, est maximale vers 300 °C et continue jusqu'à environ 800 °C.

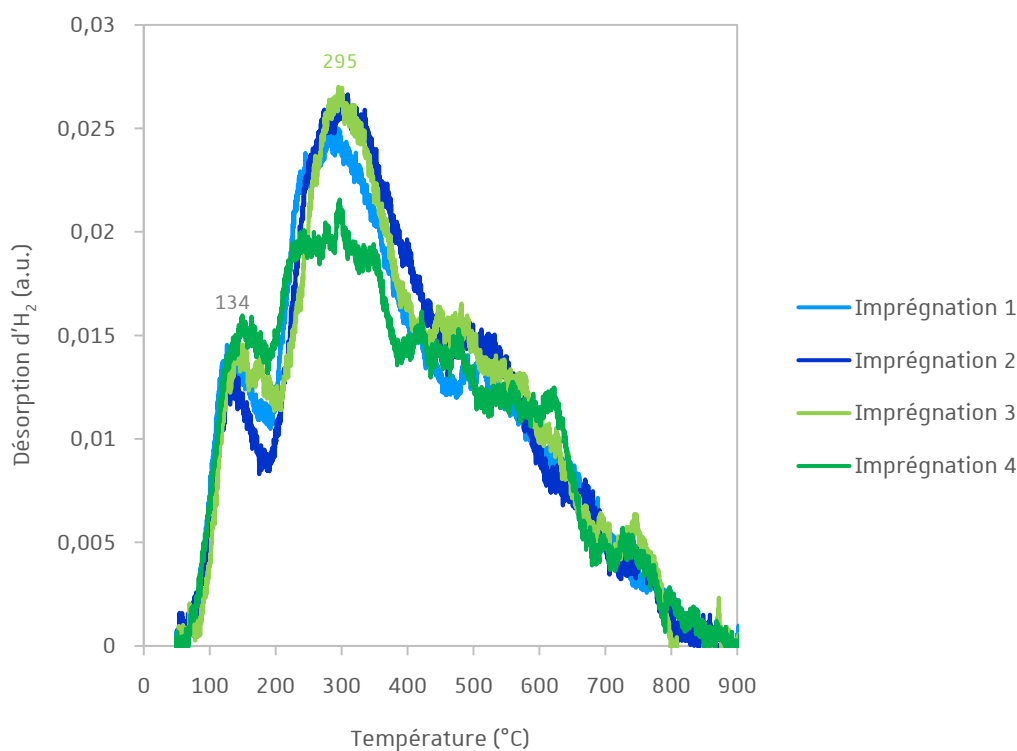


Figure A1.4 : Profils TPD-H<sub>2</sub> des catalyseurs 1-4.

	<b>Imprégnation 1</b>	<b>Imprégnation 2</b>	<b>Imprégnation 3</b>	<b>Imprégnation 4</b>
<b>H<sub>2</sub> désorbé (mmol/g<sub>cat</sub>)</b>	0,096	0,101	0,102	0,098
<b>S<sub>Ni<sup>0</sup></sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	7,5	7,9	8,0	7,7
<b>Dispersion Ni<sup>0</sup> (%)</b>	11	12	12	11
<b>D<sub>Ni<sup>0</sup></sub> (nm)</b>	9	9	8	9

Tableau A1.5 : Quantité totale d'hydrogène désorbé (TPD-H<sub>2</sub>), surface de Ni<sup>0</sup>, taille des particules de Ni<sup>0</sup> et dispersion de Ni<sup>0</sup> des catalyseurs 1-4.

### Tests catalytiques

Le Tableau A1.6 résume les masses de catalyseurs utilisées et la surface de nickel associée.

	Imprégnation 1	Imprégnation 2	Imprégnation 3	Imprégnation 4
<b>Densité apparente</b>	1,31	1,32	1,31	1,31
<b>Test catalytique : masse (mg)</b>	71	71	71	71
<b>Test catalytique : surface Ni<sup>0</sup> (m<sup>2</sup>)</b>	0,54	0,56	0,57	0,53

Tableau A1.6 : Densité apparente des catalyseurs 1-4 ; masse de catalyseur utilisée pour les tests catalytiques en co-méthanation CO/CO<sub>2</sub> (45 000 h<sup>-1</sup>) et en mélange post co-électrolyse (50 000 h<sup>-1</sup>) et surface de Ni<sup>0</sup> associée (calculée à partir de S<sub>Ni<sup>0</sup></sub>, TPD-H<sub>2</sub>).

La Figure A1.5 illustre la conversion de carbone en fonction du temps, dans différentes conditions de composition et de température. Les quatre catalyseurs présentent des activités similaires, proches de la limite thermodynamique.

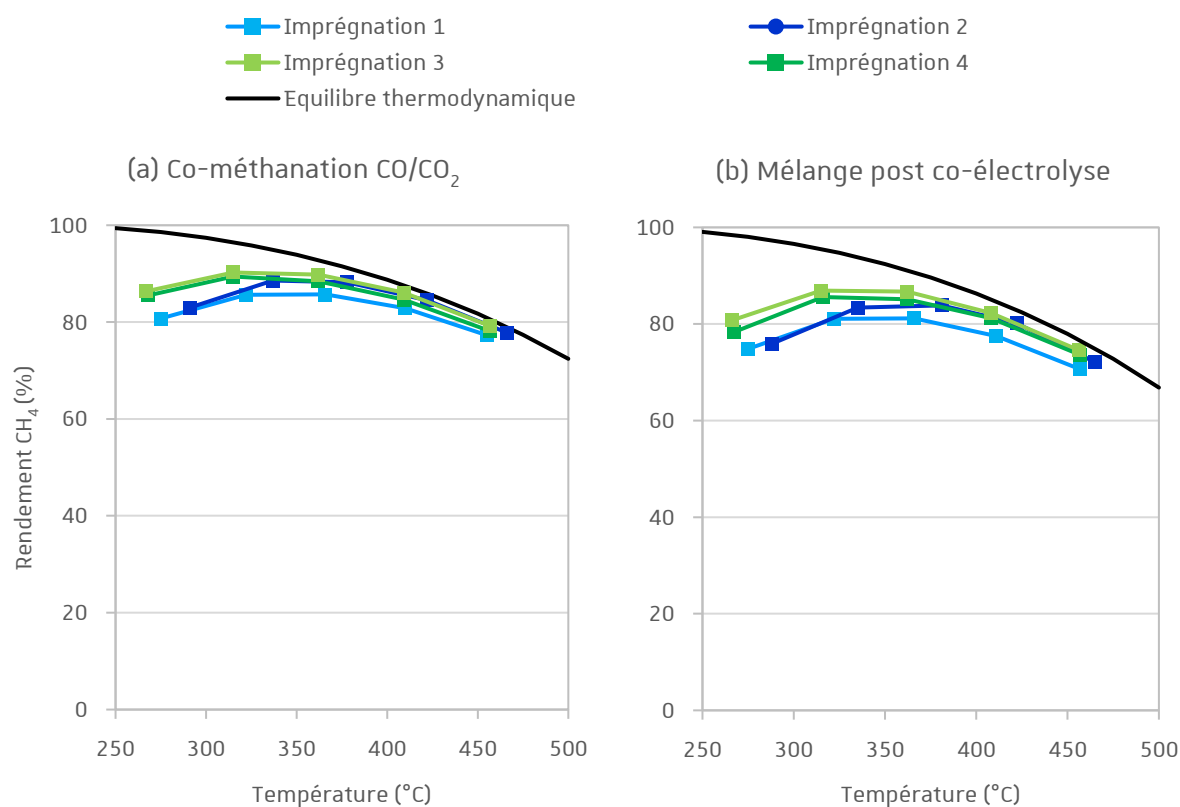


Figure A1.5 : Résultats catalytiques des catalyseurs 1-4, (a) en méthanation CO/CO<sub>2</sub> (45 000 h<sup>-1</sup>) et (b) en mélange réactionnel post co-électrolyse (50 000 h<sup>-1</sup>), à pression atmosphérique.

Finalement, les différentes caractérisations et les tests catalytiques ont montré des résultats similaires. Ce travail permet donc de conclure que la méthode d'imprégnation est répétable. Ainsi les résultats des caractérisations et des tests d'activité des différents catalyseurs dépendront alors des effets induits par le support et les effets d'imprégnation pourront être négligés.

## Annexe 2 : Réduction en température programmée des oxydes simples $\text{CeO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ et $\text{NiO}$ .

*Procédure.* Les oxydes  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  ont été préparés par coprécipitation en milieu carbonate d'ammonium  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  à partir des sels de nitrate de cérium(III)  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , d'oxy-nitrate de zirconium(IV)  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  et de nitrate de praséodyme(III)  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3$  respectivement, d'après la procédure décrite dans la partie II.4.1.2. Après lavage et séchage, le gâteau de précipité a été calciné sous air pendant 6 h à 500 °C à 2 °C/min. L'oxyde  $\text{NiO}$  a été préparé par calcination du sel de nitrate de nickel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sous air pendant 6 h à 500 °C à 2 °C/min.

### Réduction en température programmée

Les profils TPR des oxydes simples  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  et  $\text{NiO}$  sont présentés dans la Figure A2.1.

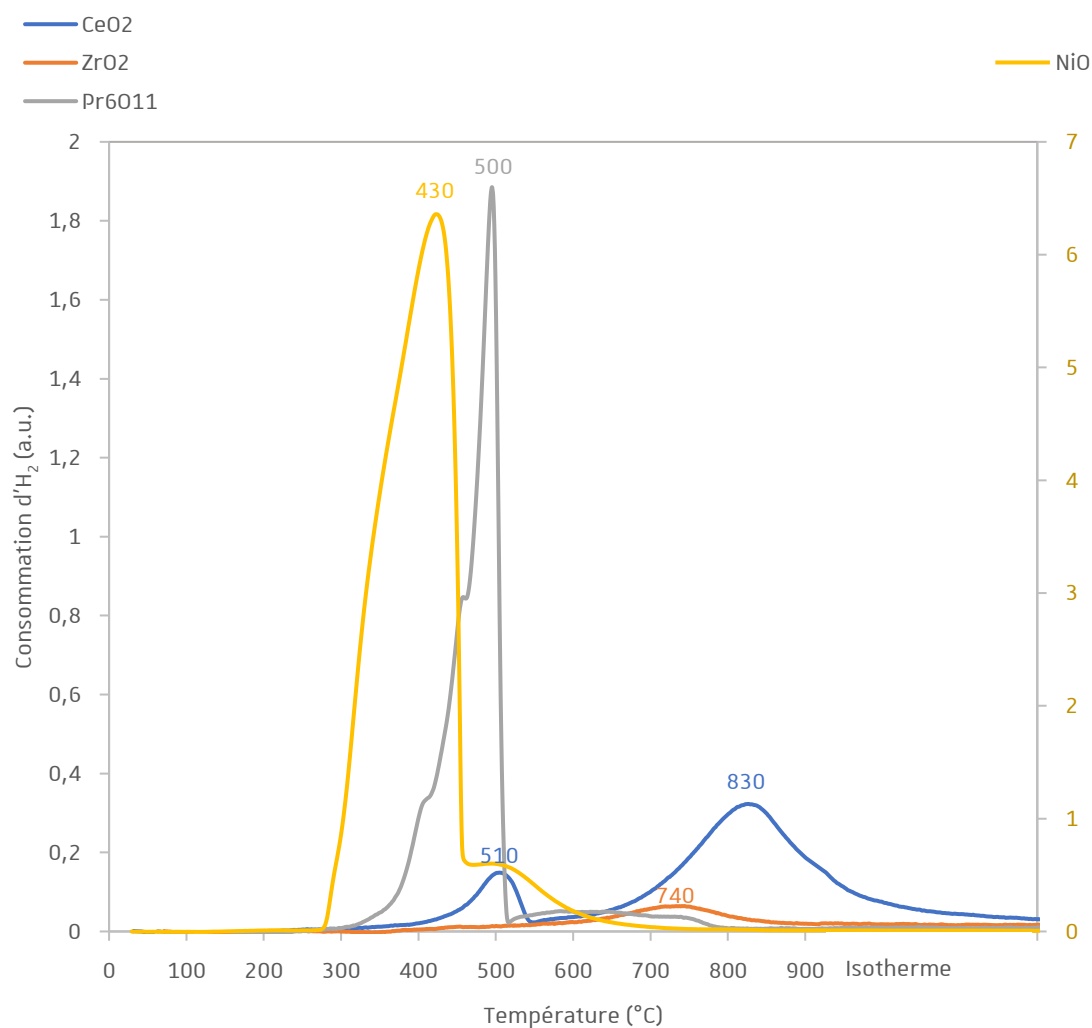


Figure A2.1 : Profils TPR des oxydes  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (abscisse à gauche) et  $\text{NiO}$  (abscisse à droite).









## ***Mise au point d'un catalyseur performant pour la chaîne de procédé Power-to-Methane et étude cinétique***

### **Résumé**

Le contexte environnemental (réchauffement climatique) et politique (augmentation du parc EnR) entraîne une mutation du paysage énergétique français. Le méthane de synthèse est présenté comme un vecteur énergétique permettant le stockage et le transport de l'électricité renouvelable en surproduction tout en recyclant le CO<sub>2</sub> (Power-to-Methane). Un des objectifs de la thèse est de développer un catalyseur actif en co-méthanation d'un mélange post co-électrolyse H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> (projet ANR CHOCHCO). Le catalyseur synthétisé est de type Ni/CZP. L'optimisation de la synthèse coprécipitation par l'utilisation combinée du sel précipitant (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et du tensioactif CTAB a mené à un catalyseur performant (absence de poison alcalin et augmentation de la surface spécifique) capable de produire du CH<sub>4</sub> à basse température (250 °C) avec un rendement élevé. Le catalyseur a montré une résistance satisfaisante à la désactivation par dépôt de carbone et par frittage, indispensable pour le fonctionnement intermittent du procédé. Un modèle cinétique, de type Langmuir-Hinshelwood, a pour la première fois été développé sur un catalyseur de type Ni/CZP.

Mots clés : catalyse hétérogène, méthanation de CO et de CO<sub>2</sub>, catalyseur au nickel, oxyde mixte CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>, coprécipitation, frittage, poison alcalin, dépôt de carbone, étude cinétique.

### **Abstract**

The environmental (global warming) and political (increase of the renewable electric farm) context leads to a mutation of the French energy landscape. Synthetic methane is presented as a energy carrier for storing and transporting renewable electricity in overproduction while recycling CO<sub>2</sub>, a process called Power-to-Methane. One of the objectives of the thesis is to develop an active catalyst for the co-methanation of a post-co-electrolysis mixture H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> (CHOCHCO ANR project). A Ni/CZP type catalyst was synthesized in this purpose. The optimization of the coprecipitation synthesis by the combination of the precipitating salt (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and the surfactant CTAB has led to a high performance catalyst (absence of alkaline poison and increase of the specific surface area) able to produce CH<sub>4</sub> at low temperature (250 °C) with a high yield. The catalyst showed a satisfactory resistance to carbon deposition and sintering deactivation, which is a key point for the intermittent operating conditions of the process. A kinetic model, of the Langmuir-Hinshelwood type, was developed for the first time on a Ni/CZP type catalyst.

Keywords: heterogeneous catalysis, methanation of CO and CO<sub>2</sub>, nickel catalyst, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub> mixed oxide, coprecipitation, sintering, alkaline poison, carbon deposition, kinetic study.