



HAL
open science

Etude catalytique et cinétique de la méthanation du CO en lit fixe et sous plasma micro-ondes

Bachar Alrafei

► **To cite this version:**

Bachar Alrafei. Etude catalytique et cinétique de la méthanation du CO en lit fixe et sous plasma micro-ondes. Génie des procédés. Normandie Université, 2019. Français. NNT : 2019NORMIR17 . tel-02924546

HAL Id: tel-02924546

<https://theses.hal.science/tel-02924546v1>

Submitted on 28 Aug 2020

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.



Normandie Université

THESE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité Génie des Procédés

Préparée au sein de l'Institut National des Sciences Appliquées de Rouen Normandie

Etude catalytique et cinétique de la méthanation du CO₂ en lit fixe et sous plasma micro-ondes

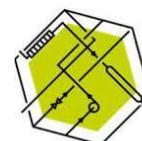
Présentée et soutenue par
Bachar ALRAFEI

Thèse soutenue publiquement le (28/10/2019)
devant le jury composé de

M. Richard GUILLET	Pr, Université Paul Sabatier, Toulouse	Rapporteur
M. Pascal FONGARLAND	Pr, Université Claude Bernard Lyon 1	Rapporteur
Mme Catherine BATIOT DUPEYRAT	Pr, Université de Poitiers	Examinatrice
Mme Marianne BALAT PICHELIN	DR CNRS, Université de Perpignan	Examinatrice
M. Federico AZZOLINA JURY	MCF, ENSICAEN	Examinateur
M. Pascal BOUBERT	MCF, Université Rouen Normandie	Examinateur
M. Alain LEDOUX	MCF HDR, INSA Rouen Normandie	Co-encadrant de thèse
Mme Isabelle POLAERT	MCF HDR, INSA Rouen Normandie	Directrice de thèse

Thèse dirigée par Isabelle POLAERT et co-encadrée par Alain LEDOUX, Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques-LSPC

INSA | INSTITUT NATIONAL
DES SCIENCES
APPLIQUÉES
ROUEN NORMANDIE



LSPC
Laboratoire
de sécurité
des procédés
chimiques

Remerciement

Cette thèse constitue une expérience importante dans ma vie. Sa réalisation a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma gratitude.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma reconnaissance à la directrice de ma thèse, Mme Isabelle POLAERT, et à mon co-encadrant Mr Alain LEDOUX pour leurs disponibilités, leurs compétences scientifiques et leurs conseils précieux. Je remercie également les professeurs du laboratoire LSPC pour la bonne humeur pendant ces trois années.

Je tiens de plus à remercier Mr Pascal FONGARLAND, directeur de laboratoire LGPC et Mr Richard Guilet, professeur à l'Université Paul Sabatier, Toulouse pour avoir accepté d'être rapporteurs et d'évaluer mes travaux. Mes remerciements s'adressent également à Mme Catherine BATIOU DUPEYRAT, Mme Marianne BALAT PICHELIN et M. Pascal BOUBERT pour avoir examiné mon travail.

Je tiens à remercier spécialement le directeur du laboratoire LSPC Monsieur Bechara TAOUK pour le soutien moral et intellectuel tout au long de cette thèse.

Sans oublier mes amis et collègues du laboratoire que je remercie pour leur soutien et pour tous les bons moments : Isabelle, Michael, Maxwell, Luis, Marie, Chetna, Lili, Jundong, Jose, Yahya, Elizabeth, Amine, Véronika et Yanjun.

Un grand merci à Brunot DARONAT pour son support technique, et à Maria PEREIRA pour son support administratif tout au long de ma thèse.

Je remercie infiniment toute ma famille, mon père, ma mère, mon frère et mes sœurs pour leur amour, leur soutien et leur encouragement.

Sarah, perle de ma vie, (docteur 3 jours avant moi :p), merci infiniment de ton amour, de si bien me comprendre et me supporter malgré le stress de ta thèse. Merci d'être toujours là pour moi, je te dois tout succès dans ma vie. Je suis très heureux de cette nouvelle vie pour nous.

Résumé

L'objet de cette thèse est la conception d'un procédé de méthanation du CO_2 , s'inscrivant dans le cadre du concept Power-to-Gas (PtG), pour pouvoir stocker l'excès d'électricité produite à partir des sources renouvelables. Pour ceci, des catalyseurs performants à base de Ni et de Co ont été développés et caractérisés par plusieurs techniques. L'effet de la teneur en nickel, de la température de calcination et de l'ajout du cobalt a été examiné. Les caractérisations effectuées ont montré que la teneur en nickel et la température de calcination affecte la nature des espèces métalliques présentes à la surface du catalyseur, ainsi que la réductibilité de ces espèces. Il a été constaté que l'addition du cobalt résulte en un effet opposé sur la réductibilité et sur la dispersion du métal. Plusieurs tests catalytiques dans différentes conditions ont été conduits avec les catalyseurs préparés pour estimer leur activité et sélectivité en méthane. Un test de stabilité sur 200 h a été conduit avec les catalyseurs les plus pertinents. Ensuite, un modèle cinétique tenant compte des phénomènes thermiques dans le lit catalytique a été proposé et les paramètres ont été estimés. Enfin, un procédé d'hydrogénation du CO_2 sous plasma micro-ondes a été développé et l'effet synergique entre plasma et catalyseur a été étudié. Cette thèse constitue une étude multidisciplinaire de la méthanation du CO_2 , démarrant avec le catalyseur, passant par le procédé et la modélisation, et finissant par la conception d'un procédé sous plasma micro-ondes.

Abstract

The aim of this thesis is the development of a CO₂ methanation process, within the power to gas framework, in order to be able to store the excess of electrical energy produced from renewable sources. For this purpose, high-performance Ni and Co catalysts have been developed and characterized by several techniques. The effect of nickel content, calcination temperature and cobalt addition was examined. The characterizations carried out have shown that nickel content and calcination temperature affect the nature of metal species present on the catalyst surface, as well as the reducibility of these species. A contrasting effect on reducibility and dispersion was found after cobalt addition. A 200 hours deactivation test was conducted with the most relevant catalysts. Then, a kinetic model taking into account thermal phenomena in the catalytic bed was processed. Finally, a process for CO₂ hydrogenation under microwave plasma has been developed and the synergistic effect between plasma and catalyst has been studied. This thesis is a multidisciplinary study of CO₂ methanation, starting with the catalyst, going through the process and modelling, and ending with the design of a plasma process.

Liste des Travaux

Article

Alrafei, B., Polaert, I., Ledoux, A., and Azzolina-Jury, F. (2019). Remarkably stable and efficient Ni and Ni-Co catalysts for CO₂ methanation. *Catalysis Today*. (Accepted 10 March 2019)
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.026>

Congrès

Alrafei B., Delgado J., Ledoux A., Quezada M., Delamare R., Polaert I., Couplage plasma micro-ondes - catalyseur pour la production d'hydrocarbures à partir du CO₂, SFGP2019, Nantes (France), 15-17 Octobre 2019, **Oral Communication**

Alrafei B., Delgado J., Ledoux A., Polaert I., Synergetic effect of microwave plasma and catalysts in CO₂ methanation, AMPERE 2019, 17th International conference on microwave and high Frequency heating, Valencia (Spain), 9-12 September 2019. **Oral Communication**

Alrafei B., Azzolina-Jury F., Ledoux A., Polaert I., Methanation of CO₂ using novel Ni and Ni-Co catalyst, GPE2018, 6th International Congress on Green Process Engineering Toulouse (France), 3-6 June 2018, **Oral Communication**

Alrafei B., Azzolina-Jury F., Ledoux A., Polaert I., Methanation of CO₂ using novel Ni and Ni-Co catalyst, ISCRE25, The 25th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, Florence (Italy), 20-23 May 2018, **Poster**

Table des matières

Table des matières	iv
Liste des Figures	viii
Liste des Tableaux	xi
Abréviations	xii
Nomenclature	xiii
Introduction	1
Chap. I Etat de l'art sur la méthanation du CO₂ : procédés, thermodynamique, catalyseurs, cinétique et méthanation sous plasma	7
1.1. Propriétés des composés purs et du mélange réactionnel.....	8
1.1.1. Viscosité.....	9
1.1.2. Capacité calorifique.....	9
1.1.3. Conductivité thermique.....	10
1.2. Thermodynamique des réactions.....	11
1.3. Catalyseurs utilisés dans la méthanation du CO ₂	18
1.3.1. Catalyseurs à base de nickel.....	19
1.3.2. Effet du support.....	20
1.3.3. Effet de la méthode de préparation.....	27
1.3.4. Catalyseurs à base de métaux nobles	28
1.3.5. Catalyseurs bimétalliques : effet de l'addition d'un 2 ^{ème} métal.....	30
1.3.6. Désactivation des catalyseurs	32
1.4. Cinétique et mécanisme de la réaction de méthanation	34
1.4.1. Mécanisme de la méthanation.....	34
1.4.2. Cinétique de la réaction	35
1.5. Réacteurs utilisés et procédés industriels de méthanation	38
1.5.1. Réacteurs.....	38
1.5.2. Procédés industriels	42
1.6. Procédés non conventionnels de méthanation : Procédés sous plasma	46
1.6.1. Différentes méthodes de génération des plasmas	48
1.6.1.1. Décharge lumineuse.....	49
1.6.1.2. Décharge DBD.....	49
1.6.1.3. Décharge micro-ondes	51
1.6.2. Valorisation du CO ₂ par la voie plasma.....	54
1.6.2.1. Dissociation du CO ₂ pur sous plasma	54

I.6.2.2.	Hydrogénation du CO ₂ sous plasma	61
I.7.	Conclusion	65
Chap. II	Préparation des catalyseurs et techniques de caractérisation	67
II.1	Choix des catalyseurs	68
II.2	Préparation des catalyseurs	69
II.3	Principes de mesure et protocoles expérimentaux de caractérisations	72
II.3.1	Diffraction des rayons X	72
II.3.2	Adsorption de N ₂	73
II.3.3	Granulométrie	74
II.3.4	Reduction en température programmée : H ₂ -TPR (<i>Temperature-programmed-reduction</i>)	75
II.3.5	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : FTIR <i>in-situ</i>	77
II.3.5.1	Adsorption de CO suivie par FTIR	78
II.3.5.2	Adsorption de la pyridine suivie par FTIR	79
Chap. III	Caractérisation des catalyseurs	81
III.1	Catalyseurs monométalliques à base de nickel	83
III.1.1.	Diffraction des rayons X	83
III.1.2.	Adsorption de N ₂	85
III.1.3.	Réduction en température programmée	86
III.1.4.	Adsorption CO suivie par FTIR <i>in-situ</i>	89
III.1.5.	Adsorption pyridine suivie par FTIR <i>in-situ</i>	95
III.2	Catalyseurs bimétallique Ni-Co/ γ -Al ₂ O ₃	99
III.3	Conclusion	105
Chap. IV	Méthanation du CO₂ à pression atmosphérique : Expériences et modélisation cinétique	107
IV.1	Montage expérimental de la méthanation	109
IV.2	Protocoles expérimentaux	112
IV.2.1	Remplissage du réacteur et réduction du catalyseur	113
IV.2.2	Procédure de tests catalytiques	113
IV.3	Performance des catalyseurs Ni/ γ -Al ₂ O ₃ et Ni-Co/ γ -Al ₂ O ₃	114
IV.3.1	Résultats préliminaires des tests catalytiques	115
IV.3.1.1	Produits de la réaction	115
IV.3.1.2	Comportement de la réaction en fonction de la température	115
IV.3.1.3	Hystérésis	117
IV.3.2	Etude de l'effet de la température de calcination	117
IV.3.3	Etude de l'effet de la teneur en nickel sur la production de méthane	119

IV.3.4	Etude de l'effet de l'addition du cobalt.....	123
IV.3.5	Comparaison de la stabilité des catalyseurs Ni et Ni-Co.....	127
IV.3.6	Comparaison des performances des catalyseurs avec ceux de la bibliographie	130
IV.3.6.1	Catalyseurs monométalliques Ni/ γ -Al ₂ O ₃	131
IV.3.6.2	Catalyseurs bimétalliques Ni-Co/ γ -Al ₂ O ₃	133
IV.3.7	Performance des extrudés en tests catalytiques	136
IV.4.	Développement d'un modèle cinétique.....	138
IV.4.1.	Etude préliminaire.....	139
IV.4.1.1.	Evaluation des limitations diffusionnelles.....	139
IV.4.1.2.	Effet de la pression partielle des réactifs	144
IV.4.2.	Modélisation cinétique.....	147
IV.4.2.1.	Hypothèses et méthodologie	147
IV.4.2.2.	Résultats de la modélisation cinétique	155
IV.5.	Conclusion	165
Chap. V	Hydrogénation du CO₂ sous plasma micro-ondes.....	167
V.1.	Micro-ondes, plasma et procédés chimiques : un couplage pluridisciplinaire	169
V.1.1	Micro-ondes	171
V.1.2	Plasma généré par voies micro-ondes	172
V.1.2.1.	Méthodes de diagnostic du plasma.....	174
V.1.2.2.	Plasma en phase gazeuse (CO ₂ , N ₂ , H ₂ , Ar).....	175
V.1.2.3.	Interaction plasma catalyseur	176
V.2.	Expériences d'hydrogénation du CO ₂ sous plasma micro-ondes.....	177
V.2.1	Montage expérimental.....	177
V.2.2	Protocoles expérimentaux	180
V.2.3	Analyse par spectroscopie à émission optique (OES)	181
V.2.4	Produits de l'hydrogénation du CO ₂ sous plasma micro-ondes.....	184
V.2.5	Réduction du CO ₂ sous plasma micro-ondes.....	186
V.2.5.1.	Effet de débit total et de la puissance incidente.....	186
V.2.5.2.	Effet de ratio H ₂ /CO ₂	192
V.2.5.3.	Effet de la dilution par N ₂	195
V.2.6	Réduction catalytique du CO ₂ sous plasma micro-ondes.....	199
V.3.	Conclusion	206
	Conclusions générales et perspectives.....	208
	Références bibliographiques	214
	Annexe 1. Propriétés des gaz	226

Annexe 2. Evaluation des limitations diffusionnelles	229
Annexe 3. Simulation de l'équilibre thermodynamique sur Aspen	230

Liste des Figures

Figure 1. Produits de l'hydrogénation du CO ₂ (Aresta et al., 2007)	3
Figure 2. Le principe de concept du Power-to-Gas	4
Figure I.1. Variation de la capacité thermique du CO ₂ et de H ₂ avec la température	10
Figure I.2. Constantes d'équilibres calculées pour les 8 réactions associées à la méthanation (Goa et al., 2012).....	13
Figure I.3. Energie de Gibbs en fonction de la température (Schaaf et al. 2014)	13
Figure I.4. Fraction Molaire des produits de la méthanation à l'équilibre (Goa et al., 2012)	14
Figure I.5. Effet de la température sur la conversion à l'équilibre de CO ₂ et de H ₂ , et sur la sélectivité en CH ₄ , à 1 bar (a) et à 25 bar (b) (Sahebdehfar et al., 2015)	15
Figure I.6. Evolution de la conversion du CO ₂ et de la sélectivité en CH ₄ à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à différentes pressions, H ₂ /CO ₂ =4	17
Figure I.7. Structures métalliques macroporeuse (Danaci et al., 2016)	23
Figure I.8. A gauche : Structure modèle du catalyseur de sorption ; A droite : Energie libre des réactifs et des produits de la réaction sur un catalyseur conventionnel (orange) et sur le catalyseur de sorption (bleue)(Borgschulte et al., 2013)	24
Figure I.9. Effet du soufre sur le catalyseur Ni/Al ₂ O ₃ (Legras et al., 2014)	33
Figure I.10. Modèle cinétique proposée par Xu et Froment (Jianguo Xu et Froment 1989)	36
Figure I.11. Différents réacteurs utilisés dans la méthanation : c - commercial, d - démonstration, r – recherche (Rönsch et al., 2016).....	38
Figure I.12. Exemple d'un profil de température obtenu dans un lit fixe (Schlereth et Hinrichsen 2014)	39
Figure I.13. Réacteur micro-canaux (Brooks et al., 2007)	41
Figure I.14. Coupe du réacteur membranaire (Ohya et al., 1997)	42
Figure I.15. Schéma représentatifs de différents procédés de méthanation	45
Figure I.16. Courbes de Paschen pour divers gaz.....	49
Figure I.17. Configurations DBD planaire et cylindrique	50
Figure I.18. Cavités utilisées en plasma micro-ondes : prismatiques (a, e), coaxiales (b), cylindriques (c, d, g), ouvertes (f) (Lebedev, 2010)	53
Figure I.19. Comparaison de l'efficacité énergétique et de la conversion de CO ₂ pour différents types de plasmas (Snoeckx et Bogaerts 2017)	59
Figure I.20. Procédé de méthanation en réacteur plasma DBD (Jwa et al. 2013)	63
Figure I.21. Procédé de méthanation plasma DBD développé par Nizio et al. (2016).....	64
Figure II.1. Etapes suivies lors de la préparation des catalyseurs	70
Figure II.2. Principe de la diffraction aux rayon-X	72
Figure II.3. Exemple d'intégration du profil TPR pour estimer la quantité d'H ₂ consommée à 500 °C, catalyseur 20Ni_C450.....	76
Figure II.4. Schéma représentatif de la technique TPR (Nizio, 2016).....	77
Figure II.5. Schéma représentatif de système IR in situ (Source : LCS website).....	78
Figure III.1. Diffractogrammes des catalyseurs calcinés à 600 °C	84
Figure III.2. Diffractogrammes des catalyseurs calcinés à 450°C	84
Figure III.3. Profils TPR des catalyseurs calcinés à 600°C	87
Figure III.4. Profils TPR des catalyseurs calcinés à 450°C	88
Figure III.5. Spectre IR de l'adsorption du Co et la déconvolution correspondante	90
Figure III.6. Estimation de la quantité de CO nécessaire à la saturation du catalyseur 20Ni/Al ₂ O ₃ _C450	91

Figure III.7. Quantité de CO adsorbée à la saturation en fonction de la teneur en nickel.....	92
Figure III.8. Spectres IR de l'adsorption de pyridine pour le catalyseur 20Ni_C450	95
Figure III.9. Concentration en sites acides de Lewis des catalyseurs à base de Ni	96
Figure III.10. Force acide des catalyseurs calcinés à 450°C.....	97
Figure III.11. Diffractogrammes rayon X des catalyseurs Ni-Co/Al ₂ O ₃	100
Figure III.12. Profils TPR des catalyseurs Ni-Co	101
Figure III.13. Exemple des spectres IR de l'adsorption du CO sur le catalyseur 20Ni5Co	104
Figure IV.1. Schéma de l'installation de méthanation sous pression atmosphérique	110
Figure IV.2. Les réacteurs utilisés dans les essais catalytiques	111
Figure IV.3. Conversion du CO ₂ (a) et DeltaT (b) obtenues avec le catalyseur 20Ni_C450, GHSV = 13043 mL.g ⁻¹ .h ⁻¹	116
Figure IV.4. Conversion du CO ₂ et Sélectivité en CH ₄ des catalyseurs 20 % Ni calcinés à 450 °C ou 600 °C, GHSV = 13043 mL.gcat ⁻¹ .h ⁻¹ , H ₂ /CO ₂ =4/1	119
Figure IV.5. Effet de la teneur en nickel sur la conversion du CO ₂ , GHSV = 13043 mL STP.gcat ⁻¹ .h ⁻¹ , H ₂ /CO ₂ =4/1	120
Figure IV.6. Augmentation de la température entre l'entrée et le centre du lit catalytique pour les catalyseurs à base de Ni calcinés à 450 °C	122
Figure IV.7. Conversion de CO ₂ (a) et DeltaT (b) pour les catalyseurs 15Co_C450, 15Ni_C450 et 15Ni5Co; GHSV = 13043 mL.gcat ⁻¹ .h ⁻¹ , H ₂ /CO ₂ =4/1.....	124
Figure IV.8. Conversion du CO ₂ (a) et DeltaT (b) des catalyseurs 20NiyCo; GHSV = 13043 mL.gcat ⁻¹ .h ⁻¹ , H ₂ /CO ₂ =4/1	125
Figure IV.9. Conversion du CO ₂ (a) et DeltaT (b) des catalyseurs 10Ni et 10Ni10Co; GHSV = 13043 mL.gcat ⁻¹ .h ⁻¹ , H ₂ /CO ₂ =4/1	126
Figure IV.10. Conversion du CO ₂ (a), Sélectivité en CH ₄ et CO (b) pendant les 200 h de tests de stabilité, GHSV = 133333 mL.gcat ⁻¹ .h ⁻¹ , H ₂ /CO ₂ =4/1, T= 350 °C, m _{cata} =0,09 g.....	129
Figure IV.11. Evolution de la conversion du CO ₂ (a) et de la sélectivité en CH ₄ et CO dans le réacteur R2, 20Ni_C450, GHSV=13043 mL.gcat ⁻¹ .h ⁻¹ , H ₂ /CO ₂ =4.....	137
Figure IV.12. Effet de la taille des particules sur la conversion du CO ₂ , 25Ni_C450, GHSV = 240000 mL.gcat ⁻¹ .h ⁻¹ , H ₂ /CO ₂ = 4/1, m _{cata} = 0,05 g + m _{Al₂O₃} = 0,05 g.....	140
Figure IV.13. Effet du ratio H ₂ /CO ₂ sur le débit de production du méthane, 25Ni_C450, réacteur R1, GHSV = 240000 mL.gcat ⁻¹ .h ⁻¹ ,	146
Figure IV.14. Elévation de la température dans le lit catalytique du réacteur R1, GHSV = 240000 mL.gcat ⁻¹ .h ⁻¹	147
Figure IV.15. Schéma représentatif d'un réacteur piston	148
Figure IV.16. Constante d'équilibre de la méthanation du CO ₂ calculée par plusieurs méthodes	151
Figure IV.17. Evolution de la conversion obtenue par modélisation et par expérience en fonction de ratio H ₂ /CO ₂ à différentes températures du four.....	157
Figure IV.18. Conversion du CO ₂ modélisée en fonction des mesures expérimentales	158
Figure IV.19. Température au centre du lit obtenue par le modèle en fonction de la température expérimentale	159
Figure IV.20. Profils de température modélisés pour les différents ratio H ₂ /CO ₂ et à plusieurs températures du four.....	160
Figure IV.21. Profils de température obtenus lors de l'essai catalytique dans le réacteur R3, GHSV = 12500 mL.gcat ⁻¹ .h ⁻¹	163
Figure IV.22. Conversion du CO ₂ et profils de température modélisés du réacteur R3 en utilisant les paramètres de Tableau IV.6	164
Figure V.1. Illustrations de données impliquées dans les trois disciplines étudiées.....	170
Figure V.2. Propagation d'une micro-onde	171

Figure V.3. Image de la source du plasma utilisée (Source : Sairem).....	173
Figure V.4. Exemple de différentes tailles de la colonne du plasma (Source : Sairem)	173
Figure V.5. Schéma de l'installation utilisée pour les essais d'hydrogénation du CO ₂ sous plasma micro-ondes.....	179
Figure V.6. Spectres d'émission optique obtenus lors de trois essais : N ₂ seul (rouge), N ₂ -CO ₂ (vert) et N ₂ -CO ₂ -H ₂ (violet), 600 W, CO ₂ /H ₂ /N ₂ =1/4/5	182
Figure V.7. Acquisitions des spectres d'émission optique dans le plasma en contact avec le catalyseur	183
Figure V.8. Spectres d'émission optique sur différents positions du réacteur	184
Figure V.9. Puissance absorbée en fonction de la puissance incidente à différents débit total, tube vide, CO ₂ :H ₂ :N ₂ = 1 :4 :5	187
Figure V.10. Pression dans le réacteur et température du courant d'air de refroidissement en fonction du débit total à différentes puissances incidentes	188
Figure V.11. SEI en fonction du débit total et de la puissance incidente	189
Figure V.12. Effet du débit total et de la puissance incidente sur la conversion du CO ₂ , tube vide, CO ₂ /H ₂ /N ₂ = 1/4/5	190
Figure V.13. Sélectivité en CO en fonction du débit total pour différentes puissances incidentes, tube vide, CO ₂ /H ₂ /N ₂ = 1/4/5	191
Figure V.14. Coût d'énergie en fonction du débit total, tube vide, CO ₂ /H ₂ /N ₂ = 1/4/5.....	192
Figure V.15. Puissance absorbée en fonction du rapport H ₂ /CO ₂	193
Figure V.16. Effet de ratio H ₂ /CO ₂ sur la conversion du CO ₂ (a) et sur la conversion d'H ₂ (b), débit total = 100 mL/min, Pi = 600 W	194
Figure V.17. Coût d'énergie en fonction du rapport H ₂ /CO ₂	195
Figure V.18. Puissance absorbée et SEI en fonction du pourcentage d'azote	196
Figure V.19. Effet de la dilution par N ₂ sur la conversion du CO ₂ , $F_{H_2} = 160$ mL/min, $F_{CO_2} = 40$ mL/min, H ₂ /CO ₂ = 4.....	197
Figure V.20. Conversion d'H ₂ en fonction du pourcentage de N ₂	198
Figure V.21. Puissance absorbée et SEI lors de deux essais avec et sans alumine	199
Figure V.22. Comparaison de la conversion du CO ₂ et de la production du méthane et du méthanol en ppm entre le tube vide et les extrudés d'alumine, Pi = 600 W, débit total = 200 mL/min, position - 13,5 cm,	200
Figure V.23. Variation de la pression et de SEI lors d l'utilisation du réacteur avec un lit catalytique de deux masse différentes	201
Figure V.24. Essai d'hydrogénation catalytique du CO ₂ sous plasma micro-ondes P _{abs} = 450 W, débit total = 200 mL/min, position -13,5 cm	202
Figure V.25. Effet de la position du lit de catalyseur sur la conversion du CO ₂ , sur la pression et sur la production du méthane	204

Liste des Tableaux

Tableau I.1. Propriétés physico-chimique de CO ₂ et de H ₂	8
Tableau I.2. Réactions pouvant avoir lieu lors de la méthanation (Gao et al. 2012)	12
Tableau I.3. Performances de catalyseurs au Ni supportés sur différents types de support et préparés par différentes méthodes.....	26
Tableau I.4. Comparaison de l'activité, sélectivité et rendement en méthane de catalyseurs bimétalliques de la bibliographie	30
Tableau I.5. Procédés existants de méthanation du CO ₂ (tiré de Kopyscinski et al. 2010).....	43
Tableau II.1. Liste des catalyseurs préparés.....	71
Tableau III.1. Différentes formes de l'adsorption du CO sur le nickel et les bandes infrarouge correspondantes	93
Tableau III.2. Pourcentage des différents types du CO adsorbé sur le nickel pour les catalyseurs calcinés à 600°C.....	94
Tableau III.3. Pourcentage des différents types du CO adsorbé sur le nickel pour les catalyseurs calcinés à 450°C.....	94
Tableau III.4. Synthèse des différentes caractérisations des catalyseurs Ni et Ni-Co.....	98
Tableau IV.1. Comparaison de taux de production de méthane de deux catalyseurs 10Ni_C450 et 20Ni_C450 avec des catalyseurs de la bibliographie	132
Tableau IV.2. Comparaison des taux de production de méthane du catalyseur 10Ni10Co avec des catalyseurs bimétalliques de la bibliographie	135
Tableau IV.3. Paramètres utilisés pour l'évaluation des limitations	143
Tableau IV.4. Application de critère de Mears sur les différentes tailles de grains.....	143
Tableau IV.5. Conditions expérimentales testées lors de l'étude cinétique	145
Tableau IV.6. Paramètres estimés lors de la modélisation du réacteur R1	156
Tableau V.1. Conditions utilisées lors des essais d'identifications des produits.....	185

Abréviations

DRX	Diffraction aux rayons-X
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
FID	Détecteur à ionisation de flamme
GNL	Gaz naturel liquide
RWGS	Réaction de gaz à l'eau inverse (Reverse Water-Gas shift)
TPR	Réduction en température programmée (<i>Temperature-programmed-reduction</i>)
TCD	Détecteur à thermoconduction

Nomenclature

Notations latines

$a_{eq,i}$	Activité du constituant i à l'équilibre thermodynamique	-
C	Concentration	mol.m^{-3}
C_p	Capacité thermique molaire	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
C_{PM}	Capacité thermique massique	$\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
\mathcal{L}_{CO_2}	Force de liaison du CO_2	J.mol^{-1}
D	Coefficient de diffusion	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
d_p	Diamètre moyen des particules	m
d_{pore}	Diamètre moyen des pores du catalyseur	m
d_{hkl}	Distance entre deux plans réticulaires consécutifs	m
d_r	Diamètre de réacteur	m
E_a	Energie d'activation	kJ.mol^{-1}
EC	Coût d'énergie (Energy cost)	eV/molécule convertie
F^0	Débit molaire entrant	mol.s^{-1}
F	Débit molaire à la sortie	mol.s^{-1}
F_c	Facteur de polarité	-
h	Coefficient de transfert de chaleur fluide solide	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
k	Constante de vitesse	$\text{mol.kg}^{-1}.\text{s}^{-1}$
K_{eq}	Constante d'équilibre thermodynamique	-
K	Constante d'adsorption	-
l	Longueur entre deux électrodes	m
L	Longueur du lit de catalyseur	m
M	Masse molaire	kg.mol^{-1}
m_{cata}	Masse de catalyseur	kg
N_A	Nombre d'Avogadro	-
P	Pression	Pa
P_c	Pression critique	-
q	Densité de chaleur transférée entre le fluide et la paroi de tube	W.m^{-3}
R	Constante universelle des gaz parfaits	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
r	Vitesse de la réaction	$\text{mol.kg}_{cat}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ou $\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
r_H	Rapport molaire H_2/CO_2	-
r_N	Rapport molaire N_2/CO_2	-
r_p	Rayon de particule	m
r_{pore}	Rayon du pore	m
r_{CO_2}	Vitesse de la méthanation du CO_2	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
R_{CH_4}	Débit de production du méthane	$\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$
s	Section du réacteur	m^2

S	Sélectivité	%
S_{BET}	Surface BET	$m^2.kg^{-1}$
SEI	Apport d'énergie spécifique (Specific energy input)	$eV / molecule$
$S_{(298)}^0$	Entropie absolue à 298 K	$J.mol^{-1}.K^{-1}$
T	Température	°C ou K
T_p	Température à la paroi du tube	K
T_e	Température électronique	K
T_g	Température de gaz	K
T_c	Température critique	-
T_r	Température rotationnelle	K
T_v	Température vibrationnelles	K
U	Coefficient de transfert global	$W.m^{-2}.K^{-1}$
V	Volume	m^3
V_c	Volume critique	$m^3.mol^{-1}$
V_{mol}	Volume molaire	$m^3.mol^{-1}$
V_F	Vitesse de fluide	$m.s^{-1}$
V_b	Tension de claquage	V
X	Conversion du CO_2	%
Y	Rendement	%
y	Fraction molaire	-

Notations grecques

$\Delta_f G_{(298)}^0$	Enthalpie libre de formation à 298 K	$J.mol^{-1}$
$\Delta_f H_{(298)}^0$	Enthalpie de formation à 298 K	$J.mol^{-1}$
$\Delta_r H$	Enthalpie de la réaction	$J.mol^{-1}$
$\Delta_r G$	Enthalpie libre de la réaction	$J.mol^{-1}$
α	Degré d'ionisation	%
θ	Angle de Bragg	rad
n_e	Densité des espèces électroniques	cm^{-3}
n_{ec}	Densité électronique de coupure	cm^{-3}
n_g	Densité des espèces neutres	cm^{-3}
η_p	Efficacité énergétique	%
η_{pr}	Facteur d'efficacité	-
μ_d	Moment dipolaire	Debyes
μ	Viscosité	Pa.s
μ_r	Moment dipolaire adimensionnelle	-
ρ	Masse volumique	$Kg.m^{-3}$
$\nu_{i,j}$	Coefficient stœchiométrique de constituant i dans la réaction j	-
ε_p	Porosité de particule	-
ε	Permittivité diélectrique	$F.m^{-1}$

τ	Tortuosité	-
ω	Facteur acentrique	-
	Pulsation champ électrique dans Chapitre 5	s^{-1}
ω_{pe}	Pulsation plasma électronique	s^{-1}
σ_{ω}	Conductivité électrique	$S.m^{-1}$
Ω_v	Intégrale de collision	
λ	Conductivité thermique	$W.m^{-1}.K^{-1}$
	Longueur d'onde dans Chapitre II (Equation 3 et 4)	m
Γ	Taille de particules du métal	m

Indices

<i>abs</i>	Absolue
<i>i,j,k</i>	Relatif au constituant i,j,k
<i>e</i>	Effective
<i>exp</i>	Expérimental
<i>F</i>	Fluide
<i>f</i>	Four
<i>m</i>	Mélange
<i>M</i>	Massique
<i>model</i>	Modélisation
<i>mét-CO₂</i>	Méthanation du CO ₂
<i>Mét-CO</i>	Méthanation du CO
<i>surf</i>	Surface
<i>T</i>	Total

Introduction

La production d'électricité à partir de sources renouvelables est en croissance continue selon la stratégie de l'Agence Européenne pour l'Environnement. Cette production a doublé pendant les 10 dernières années et elle a dépassé les 17 % en 2017 (European Environment Agency, 2018). La part des énergies renouvelables dans la production d'électricité mondiale est passée de 8,4 % à 9,3 % en 2018. Les deux sources renouvelables principales sont les énergies éolienne et solaire, qui ont respectivement contribué pour 42,6 % et 40 % à la croissance des énergies renouvelables en 2018 (BP Statistical Review of World Energy, 2019). Cependant, les énergies éolienne et solaire sont intermittentes et doivent être régulées pour la stabilité du réseau électrique. De ce fait, le stockage à grande capacité de l'électricité est nécessaire. La difficulté de stockage est l'un des principaux problèmes de la production de l'énergie à partir des sources renouvelables.

Un des moyens prometteurs de stockage de l'électricité provenant des sources renouvelables est l'électrolyse de l'eau en hydrogène et oxygène. Il permet de stocker des grandes quantités d'énergie électrique sous forme de gaz. Ces deux molécules peuvent être ainsi utilisées directement ou comme intermédiaires dans des réactions chimiques pour restituer de l'énergie et/ou synthétiser des produits chimiques. Pourtant, le stockage de l'hydrogène n'est toujours pas facile en raison de sa faible densité volumique ($0,08988 \text{ g.L}^{-1}$, gaz, SNTP). Ses propriétés explosives nécessitent une gestion drastique de la sécurité. La limite d'explosivité de l'hydrogène est comprise entre 4 % et 75 % (volumique) d'hydrogène dans l'air. En outre, l'hydrogène ne peut pas être injecté directement dans le réseau de gaz naturel, car sa concentration dépasserait les normes et les spécifications techniques du réseau. En France, la réglementation impose une teneur d'hydrogène inférieure à 6 % dans le réseau de gaz naturel (GRDF, 2017).

Par ailleurs, l'utilisation des ressources fossiles tels que le pétrole, le charbon et le gaz naturel augmente encore. En 2018, la consommation du pétrole a augmenté de 1,5 %, et celle du charbon de 1,4 %. Ceci a induit une augmentation des émissions de carbone de 2 %, considéré la plus rapide depuis 7 ans (BP Statistical Review of World Energy, 2019). Une concentration du CO_2 de 407,4 ppm a été enregistrée en 2018, valeur la plus haute datant de 800 000 années (Blunden et Arndt, 2019). Le CO_2 est le gaz à effet de serre le plus abondant

émis par les activités humaines. Il représente plus de 77 % des émissions de gaz à effet de serre avec 35 Gt d'émissions par an (IEA,2018). L'augmentation de sa quantité est la cause principale de l'augmentation de la température de la surface terrestre et des changements climatiques (Aziz et al., 2015; Gao et al., 2015; Wang et al., 2011). D'autres conséquences telles que l'élévation du niveau de la mer résultant soit de la dilatation thermique soit de la fonte des glaciers et des calottes glaciaires polaires, et des changements au niveau de l'agriculture, l'eau et la santé humaine sont rapportées (Meehl et al., 2005).

Ces dernières décennies les efforts se sont portés sur la réduction de la quantité de CO₂. Dans ce but, plusieurs accords internationaux ont eu lieu comme le Protocole de Kyoto (1997) et l'accord de Paris lors de la Conférence internationale sur le Climat (COP21) en 2015. Bien que certains pays aient renoncé à leurs promesses (comme les États-Unis envers l'Accord de Paris), la réduction de ses émissions et la promotion de la production de l'énergie à partir de ressources renouvelables constituent des points essentiels pour l'avenir de notre planète, et les objectifs fixés dans ces accords constituent toujours des sujets que la recherche étudie pour trouver des solutions. Dans ce contexte, deux solutions sont proposées: le captage et stockage du CO₂ dans le sous-sol, ou le développement des nouveaux moyens de valorisation de cette molécule pour la transformer en produits à plus haute valeur ajoutée (Aziz et al., 2015; Aresta et al., 2007). Malgré les intérêts représentés par le captage du CO₂ au niveau de la diminution des émissions du CO₂ par stockage permanent dans des réservoirs souterrains, la valeur ajoutée de ce procédé est négative tant que l'énergie est dépensée sans aucune production en retour. Par contre, le couplage de deux concepts (captage et valorisation), permet à la fois de capter le CO₂, puis de le transformer en des produits à haute valeur ajoutée. Ceci peut renforcer la transition énergétique en recyclant le CO₂ en carburant et en produits chimiques. L'abondance du CO₂ et son bas prix rendent sa conversion très avantageuse surtout avec la demande mondiale élevée en énergie. Sa transformation permet la réduction de son accumulation dans l'atmosphère et la production d'hydrocarbures et d'autres produits chimiques (Gao et al., 2015; Götz et al., 2016; Aresta et al., 2007). D'ailleurs, la molécule de CO₂ est très stable du point de vue thermodynamique et sa transformation nécessite d'importants apports d'énergie externe (chaleur par exemple). L'hydrogène quant à lui constitue une molécule réactive qui peut être utilisée pour transformer le CO₂ en

combustibles et produits chimiques. La Figure 1 montre les différents produits obtenus lors de la réaction d'hydrogénation du CO₂ (Aresta et al., 2007; Götz et al., 2016).

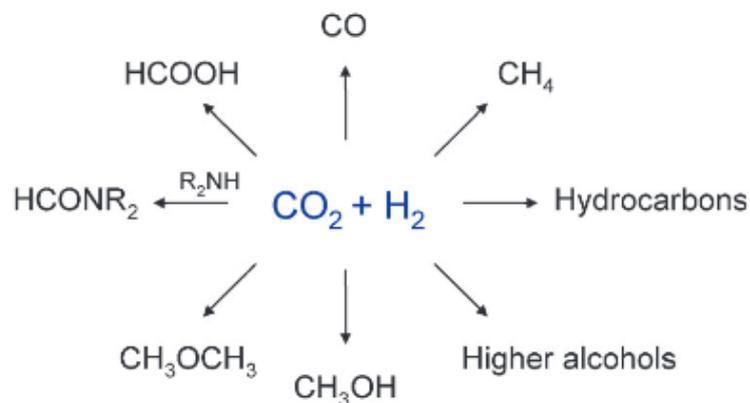


Figure 1. Produits de l'hydrogénation du CO₂ (Aresta et al., 2007)

Comme la consommation mondiale des fuels est deux fois plus élevée que celle des produits chimiques, et que cette demande augmente au fur et à mesure avec la croissance de la population mondiale et de développement continu de beaucoup de pays, il est bien raisonnable de vouloir valoriser le CO₂ pour trouver des alternatives aux carburants provenant de ressources fossiles. Les produits de l'hydrogénation du CO₂ comprenant par exemple le méthane et le méthanol qui sont faciles à stocker et à transporter, peuvent aussi être utilisés encore comme matières premières dans beaucoup de procédés chimiques.

En effet, l'hydrogène produit par électrolyse de l'eau, dont les ressources renouvelables constituent la force motrice, peut être utilisé pour convertir le CO₂ en méthane. Ce procédé est appelé « Power-to-gas » (PtG) (Götz et al., 2016). Le concept PtG relie le réseau électrique aux réseaux de gaz en convertissant l'excès de l'électricité en un gaz combustible par un processus en deux étapes, l'électrolyse et la méthanation (Figure 2). La réaction de méthanation, découverte par Sabatier en 1902 (Sabatier et Sanderens 1902), est la suivante :



La conversion de l'hydrogène en méthane est en fait une amélioration de la densité énergétique du produit final d'un procédé PtG. La densité énergétique du méthane (gaz naturel) est de 40 MJ.m⁻³ alors que celle de l'hydrogène vaut 12,7 MJ.m⁻³ (Müller et al., 2013). En termes d'émissions de gaz à effet de serre, le gaz naturel, troisième source d'énergie la plus consommée au monde, et dont le méthane est le constituant majoritaire, est le plus propre

parmi les carburants actuellement utilisés. De plus, contrairement à l'hydrogène, le méthane possède une infrastructure de distribution très large, ce qui en fait un combustible convenable pour les économies modernes (Rönsch et al., 2016). Les réseaux de gaz déjà existants offrent une grande capacité de stockage et la possibilité de transporter le méthane facilement et en toute sécurité. Le méthane peut être ensuite utilisé pour les chauffages, les industries et la mobilité. En outre, la réaction de méthanation du CO₂ est plus simple que les autres réactions et peut avoir lieu à pression atmosphérique, tandis que la production d'une quantité significative du méthanol ou du diméthyle éther à partir du CO₂ nécessite une haute pression (10-50 bar) (Aziz et al., 2015; Gao et al., 2015).

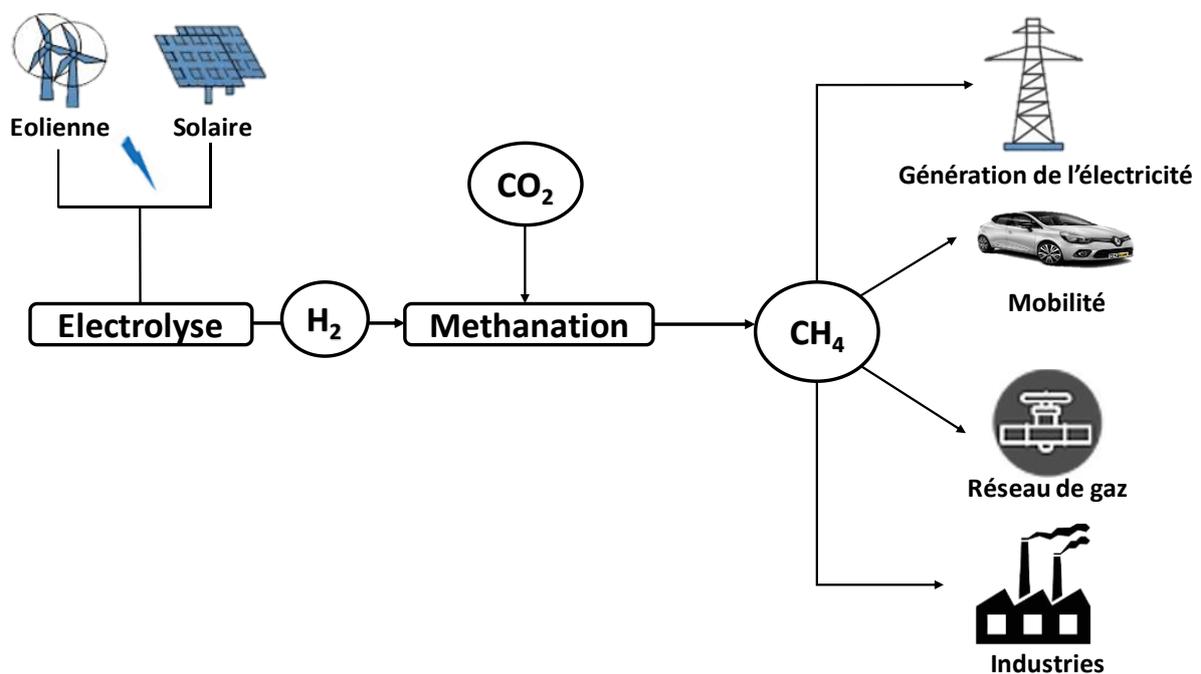


Figure 2. Le principe de concept du Power-to-Gas

La méthanation a été appliquée principalement dans les industries de la synthèse d'ammoniac pour éliminer les traces de CO qui agissent comme poison du catalyseur utilisé. Ainsi, les raffineries utilisent cette réaction pour purifier l'hydrogène. Elle peut également être utilisée dans le procédé de gazéification de charbon et de la biomasse solide. Le procédé de gazéification donne lieu à des quantités importantes d'oxydes de carbone et d'hydrogène, d'où l'avantage de la méthanation dans ce procédé. Il est possible encore de profiter de la réaction de méthanation dans les centrales thermiques où des quantités énormes de CO₂ sont produites lors de la combustion de fuel. Cette réaction peut être associée directement à la

combustion pour recycler le CO₂ et profiter de la chaleur perdue dans ces utilités dans le procédé.

C'est vrai que le gaz naturel est abondant dans le monde mais souvent sa quantité disponible ne suffit pas au besoin local des pays développés. Les importations de gaz naturel liquéfié ont augmenté de 24 % en France au cours de deux dernières années. Selon le rapport statistique sur l'énergie dans le monde de BP, la France a importé 33,5 Mm³ (millions de mètres cubes) de gaz naturel dans des gazoducs et 10,8 Mm³ de GNL en 2017.

Les travaux de cette thèse sont effectués dans le cadre du projet GENCOMM, un projet européen ayant pour but d'assurer à des communautés du nord-ouest de l'Europe des sources d'énergie durables, locales et indépendantes, basées sur le vecteur d'hydrogène produit à partir des sources renouvelables. La validation de maturité des technologies de production de l'hydrogène se fait en mettant en œuvre 3 pilotes qui utilisent les 3 principales sources renouvelables du nord-ouest de l'Europe (énergie solaire, énergie éolienne et bioénergie) et les relie au stockage de l'énergie et aux principales formes de demande énergétique (chaleur, électricité et carburants). La méthanation fait partie intégrante d'une des tâches du projet, celle qui est liée à la production d'hydrogène et d'énergie par la bio-digestion. Le pilote concerné est installé à Stornoway (Iles Lewis). Il s'agit de développer la méthanation comme procédé complémentaire d'utilisation du surplus d'hydrogène produit (par les éoliennes notamment) et de conversion du CO₂ produit par le bio-digesteur. Cette tâche est sous la responsabilité du Laboratoire de Sécurité des Procédés Chimiques (LSPC) de l'INSA Rouen Normandie, en collaboration avec le Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie (LCS) de l'ENSICAEN, pour la synthèse et caractérisation des catalyseurs en particulier.

Dans le cadre de cette thèse, un procédé de méthanation est donc développé au sein du laboratoire LSPC. La conception d'un procédé de méthanation du CO₂ nécessite le passage par plusieurs étapes. D'abord, la thermodynamique de la réaction doit être étudiée pour déterminer les conditions favorables à cette réaction et les limitations imposées par la pression, la température et la composition à l'entrée. En plus une étude thermodynamique tenant compte des composés participant à la réaction permet une estimation de plusieurs paramètres utiles à la modélisation (coefficient de transfert, conductivité, viscosité,...) tout en tenant compte de la variation de la température dans le lit catalytique.

Ensuite, il est indispensable de développer un catalyseur performant et stable ayant une forme adaptable pour pouvoir l'utiliser dans un réacteur industriel sans d'énormes pertes de charge. La réaction de Sabatier présente plusieurs limitations cinétiques et nécessite un catalyseur qui assure une vitesse de réaction suffisante et une sélectivité suffisamment élevée en méthane. La méthanation est une réaction très exothermique, et puisque la plupart des catalyseurs étudiés dans la bibliographie ne sont actifs qu'à haute température, des points chauds peuvent se créer dans le réacteur et provoquer une désactivation rapide du catalyseur. L'amélioration de l'activité des catalyseurs à basse température tout en conservant l'utilisation des matériaux moins coûteux nécessite plus de recherche et de développement par rapport aux derniers résultats rapportés dans la bibliographie.

La plupart des modèles cinétiques de la bibliographie sont faits en se basant sur l'hypothèse de l'isothermicité du lit catalytique. Une modélisation cinétique et un modèle de réacteur qui permettent de tenir compte des phénomènes thermiques dans le lit catalytique constitue un travail primordial pour modéliser un procédé à l'échelle industrielle.

Plusieurs technologies nouvelles sont utilisées dans le but de développer un procédé innovant de méthanation (électrochimie, photochimie, biochimie, plasma). Le plasma constitue un vecteur prometteur qui a montré une haute efficacité de conversion du CO₂. Le plasma généré par micro-ondes s'est montré très efficace envers la dissociation du CO₂, mais aucun travail visant à l'utiliser dans la méthanation n'est trouvé. De plus, la synergie plasma-catalyseur est un sujet de recherche nouveau qui mérite plus de recherche pour clarifier l'effet du plasma dans un procédé catalytique.

Chap. I Etat de l'art sur la méthanation du CO₂:
procédés, thermodynamique, catalyseurs, cinétique
et méthanation sous plasma.

I.1. Propriétés des composés purs et du mélange réactionnel

Bien qu'en génie chimique et des procédés on traite normalement des mélanges réactionnels, ce sont les propriétés des composés purs qui dictent les comportements observés dans un procédé chimique. En conséquence, les méthodes permettant l'estimation des propriétés des composés purs, et ensuite celles des mélanges gazeux seront étudiées.

Puisqu'il s'agit d'une molécule peu coûteuse et non toxique, et compte-tenu de sa disponibilité en quantité énorme, le CO₂ constitue une matière première d'intérêt croissant. Par contre cette molécule inerte se présente comme l'état le plus oxydé du carbone ce qui rend sa transformation thermodynamiquement défavorable. La structure d'une molécule de dioxyde de carbone étant linéaire, il s'agit d'une molécule thermodynamiquement stable avec une force de liaison mesurée de $\mathcal{L}_{CO_2} = 532 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Un apport d'énergie et des conditions de réaction optimisées ainsi que des catalyseurs actifs sont nécessaires pour pouvoir activer la molécule du CO₂.

Le Tableau I.1 présente certaines propriétés chimiques et physiques de CO₂ et de H₂. L'énergie libre de Gibbs de formation du CO₂ ($\Delta_f G_{(298)}^0$) est égale à $-393,5 \text{ kJ.mol}^{-1}$, faisant du CO₂ une molécule très stable. Du point de vue thermodynamique, il est plus facile de convertir le CO₂ lorsqu'il est combiné à un réactif caractérisé par une énergie libre de Gibbs plus élevée, comme l'hydrogène ($\Delta_f G_{(298)}^0 = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

Propriété	Unité	CO ₂	H ₂
$\Delta_f H_{(298)}^0$	kJ.mol ⁻¹	-394,3	0
$S_{(298)}^0$	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	213,6	130,46
$\Delta_f G_{(298)}^0$	kJ.mol ⁻¹	-394,3	0
ρ (gaz, 1,013 bar, 15 °C)	kg.m ⁻³	1,976	0,08988
T_c	K	304,18	32,938
P_c	bar	72,95	10
μ_F (20°C, 1 atm)	Pa.s	$1,47 \cdot 10^{-5}$	$8,7098 \cdot 10^{-6}$

Tableau I.1. Propriétés physico-chimique de CO₂ et de H₂

Dans cette section, les méthodes de calculs des propriétés des composés purs et des mélanges sont détaillées (Poling et al., 2000). D'autres propriétés telles que la masse molaire et la masse volumique du mélange sont explicitées dans l'Annexe 1. Ces méthodes seront utilisées dans l'estimation des propriétés des mélanges gazeux en fonction de la température du lit catalytique. Ceci permet de tenir compte de leur variation selon la position dans le lit.

I.1.1. Viscosité

D'abord, la viscosité d'un composé pur, puis d'un mélange de gaz va être traitée. La viscosité d'un composé pur μ (en μP) est exprimée selon la méthode de Chung et al. (1984,1988) :

$$\mu = 40,785 \frac{F_c (MT)^{1/2}}{V_c^{2/3} \Omega_v} \quad \text{Équation I.1}$$

Où :

Le calcul de F_c est détaillé dans l'Annexe 1.

Ω_v est l'intégrale de collision calculée selon l'équation empirique proposée par Neufeld et al. (1972) (Annexe 1).

La viscosité du mélange de gaz est ensuite calculée selon la méthode de Reichenberg (1974) :

$$\mu_m = \sum_{i=1}^n K_i \left(1 + 2 \sum_{j=1}^{i-1} H_{ij} K_j + \sum_{j=1 \neq i}^n \sum_{k=1 \neq i}^n H_{ij} H_{ik} K_j K_k \right) \quad \text{Équation I.2}$$

Avec μ_m est la viscosité du mélange en μP , n est le nombre de composants dans ce mélange, avec H et K sont des paramètres d'interaction définies dans l'Annexe 1.

I.1.2. Capacité calorifique

La capacité calorifique standard isobare des corps purs peut s'exprimer selon l'équation suivante (Poling et al., 2000) :

$$C_p^0 / R = a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 \quad \text{Équation I.3}$$

Les constantes pour les réactifs et les produits de la méthanation sont rapportées dans le Tableau 1 de l'Annexe 1 pour des températures entre 298 K et 1200 K.

La Figure I.1 montre l'évolution de la capacité calorifique du dioxyde de carbone et de l'hydrogène en fonction de la température. Il apparaît que la capacité calorifique de

l'hydrogène, au contraire de celle du CO₂, ne varie pas trop dans l'intervalle de température utilisé pour la méthanation.

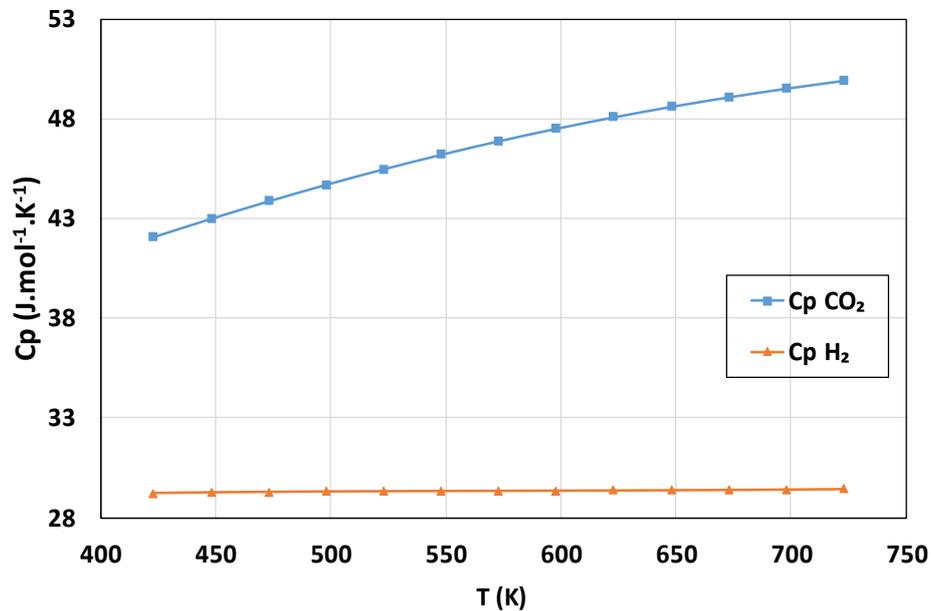


Figure I.1. Variation de la capacité thermique du CO₂ et de H₂ avec la température

La capacité calorifique d'un mélange de gaz est calculée comme la somme des capacités calorifiques molaires des espèces multipliées par les fractions molaires :

$$C_{pm} = \sum_i y_i C_{pi}^0 \quad \text{Équation I.4}$$

I.1.3. Conductivité thermique

La conductivité thermique des gaz constitue un paramètre important à estimer qui servira à calculer le coefficient de transfert thermique entre le gaz et le lit de catalyseur. La conductivité thermique des gaz purs est calculée selon le modèle de Eucken (Poling et al., 2000) :

$$\frac{\lambda M}{\mu C_v} = 1,32 + \frac{1,77}{\frac{C_p}{R} - 1} \quad \text{Équation I.5}$$

Avec μ est la viscosité en Pa.s, $C_p - C_v = R$;

La conductivité thermique du mélange λ_m sera calculée selon l'équation de Wassilijewa (Poling et al. 2000) :

$$\lambda_m = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \lambda_i}{\sum_{j=1}^n y_j A_{ij}} \quad \text{Équation 1.6}$$

Avec A_{ij} est une fonction (Voir Annexe 1) avec $A_{ii}=1$,

Ces méthodes vont permettre de tenir compte de la variation des propriétés de gaz, des coefficients de transfert thermique et de la conductivité thermique sur la longueur de réacteur en fonction de la température, ce qui permet une meilleure évaluation des limitations diffusionnelles lors de la modélisation cinétique.

1.2. Thermodynamique des réactions

Une analyse thermodynamique est une étape importante qui fournit une base pour les études expérimentales et permet la compréhension des limites que la thermodynamique impose à la réaction et au développement de catalyseurs. Ainsi, il permet une représentation de l'état du système réactionnel à l'équilibre thermodynamique indépendamment de la vitesse de la réaction. Les limites des conversions et des sélectivités en fonction de la température et de la pression peuvent être donc identifiées.

La molécule de CO₂ est thermodynamiquement très stable. A pression atmosphérique et à 298 K, l'enthalpie de la dissociation de CO₂ en CO et O₂ est de 293 kJ.mol⁻¹. Il est important de mentionner la dissociation du CO₂ en CO car c'est l'étape souvent considérée comme limitante dans le mécanisme de la réaction de méthanation du CO₂. L'addition de l'hydrogène dont l'énergie de Gibbs est plus grande rend la conversion du CO₂ en méthane thermodynamiquement plus favorable, avec un $\Delta_r H_{298K}^0$ de -165 kJ.mol⁻¹.

La réaction de méthanation est une réaction exothermique avec une énergie de Gibbs négative ($\Delta_r G_{298K}^0 = -113$ kJ.mol⁻¹). Elle est favorisée à basse température (Loi de Van't Hoff) et haute pression (Le Chatellier). Le Tableau 1.2 liste les réactions possibles associées à la méthanation du CO₂. Notons que toutes les réactions peuvent se produire simultanément et que trois des réactions produisent du CO₂, ce qui révèle la difficulté de le convertir complètement (Gao et al., 2012, 2015; Ducamp et al., 2017).

Réaction	Formule	$\Delta_r H_{298K}^0$ (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta_r G_{298K}^0$ (kJ.mol ⁻¹)
R1 Méthanation du CO	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \longleftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	-206,1	-141,8
R2 Méthanation du CO ₂	$\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \longleftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-165	-113,2
R3 Inverse du reformage du méthane	$2\text{CO} + 2\text{H}_2 \longleftrightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	-247,3	-170,4
R4 Réaction de Boudouard	$2\text{CO} \longleftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$	-172,4	-119,7
R5 Gaz à l'eau inverse	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	41,2	28,6
R6 Craquage du méthane	$\text{CH}_4 \longleftrightarrow 2\text{H}_2 + \text{C}$	74,8	50,7
R7 Réduction du CO	$\text{CO} + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{C} + \text{H}_2\text{O}$	-131,3	-91,1
R8 Réduction du CO ₂	$\text{CO}_2 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	-90,1	-62,5

Tableau I.2. Réactions pouvant avoir lieu lors de la méthanation (Gao et al., 2012)

Dans ce tableau, il apparaît que plusieurs réactions ont pour réactif le CO., Parmi les mécanismes proposés pour la méthanation du CO₂, celui qui passe par le CO est le plus répandu, d'où l'importance d'étudier les réactions existantes avec cette molécule. En plus, on trouve parmi ces réactions celles qui conduisent à la formation du carbone comme la réaction de Boudouard et la réduction du CO et du CO₂.

Goa et al. (2012) ont conduit une étude thermodynamique de la méthanation du CO₂ et du CO en utilisant l'énergie de Gibbs (Gibbs free energy minimization) sans aucune limitation causée par la cinétique, les phénomènes de transport et l'hydrodynamique. Les constantes d'équilibre (K_{eq}) sont obtenues par minimisation de l'énergie de Gibbs, et tracées en fonction de la température (Figure I.2).

$$K_{j,eq}(T) = \exp \frac{-\Delta_r G_j^0(T)}{RT} = \prod_j a_{eq,i}^{\nu_{i,j}} \quad \text{Équation I.7}$$

$\nu_{i,j}$ est le coefficient stœchiométrique du constituant i dans la réaction j , et $a_{eq,i}$ est l'activité de constituant i à l'équilibre thermodynamique.

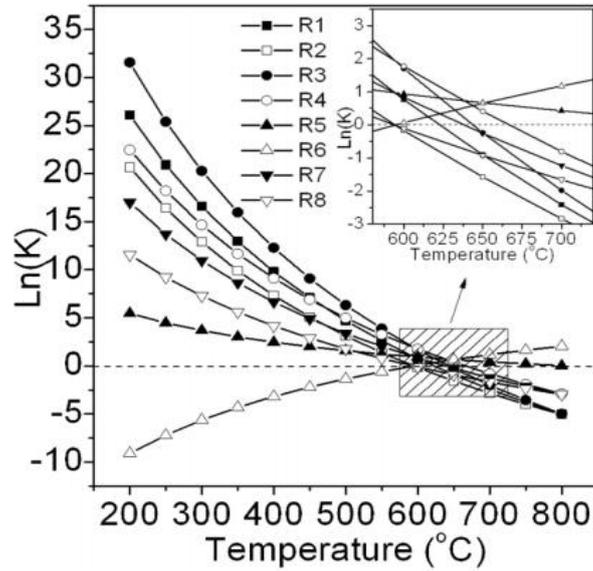


Figure I.2. Constantes d'équilibres calculées pour les 8 réactions associées à la méthanation (Goa et al., 2012)

La Figure I.2 montre que toutes les réactions sont favorisées à basse température en raison de leur exothermicité. Cependant, il est difficile de développer un catalyseur capable d'atteindre l'équilibre à basse température. La plupart de catalyseurs utilisés sont actifs à haute température.

En utilisant l'énergie de Gibbs $\Delta_r G$, il est possible d'estimer quel produit peut être attendu. La Figure I.3 montre l'énergie de Gibbs des différentes réactions en fonction de la température (Schaaf et al., 2014).

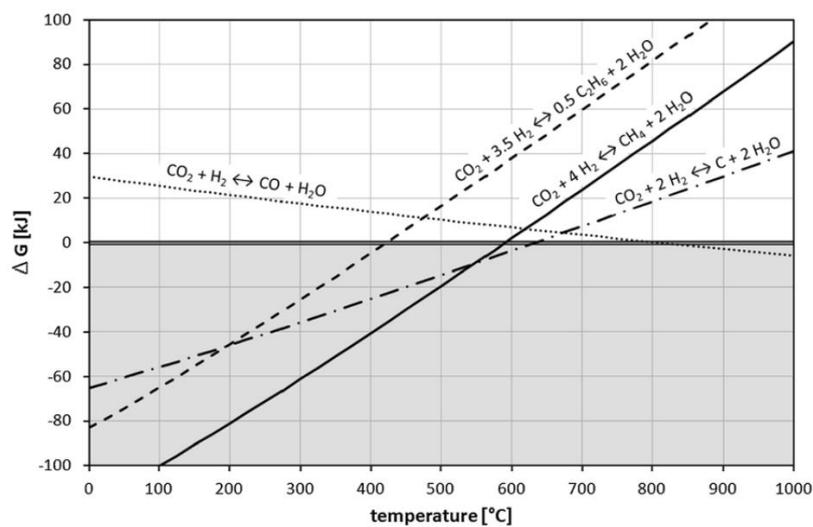


Figure I.3. Energie de Gibbs en fonction de la température (Schaaf et al. 2014)

Une réaction est à l'équilibre si $\Delta_r G = 0$. Pour $\Delta_r G < 0$ (partie en gris du diagramme), la réaction est favorisée et l'équilibre est déplacé vers la formation des produits. Par contre, si $\Delta_r G > 0$, l'équilibre est déplacé vers la formation des réactifs (Schaaf et al., 2014). Il est bien visible sur le diagramme que la conversion du CO_2 en méthane est favorisée jusqu'à une température maximale de 600 °C. De même, la formation d'éthane est favorisée à des températures inférieures à 400 °C.

La conversion du CO_2 et la sélectivité en CH_4 sont définies comme suit :

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{F_{\text{CO}_2}^0 - F_{\text{CO}_2}}{F_{\text{CO}_2}^0} \quad \text{Équation 1.8}$$

$$S_{\text{CH}_4} = \frac{F_{\text{CH}_4}}{F_{\text{CO}_2}^0 - F_{\text{CO}_2}} \quad \text{Équation 1.9}$$

La Figure I.4 montre la fraction des différents produits de la méthanation du CO_2 à l'équilibre en fonction de la température (Gao et al., 2012).

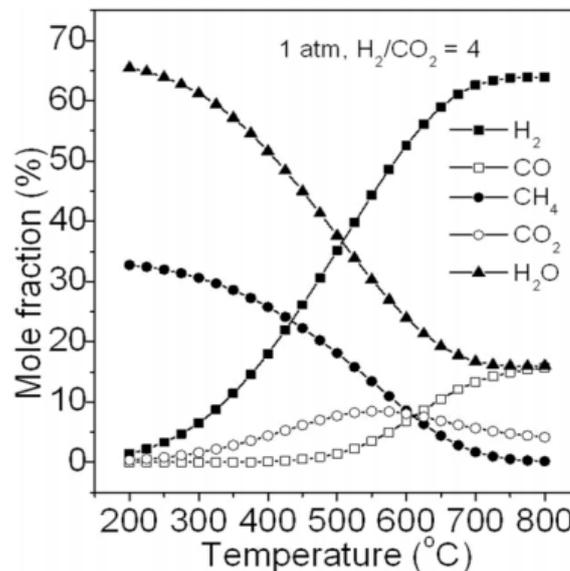


Figure I.4. Fraction Molaire des produits de la méthanation à l'équilibre (Goa et al., 2012)

A basse température, les produits principaux sont CH_4 et H_2O . L'élévation de la température au-delà de 450 °C entraîne une augmentation de la quantité du CO à cause de la réaction du gaz à l'eau inverse (RWGSR : reverse water gas-shift reaction). Lorsque la température dépasse 550 °C la fraction molaire du CO_2 passe par un maximum puis diminue,

cela est dû à la dominance de la réaction du gaz à l'eau inverse (Gao et al., 2012; Sahebdehfar et al., 2015; Swapnesh et al., 2014).

Il a été observé que l'addition de vapeur d'eau aux réactifs permet une diminution du cokage, mais elle entraîne également une diminution de la conversion du CO₂ ce qui est normal du fait que H₂O est un produit de la méthanation (Swapnesh et al., 2014; Gao et al., 2012).

Sahebdehfar et al. (2015) ont effectué la même étude thermodynamique et ont obtenu des résultats ressemblant à ceux de Goa et al. (2012). Ils ont testé l'effet de la température sur l'équilibre de la conversion du CO₂ et H₂ en méthane, ainsi que la sélectivité en CH₄, à 1 bar et à 25 bar. Leurs résultats à 1 bar vérifient ce qui est déjà présenté en termes de thermodynamique de la réaction du méthanation, alors qu'à l'équilibre à 25 bar, les conversions du CO₂ et de H₂ semblent plus stable et moins influencées par l'augmentation de la température (Figure I.5).

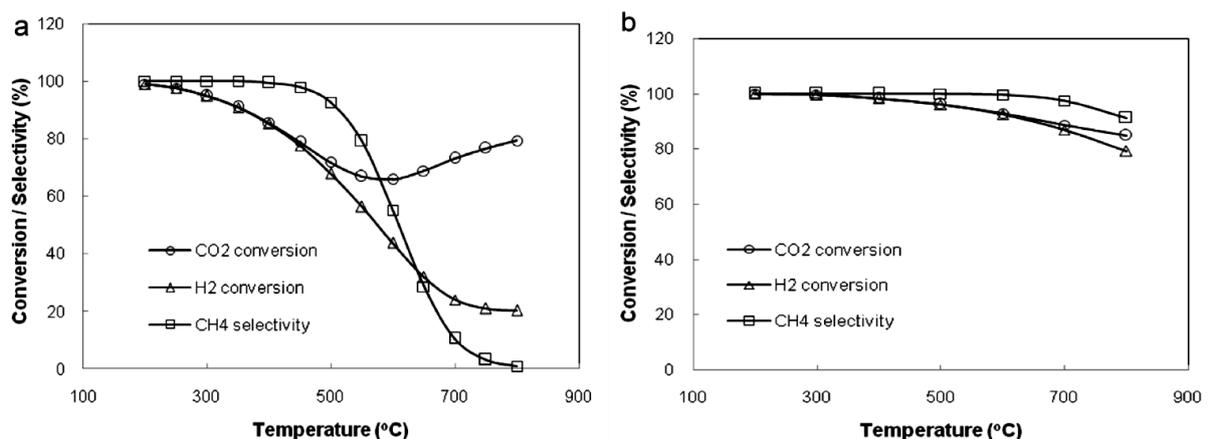


Figure I.5. Effet de la température sur la conversion à l'équilibre de CO₂ et de H₂, et sur la sélectivité en CH₄, à 1 bar (a) et à 25 bar (b) (Sahebdehfar et al., 2015)

A 1 bar et 600 °C, la conversion du CO₂ passe par un minimum, ce qui correspond au maximum de fraction molaire du CO₂ montré dans les résultats de Goa et al. (2012) sur la Figure I.4.

La Figure I.6 montre l'évolution de taux de conversion du CO₂ et de la sélectivité en méthane à l'équilibre thermodynamique à pression entre 3 mbar et 30 bar. Ces profils ont été obtenus par simulation en utilisant la méthode SRK (Soave Redlich Kwong) dans le logiciel Aspen plus, avec un mélange CO₂ :H₂ : N₂=1 :4 :5. Les réactions prises en compte sont la

méthanation du CO₂, la réaction du gaz à l'eau inverse et la réaction de méthanation du CO. Les gaz sont considérés parfaits. Cette figure montre que la conversion du CO₂ et la production du méthane sont bien favorisées à pression élevée et à température relativement basse. Ce qui est conforme avec ce qu'on a cité avant sur la loi de Van't Hoff et le principe de Le Chatelier. L'effet de la pression est visible jusqu'à 20 bar. A 30 bar, la courbe est identique à celle de 20 bar. Une très basse pression (3 mbar) a été simulée car la thèse traite en plus la méthanation sous plasma généré sous vide partiel ($P < 3$ mbar). A pression atmosphérique, l'obtention d'un taux de conversion supérieur à 90 % requiert des températures inférieures à 350°C.

La problématique qui émerge ici est liée à la température de déroulement de la méthanation. De basses températures seront nécessaire pour obtenir des bonnes conversions du CO₂ et sélectivités en méthane. Alors qu'à basse température, la cinétique de la réaction est lente. D'où l'importance du développement d'un catalyseur actif à basse température et qui sera aussi bien sélectif envers le méthane.

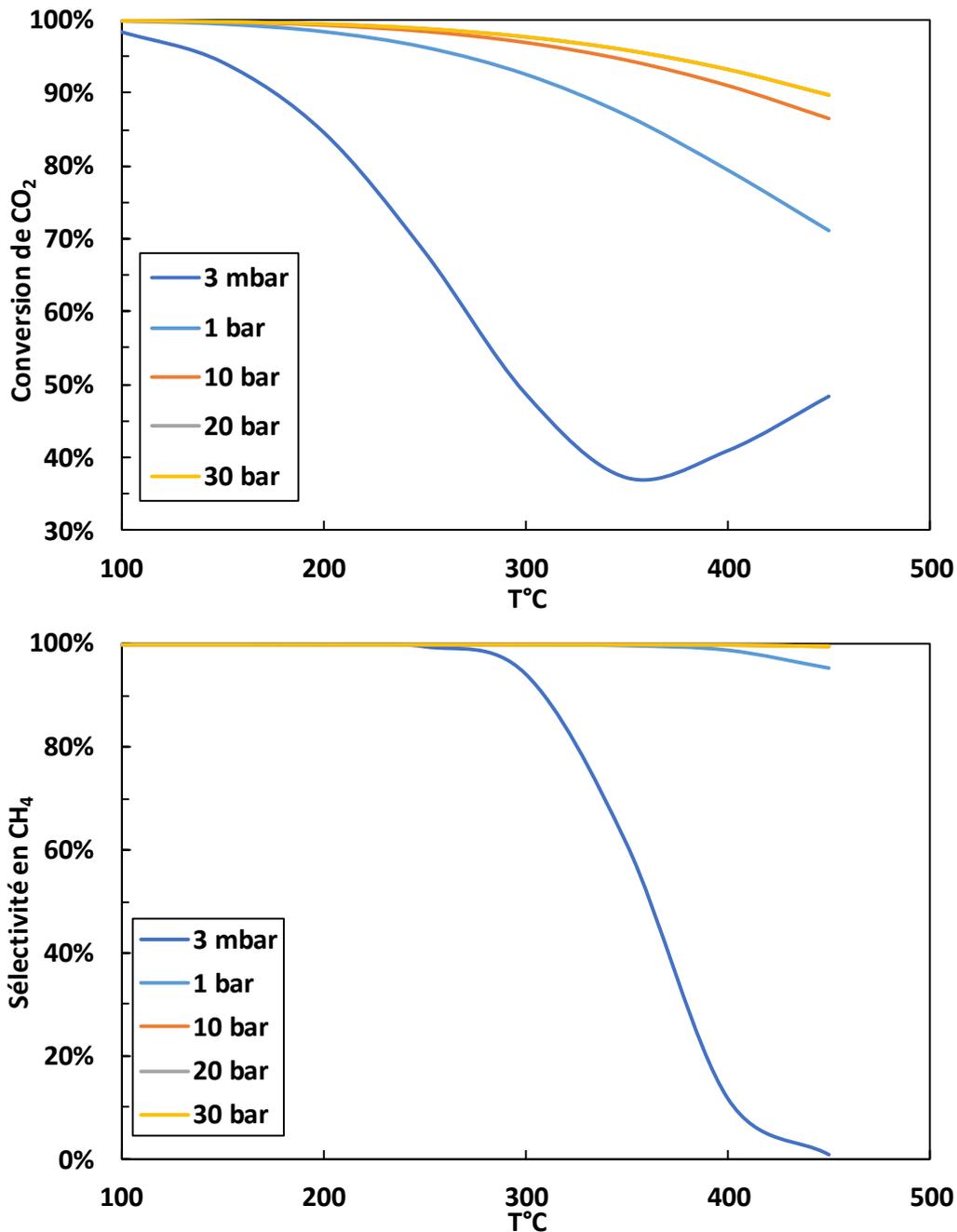


Figure I.6. Evolution de la conversion du CO₂ et de la sélectivité en CH₄ à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température à différentes pressions, H₂/CO₂ =4

Un rapport molaire H₂/CO₂ stœchiométrique est le plus utilisé dans les tests catalytiques. Il s'est avéré être le meilleur choix en termes de la conversion et de la sélectivité en méthane (Gao et al., 2012; Sahebdehfar et al., 2015; Swapnesh et al., 2014). Dans les études de Goa et al. et Sahebdehfar et al., il a été trouvé qu'un rapport H₂/CO₂ = 4 défavorise les réactions conduisant à la formation de coke.

Cette description de la thermodynamique de méthanation du CO₂ montre d'abord que la réaction est favorisée à basse température et haute pression. Le sous-produit principal pendant la méthanation est le CO qui se forme selon la réaction de gaz à l'eau inverse (R5). La réaction de Boudouard peut encore avoir lieu. Les études thermodynamique menées dans la bibliographie montrent qu'un rapport H₂/CO₂ égal à 4 est le meilleur pour la méthanation. Il permet de défavoriser la réaction de Boudouard et d'augmenter la sélectivité en méthane.

I.3. Catalyseurs utilisés dans la méthanation du CO₂

La réduction du CO₂ est un processus accompagné de limitations cinétiques importantes, ce qui nécessite un catalyseur adaptable à la réaction qui répond aux contraintes industrielles en termes d'activité, de sélectivité, de mise en forme et de résistance à la désactivation.

Au cours des dernières décennies, la méthanation du CO₂ a été largement étudiée avec de nombreux catalyseurs à base de différents métaux (Ni, Co, Fe, Cu, Ru, Rh, Ir, Pd, Pt) et de supports (TiO₂, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃, MgAl₂O₄, MgO, ZrO₂, CeO₂, C, MSN, MCM-41, SBA-15, HY, USY) (Panagiotopoulou et al., 2008; Leitenburg et al., 1997; Aziz et al., 2014; Kowalczyk et al., 2008; Calvin H. Bartholomew et al., 1985). Les métaux du groupe VIII B, tels que le Rh, Ru, Ni, Co se sont avérés très actifs (Wang et al., 2011; Wei and Jinlong, 2010). Les métaux nobles présentent une activité et une stabilité élevées à basse température (Garbarino et al., 2016; Tada et al., 2014). Ils sont plus résistants à la désactivation du catalyseur (cokéfaction et frittage) que les autres métaux utilisés. Cependant, leur utilisation industrielle est réduite en raison de leur prix élevé et de leur faible disponibilité.

Les catalyseurs à base de nickel et de ruthénium sont les plus actifs et sélectifs en CH₄. Des supports de grande surface spécifique sont généralement utilisés. La nature du support joue un rôle important dans l'interaction métal-support et influe sur l'activité et la sélectivité de la méthanation.

Des catalyseurs bi- et multifonctionnels sont aussi étudiés pour la méthanation du CO₂.

I.3.1. Catalyseurs à base de nickel

Les catalyseurs à base de nickel supporté sont les plus étudiés parmi les métaux déjà cités. La plupart des études sont arrivées à conclure que le nickel est le meilleur métal utilisé pour la méthanation du CO₂ vu son activité et sa disponibilité à un prix inférieur à celui des autres métaux (Bartholomew and Vance, 1985; Delmelle et al., 2016; Fukuhara et al., 2017). Ses propriétés rendent son utilisation industrielle possible. Les catalyseurs au Ni ne sont actifs qu'à haute température (300–450 °C). À basse température (inférieure à 300 °C), l'interaction entre Ni et CO entraîne la formation des carbonyles Ni(CO)₄ toxiques et la méthanation est inhibée (Agnelli et al., 1994). L'activité d'un catalyseur au Ni dépend de divers paramètres, tels que le type de support, la méthode de préparation de catalyseur, la charge en Ni et la présence d'un second métal.

La teneur en nickel du catalyseur influe sur l'interaction nickel-support et la dispersion du métal, ce qui affecte l'activité et la sélectivité du catalyseur. En général, une bonne dispersion du métal est obtenue lorsque sa teneur est basse. L'augmentation de la teneur en métal entraîne la formation d'agrégats. L'activité catalytique exige la présence de particules de nickel métallique qui peuvent être formées *in situ* si la quantité de Ni est plus grande que celle nécessaire pour couvrir la surface du support avec une monocouche. Si la charge en Ni est plus petite, une pré-réduction sera nécessaire. Le catalyseur contenant des petites particules de Ni obtenues par la réduction de quantités modérées du métal est très sélectif envers le méthane avec absence de formation du CO. Une quantité plus grande de Ni cause la formation de particules de nickel plus grandes et une production importante de CO (Garbarino et al., 2014). Une analyse XRD d'un catalyseur à 16 % en nickel neuf montre la présence de particules de nickel sous forme oxyde, qui après réduction ont une taille entre 10 et 30 nm, contre 30 à 60 nm après utilisation. L'augmentation du pourcentage de nickel entraîne une augmentation de la taille des particules.

Plusieurs études ont montré que l'augmentation de la charge en nickel influe sur l'activité du catalyseur d'une manière significative (Rahmani et al., 2014; J. Liu et al., 2013). Une valeur optimale de la teneur en nickel semble exister, au-delà de laquelle l'activité sera dégradée à cause de la formation des agrégats de particules de nickel et la difficulté d'obtenir

une bonne dispersion. Cette valeur optimale dépend de plusieurs facteurs dont le type de support et la méthode de préparation (Aziz et al., 2015).

Le Tableau I.3 présente des catalyseurs au nickel de la bibliographie avec les conditions de réaction utilisées. Ces catalyseurs sont supportés sur différents supports et préparés par plusieurs méthodes.

Il apparaît que pour utiliser le nickel comme métal actif, il faut opérer sous haute température. La teneur en nickel est un paramètre important dont il faut étudier son effet sur les caractéristiques du catalyseur (dispersion du métal, réductibilité, surface spécifique). Une pré-réduction des catalyseurs à base de nickel est nécessaire parce que le nickel se trouve à l'état oxydé lors de la préparation du catalyseur, alors que l'espèce active pour la méthanation est le nickel métallique.

I.3.2. Effet du support

La nature du support influe considérablement sur la morphologie de la phase active et sa capacité d'adsorption, ainsi que sur les propriétés du catalyseur. Plusieurs supports à grande surface spécifique sont utilisés à l'échelle industrielle tels que l'alumine, silice, zéolithes,...

La nature du support influe fortement sur la performance du catalyseur. Le support peut influencer sur la dispersion de la phase active, sa morphologie et modifier la réductibilité des particules d'oxyde métallique en créant différents types d'interactions entre le support et la phase active. Parmi les supports étudiés, les oxydes tels que Al_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 , Ce-ZrO_2 et les zéolithes ont été largement étudiés en raison de leur grande surface spécifique (Aziz et al., 2015).

L'alumine (Al_2O_3) est fortement étudiée vu son faible prix par rapport à d'autres oxydes, sa stabilité thermique, sa surface spécifique relativement élevée ($\sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$) et sa forte interaction avec le métal déposé. Ce support est connu pour ses propriétés cristallines et texturales et pour ses propriétés amphotères. Ce caractère acide et basique permet à la fois une dispersion du nickel à la surface de l'alumine, et l'adsorption de CO_2 qui a un caractère acide. Rahmani et al. (2014) ont testé des catalyseurs à base de nickel supporté sur l'alumine. Ils ont obtenu une conversion de 80 % avec le 20 % $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ à 350 °C, avec un ratio molaire

$H_2/CO_2 = 3,5$, et $GHSV=9000\text{ h}^{-1}$. Pourtant, il a été trouvé que sur l'alumine, la capacité de réduction du métal est inférieure par rapport à d'autres supports tel que le Y_2O_3 (Oxyde d'yttrium)(Muroyama et al. 2016). L'inconvénient de l'utilisation de l'alumine se manifeste dans la sensibilité du catalyseur au cokage et au frittage à cause de la haute température opérationnelle pendant la méthanation.

L'oxyde de cérium (CeO_2) a montré de bonnes performances envers la méthanation des oxyde de carbone (Tada et al. 2012; Muroyama et al. 2016). En comparaison avec l'alumine, le cerium s'est montré plus actif à basse température. Les caractérisations du catalyseur montrent que la quantité de CO_2 adsorbée sur le Ni/CeO_2 est plus grande que celle sur d'autres catalyseurs, et donc, la large couverture de la surface de CeO_2 par les espèces dérivées du CO_2 , ainsi que la réduction partielle de la surface de CeO_2 en Ce métallique pourraient être les raisons de la performance élevée de CeO_2 par rapport à d'autre support tels que Al_2O_3 , TiO_2 et MgO (Tada et al. 2012). Une réduction d'une partie de CeO_2 en Ce métallique implique un changement de la phase active supposée monométallique (Ni) en bimétallique (Ni-Ce). Par contre, le prix du cérium est bien plus élevé par rapport à d'autres oxydes tels que l'alumine.

La zircone ZrO_2 s'est présenté comme un support très intéressant vu ses propriétés acido-basiques et sa capacité d'adsorption du CO_2 . Le 15 % Ni/ZrO_2 préparé par la méthode de combustion dans l'urée montre une bonne activité et stabilité à cause des petites particules de nickel bien dispersées. Ainsi, il a une grande capacité d'adsorption du CO_2 et il est plus résistant au cokage. Il a permis 60 % de conversion à 300 °C pour un $GHSV$ de $48000\text{ mL.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$ (Zhao et al., 2016). Le ZrO_2 peut se trouver en trois phases amorphes : monoclinique, tétragonale (quadratique) et cubique. Le Ni/ZrO_2 avec des proportions différentes de ZrO_2 amorphe peut être préparé à partir d'un alliage Ni-Zr amorphe par traitement d'oxydation-réduction. Il a été rapporté que le ZrO_2 tétragonale permet une haute conversion du CO_2 et une sélectivité en méthane de 100 % (Yamasaki et al., 2006).

Il a été rapporté que l'utilisation des **supports mixtes** permet une amélioration des performances du catalyseur. L'utilisation d'un support mixte entraîne une modification de l'interaction entre le métal et le support ce qui peut améliorer la dispersion du métal et sa réductibilité. Marinoiu et al. (2015) ont conduit plusieurs recherches sur des catalyseurs supportés sur alumine-silice et ils ont comparé ce support avec la silice seule et le carbone. Ils ont trouvé que le $Ni/Al_2O_3-SiO_2$ est le plus actif et sélectif en CH_4 . A pression atmosphérique,

350 °C et un rapport H₂/CO₂ stœchiométrique (4 :1) ils ont obtenu une conversion supérieure à 70 % avec le Ni/Al₂O₃-SiO₂, 32 % avec Ni/SiO₂ et 8 % avec Ni/C. Mutz et al. (2015) ont essayé d'ajouter le CaO à la formule catalytique comme promoteur de l'alumine. Le 23 % Ni/CaO-Al₂O₃ a été testé et caractérisé. A 400 °C, la méthanation du CO₂ atteint 81 % de conversion et 99 % de sélectivité en méthane. Ainsi, il a été observé que l'addition de cérium dans la formule catalytique de Ru/Al₂O₃ a augmenté la vitesse de la réaction de méthanation. Une variation de la teneur en cérium entre 98 % et 30 % a amélioré la réduction partielle de CeO₂ à la surface, et a augmenté la surface spécifique du catalyseur (Tada et al., 2014).

L'**oxyde mixte Ce-Zr** est considéré comme un support très promoteur de la méthanation du CO₂. Ocampo et al. (2009) ont annoncé que la grande capacité de stockage de l'oxygène par l'oxyde de cérium-zircone ainsi que son habilité à activer le CO₂, et à bien disperser le nickel sont à l'origine de l'activité de ce catalyseur. Le Ni/CeO₂-ZrO₂ préparé par évaporation d'ammoniac s'est montré le plus performant parmi plusieurs catalyseurs préparés par d'autres méthodes. Ce catalyseur est capable d'être réduit à basse température. La caractérisation DRIFTS a montré que la réaction ne passe pas par la formation du CO, mais par la formation des formates qui conduisent à la formation du méthane (Ashok et al., 2017).

Un autre support **composite**, le γ -Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂-CeO₂ a été testé avec le nickel. Lors du dépôt du nickel sur ce support, une dispersion élevée des particules de nickel a été obtenue (Abate et al., 2016).

Danaci et al. (2016) ont étudié la méthanation du CO₂ sur un catalyseur Ni/Al₂O₃ non conventionnel. L'effet de la structure des catalyseurs à base de nickel sur la conversion de CO₂ et la sélectivité en méthane a été étudié en utilisant une structure métallique macroporeuse recouverte avec le Ni/Al₂O₃. Puis les résultats obtenus avec ce catalyseur ont été comparés avec les résultats obtenus lors de l'utilisation d'un catalyseur 12 % Ni/Al₂O₃ conventionnel sous forme de poudre. A une température de 450 °C, un rapport H₂/CO₂ = 4, et une vitesse spatiale de 1500 h⁻¹, une conversion de 90 % et une sélectivité de 98 % sont obtenus avec le catalyseur structuré dont la configuration est bien détaillée dans le papier, alors que dans les mêmes conditions, 66 % de conversion a été obtenue avec le catalyseur en poudre. La Figure I.7 montre les structures métalliques utilisées.

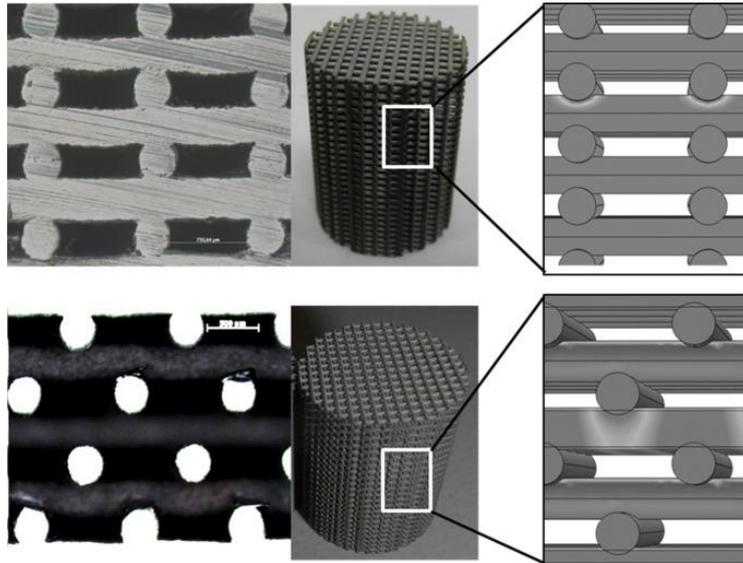


Figure 1.7. Structures métalliques macroporeuse (Danaci et al., 2016)

L'étude de la stabilité des catalyseurs montre une diminution de 8 % de la conversion de CO₂ après 45 h pour les poudres (à 350 °C), alors que le catalyseur structuré montre une bonne stabilité pendant 53 h.

Des conversions et des sélectivités en méthane élevées peuvent être obtenues en utilisant les **zéolithes** comme support. Les zéolithes ont une bonne stabilité thermique et une large surface spécifique. Elles permettent une meilleure dispersion et stabilisation des espèces métalliques du fait de la forte interaction métal-surface des zéolithes. Ainsi elles aident à l'activation du CO₂ (Graça et al., 2014).

Les **zéolithes** peuvent être utilisées avec le nickel, comme un support qui adsorbe l'eau produite par la réaction de méthanation, ce qui permet de déplacer la réaction vers la formation de méthane (Le Chatelier). La Figure 1.8 montre la structure de catalyseur de sorption (Borgschulte et al., 2013).

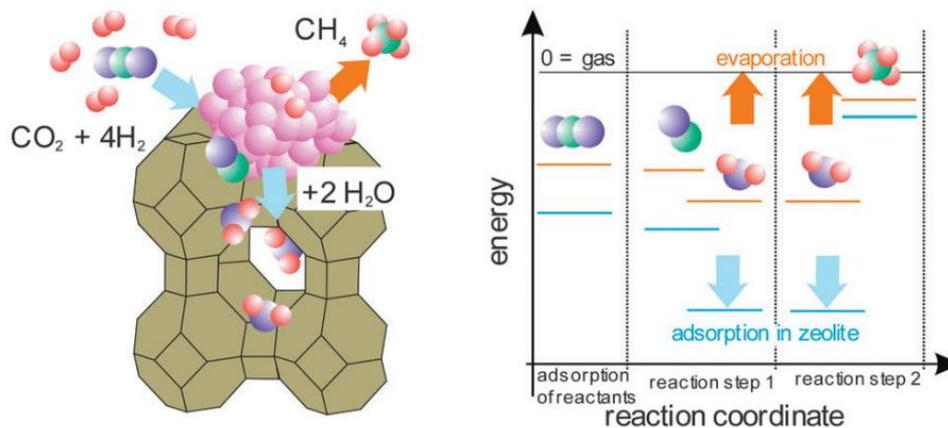


Figure 1.8. A gauche : Structure modèle du catalyseur de sorption ; A droite : Energie libre des réactifs et des produits de la réaction sur un catalyseur conventionnel (orange) et sur le catalyseur de sorption (bleue)(Borgschulte et al., 2013)

Des zéolithes 5A (taille de pore 5 Å) ont été utilisées pour préparer un catalyseur à 6 % wt en nickel. Ce catalyseur est capable d'adsorber l'eau produite par la méthanation avec une capacité de 23 g d'eau par kg de zéolithe. L'eau peut être adsorbée en quantité limitée. Après environ ~1000 s, le catalyseur est saturé, son activité et le rendement en méthane diminuent avec une augmentation de la quantité de CO_2 et du CO à la sortie du réacteur ce qui implique la nécessité d'une régénération. La durée de vie de ce catalyseur est très courte en comparaison des catalyseurs conventionnels, ce qui le rend non utilisable dans un procédé conventionnel (Borgschulte et al., 2013).

Ultérieurement, des travaux ont été effectués avec les zéolithes LTX (13X), et comparés avec les résultats obtenus avec les zéolithes 5A. Ces zéolithes ont des pores de 9 Å, ce qui permet aux molécules de diffuser facilement dans les canaux des zéolithes, et une capacité de sorption d'eau de 26 g d'eau par kg de zéolithe. Les caractérisations des catalyseurs préparés ont montré que la taille des particules nickel est de 20-30 nm, et que la température de réduction optimale du 5 % Ni/13X est 300°C. A cette température, une extrapolation faite par Wang et LeVan (2009) montre une capacité de sorption de 2,9 g d'eau par kg de zéolithe pour le 5A et 6,7 g d'eau par kg de zéolithe pour le 13X. Ces valeurs sont beaucoup plus faibles que celles obtenues à température ambiante. La conversion obtenue avec ce catalyseur est comparable à celle obtenue avec le 5A, ainsi, la sélectivité est 100 % pour les deux. L'utilisation de ce type de catalyseur reste limitée par la faible capacité d'adsorption de l'eau, car malgré

l'amélioration rapportée par les zéolithes 13X, cette capacité reste faible et permet un temps d'opération très court.

En comparant tous ces types de support utilisés dans la bibliographie, l'alumine se montre comme un support intéressant vu son prix, sa surface spécifique et son interaction avec le nickel. Par contre, l'utilisation de ce support nécessite une haute température pour activer le catalyseur, et donc plus d'optimisation est indispensable pour améliorer l'activité du catalyseur final et la sélectivité en méthane à basse température.

Catalyseur	Méthode de préparation	T	H ₂ /CO ₂	GHSV		X _{CO2}	S _{CH4}	Y _{CH4}	Stabilité	Ref.
		°C		mL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	h ⁻¹	%	%	%		
10%Ni/CeO ₂	Hard-Template	360	4	45000		91	100	91	7,3 % dans 700 min	(Zhou et al., 2017)
20% Ni/Al ₂ O ₃	Imprégnation	350	3.5	9000		80	100	80	Stable pendant 600 min	(Rahmani et al., 2014)
15%Ni/ZrO ₂	Combustion	300	4	48000		60	100	60	Stable pendant 150 h	(Zhao et al., 2016)
23%Ni/CaO- Al ₂ O ₃	commercial	400	4	48000		81	99	80	-	(Mutz et al., 2015)
10% Ni/Al ₂ O ₃	Imprégnation	400	4	10000		60	95	57	14,8 % pendant 60 h	(Liu et al., 2018)
10%Ni/OMA	EISA	400	4	10000		70	95	66,5	-	(Liu et al., 2018)
15%Ni/TiO ₂	Imprégnation	340	4		2400	80	95	76	10,9 % pendant 81 h	(Liu et al., 2013)
15%Ni/TiO ₂	Dépôt - précipitation	260	4		2400	96	99	95	3 % pendant 81 h	(Liu et al., 2013)
10%Ni/Y ₂ O ₃	imprégnation	300	4	20000		77	96	80	2,8 % pendant 50 h	(Muroyama et al., 2016)
10%Ni/Ce _{0.72} Zr _{0.28} O ₂	Sol-gel	350	4		43000	85,7	99,7	85,5	9,8 % pendant 150 h	(Ocampo et al., 2009)
14%NiUSY	Imprégnation	400	4	86000		66	94	62	5 % dans 10 h	(Graça et al., 2014)
10%Ni/β-zéolithes	imprégnation	360	4		15000	96	-	-	-	(Jwa et al., 2013)
60%NiO/SiO ₂	-	350	4		1200	86	95	80	Stable pendant 40 h	(Müller et al., 2013)

Tableau I.3. Performances de catalyseurs au Ni supportés sur différents types de support et préparés par différentes méthodes

1.3.3. Effet de la méthode de préparation

La méthode de préparation des catalyseurs constitue un facteur important car elle conditionne les interactions entre le métal et le support. Elle influe en même temps sur l'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur en affectant la dispersion de la phase active. Les catalyseurs au nickel sont généralement préparés par plusieurs méthodes telles que l'imprégnation (Cai et al., 2011), dépôt-précipitation (DP) (Ashok et al., 2016), pseudo sol-gel ou par mélange mécanique.

Liu et al. (2013) ont préparé le Ni/TiO₂ par deux méthodes différentes, l'imprégnation et le dépôt-précipitation. Les particules de Ni sont bien dispersées sur le TiO₂ dans le cas du dépôt (taille de particules 22 nm). Le 15 % Ni/TiO₂ préparé par dépôt se montre plus actif à basse température, il a abouti à 96 % de conversion et 99 % de sélectivité en méthane à 260 °C, alors que le 15 % Ni/TiO₂ préparé par imprégnation n'a abouti qu'à 80 % de conversion à 340 °C, avec un rapport stœchiométrique H₂/CO₂ et un GHSV = 2400 h⁻¹. Cependant, lors de l'utilisation de la méthode de dépôt-précipitation, une partie du nickel ne précipite pas à la réaction.

Il a été rapporté que le catalyseur au nickel préparé par évaporation d'ammoniac a donné une performance catalytique supérieure à des températures de réaction plus basses en comparaison avec les autres méthodes telles que l'imprégnation et la précipitation. Les performances de ce catalyseur sont liées à la capacité du catalyseur à être activé à basse température (Ashok et al., 2016).

Le chauffage par micro-ondes s'est montré ces dernières décennies comme une méthode efficace dans la préparation des catalyseurs. Cette technique permet une génération interne de la chaleur. Toutes les particules sont chauffées rapidement et uniformément. Il permet un séchage rapide et une distribution uniforme du métal dans le support. Par contre, dans le cas des matériaux ayant une bonne absorption des micro-ondes, la vitesse de cristallisation est trouvée plus faible que le chauffage classique. En plus, cette méthode présente l'inconvénient de chauffage sélectif lors de la présence de plusieurs matériaux ayant différentes absorbances.

Il a été constaté qu'à haute température de calcination les espèces métalliques migrent de la surface externe vers des endroits internes, où l'énergie d'activation pour leur réduction est plus élevée. Bacariza et al. (2016) ont comparé le NiUSY préparé conventionnellement et sous micro-ondes. Ils ont trouvé que l'utilisation des micro-ondes pour la préparation des catalyseurs à base de nickel supportés sur des zéolithes cause une perte de la cristallinité des zéolithes et bloque ses pores. L'augmentation de la température de réduction influe sur l'activité du catalyseur mais cette influence dépend de la charge en métal et de la méthode de séchage. Par contre, Azzolina Jury et al. (2014) ont trouvé que la préparation des zéolithes ZSM-11 sous micro-ondes réduit le temps de préparation d'un facteur de 3 à 4,6, améliore la cristallinité des zéolithes (39 % de plus en cristallinité en comparaison avec la ZSM-11 conventionnelle), et réduit la consommation d'énergie. De plus, une nouvelle morphologie des particules sous forme d'aiguille a été observée.

La méthode de préparation constitue donc un facteur important dictant la performance du catalyseur. La méthode utilisée doit permettre à la fois une activité acceptable du catalyseur et de satisfaire aux contraintes économiques et techniques.

1.3.4. Catalyseurs à base de métaux nobles

La conversion du CO₂ en méthane a été étudiée avec des catalyseurs à base de métaux nobles tels que le ruthénium, le rhodium et le palladium. Le ruthénium et le rhodium sont les plus communs des métaux nobles utilisés dans la méthanation. Ils sont parmi les métaux les plus actifs et sélectifs en méthane. Leur activité et sélectivité dépendent largement de la dispersion de la phase active et du type de support. Leur intérêt se manifeste par leur activité à basse température, leur stabilité et leur résistance aux atmosphères oxydantes et à la cokéfaction. Leur activité élevée pourrait être due à la forte dispersion de la phase métallique sur la surface du support (Abe et al., 2009; Garbarino et al., 2016, 2015; Kim et al., 2016; Müller et al., 2013; Ruterana et al., 1990; Scirè et al., 1998; Kwak et al., 2013).

Abe et al. (2009) ont préparé plusieurs catalyseurs au Ru supporté sur TiO₂. Ils ont obtenu un rendement de 100 % en méthane à 160 °C avec le 0,8 % Ru/TiO₂ dont la taille des particules de Ru est de 2,5 nm. Ils ont trouvé que la taille des particules de Ru contrôle l'activité de l'hydrogénation du CO₂. Ainsi, il a été rapporté que le Ru supporté sur un support binaire TiO₂-Al₂O₃ a permis une meilleure activité en comparaison avec le Ru/Al₂O₃. Les

caractérisations effectuées sur les 2 catalyseurs ont révélé une diminution de la taille des particules de nickel lors de l'incorporation de TiO_2 dans la formule catalytique. La taille des particules de nickel est passée de 4,3 nm sans TiO_2 à 2,8 nm après addition de TiO_2 . La vitesse de conversion du CO_2 avec le support binaire était 3 fois plus élevée que celle avec l'alumine, 0,59 mol. $\text{g}_{\text{Ru}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ de CO_2 ont été converti avec le support mixte contre 0,19 mol $\text{g}_{\text{Ru}}^{-1}.\text{h}^{-1}$ avec l'alumine (Xu et al., 2016).

Xu et al. (2016) ont constaté que la taille des particules de Ru n'est pas le seul facteur qui influe sur l'activité de catalyseur, ils ont trouvé qu'une réduction à 600 °C amène le catalyseur à une activité optimale tout en augmentant légèrement la taille des particules de Ru. La méthanation du CO_2 implique la dissociation de liaison C-O, et il apparaît qu'une légère augmentation de la taille des particules de Ru favorise sa dissociation. En plus, elle augmente la sélectivité vers le méthane.

Le 3 % Ru/ Al_2O_3 a permis 96 % rendement en méthane sans coproduction de monoxyde de carbone à 300 °C à une vitesse spatiale de 15000 h^{-1} (Garbarino et al., 2015). Le catalyseur a commencé à être bien actif à partir de 350 °C. A 400 °C une légère formation du CO a été observée.

D'autres métaux nobles tels que le palladium, le platine et le molybdène sont encore utilisés dans la réaction de méthanation du CO_2 . La nature du support influe sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs à base de palladium. Des tests sur plusieurs supports montrent que le palladium supporté sur l'alumine est le moins performant alors que le Pd/ TiO_2 est le plus performant. A pression atmosphérique, le seul produit détecté avec le Pd est le méthane. La dispersion du Pd joue un rôle significatif dans la méthanation. Lorsqu'il est bien dispersé la sélectivité de la réaction est orientée vers le méthane alors que lorsqu'il est mal dispersé la réaction du gaz à l'eau inverse domine. Pour une haute pression, à 9,5 bar, il a été observé une production importante de méthanol (Erdöhelyi et al., 1986). Ainsi, des catalyseurs à base de nanoparticules de palladium de forme contrôlée, incorporés dans de la silice mésoporeuse sont testés dans l'hydrogénation du CO_2 (Martins et al., 2015). Il a été constaté que l'orientation de la surface cristallographique du palladium et le nombre de coordination des atomes de la surface jouent un rôle important dans l'adsorption des réactifs et des intermédiaires ce qui influe sur l'activité et la sélectivité du catalyseur. Le Pd-Mg/ SiO_2 a montré une sélectivité de 95 % en méthane avec une conversion de 59 % à 450 °C. Un

mécanisme en deux étapes est proposé : le palladium assure la dissociation de l'hydrogène pour les carbonates formés sur le magnésium pour aboutir au méthane.

Au final, même s'ils démontrent des bonnes activités et sélectivités en méthane en plus de leur stabilité, l'utilisation des métaux nobles dans des catalyseurs industriels est limitée en raison de leur prix élevé et de leur faible disponibilité.

1.3.5. Catalyseurs bimétalliques : effet de l'addition d'un 2^{ème} métal

D'après ce qui a été vu dans la section précédente, il a été conclu que les catalyseurs au nickel souffrent d'une désactivation sévère due au frittage, au soufre, au cokage, ainsi que d'autres facteurs. Dans le but d'améliorer leur activité à basse température, leur stabilité et leur résistance à la désactivation, des essais ont été effectués pour ajouter un autre métal, tel que le Fe, Zr, Co, La, Y et Mg, à la formule catalytique des catalyseurs au nickel. L'addition d'un second métal induit des changements radicaux dans leur structure électronique et géométrique (Younas et al., 2016). Le Tableau I.4 montre quelques exemples de catalyseurs bimétalliques de la bibliographie.

Catalyseur	GHSV mL.g _{cat} ⁻¹ .h ⁻¹	P Bar	T °C	X _{CO₂} %	S _{CH₄} %	Y _{CH₄} %
35Ni5Fe/Al ₂ O ₃ Xerogel (Hwang et al., 2012)	9600	10	220	63,4	99,5	93,1
35Ni5Zr/Al ₂ O ₃ Xerogel (Hwang et al., 2012)	9600	10	220	61,6	99,1	61
35Ni5Y/Al ₂ O ₃ Xerogel (Hwang et al., 2012)	9600	10	220	58,4	99,5	58,1
35Ni5Mg/Al ₂ O ₃ Xerogel (Hwang et al., 2012)	9600	10	220	54,2	99,5	53,9
10Ni0,5Pt/Al ₂ O ₃ (Mihet and Lazar, 2018)	5800	1	300	83,4	98,7	82,3
10Ni0,5Pd/Al ₂ O ₃ (Mihet and Lazar, 2018)	5800	1	300	90,5	98,7	89,3
10Ni0,5Ru/Al ₂ O ₃ (Mihet and Lazar, 2018)	5800	1	300	64,7	98,7	63,9
10Ni3Co/Al ₂ O ₃ (Liu et al., 2018)	10000	1	400	70	96	68
10Ni3Co/OMA (Liu et al., 2018)	10000	1	400	78	99	77
CeNiUSY (Westermann et al. 2017)	43000	1	400	55	86	47

Tableau I.4. Comparaison de l'activité, sélectivité et rendement en méthane de catalyseurs bimétalliques de la bibliographie

L'addition d'un autre métal (Fe, Co, La et Ce) au Ni/ZrO₂ a permis de favoriser la dispersion du nickel, d'augmenter la quantité des particules de nickel réduites et d'améliorer la stabilité thermique des catalyseurs. Le fer a montré une efficacité supérieure à celle des

autres métaux ajoutés en termes de conversion du CO₂ et de la sélectivité en méthane (Lu et al., 2016).

L'addition de cérium au catalyseur NiUSY permet une meilleure adsorption du CO₂ due à la présence de CeO₂ qui apporte au catalyseur plus de sites d'adsorption et d'activation. Le 5 % Ni-15 % CeUSY s'est montré plus actif que le 14 % NiUSY déjà testé par les mêmes auteurs. Ainsi, aucune formation des carbonyles a été observée. La présence de cérium permet au nickel de dissocier plus d'hydrogène. Ce catalyseur a permis une augmentation de 30 % de la conversion à 400 °C en comparaison avec le même catalyseur sans cérium (Westermann et al., 2017). Cependant, le cérium reste un métal coûteux par rapport à d'autres métaux tels que le fer et le cobalt, et 15 % est considéré comme un pourcentage élevé à ajouter d'un métal assez cher.

L'utilisation des catalyseurs bimétalliques à base de nickel et d'un métal noble a attiré l'attention pour l'effet de ce dernier sur l'activité et la stabilité des catalyseurs. Le 10 % Ni 1 % Ru supporté sur l'alumine, préparé par co-imprégnation a permis une conversion du CO₂ de 82 % à 400 °C et à une vitesse spatiale de 9000 h⁻¹ (0,1 g de catalyseur utilisé). Ce catalyseur s'est montré très stable et actif pendant 100 h de la réaction, ainsi, il a été plus résistant au soufre. Des caractérisations spécifiques du catalyseur permettent de proposer un mécanisme pour la réaction qui passe par la formation du CO adsorbé sur les particules du ruthénium qui réagit après avec l'hydrogène activé sur le nickel pour former le méthane (Zhen et al., 2014). Mihet et al. (2018) ont rapporté une amélioration de la réductibilité des catalyseurs dans l'ordre Ni-Rh > Ni-Pt > Ni-Pd, et de la dispersion du métal dans l'ordre Ni-Pt > Ni-Rh > Ni-Pd. Ils ont trouvé que l'addition de Pt et de Pd induit une amélioration de l'activité des catalyseurs dans l'intervalle entre 180 et 270 °C. Le catalyseur Ni-Pd était le plus performant dans leur étude, ayant une conversion de 90,5 % à 300 °C, 5800 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹ et pour une masse de catalyseur de 0,3 g. Pourtant, le prix des métaux nobles constitue toujours une barrière à leur utilisation par rapport aux métaux non nobles ayant un prix raisonnable.

Buang et al. (2008) ont testé plusieurs catalyseurs Ni/M/Pr ou Pr est le praséodyme et M = Mg, Zr, Mo, Mn, Co, Fe, et Cu. Ils ont trouvé que quelques éléments parmi ces métaux peuvent améliorer la conversion du CO₂, tels que le magnésium, le cobalt et le fer, le cobalt montrant une bonne conversion et rendement en CH₄ avec un ratio Ni/Co/Pr = 60:30:10 à 350 °C. Le Ni/Co/Pr avec un ratio optimal de 60:35:5 a été identifié pour être en mesure

d'accomplir presque 100 % de la conversion du CO₂. Le cobalt (Co) s'est révélé intéressant, car il a montré une amélioration de la dispersion métallique de Ni et une augmentation la stabilité du catalyseur et de sa résistance à la désactivation (Koh et al., 2007; Tang et al., 1998; Choudhary et al., 1998). La co-imprégnation du cobalt avec le nickel sur SiO₂ a permis une bonne conversion entre 250 °C et 350 °C. Une conversion de 95 % avec une sélectivité en méthane de 98 % est obtenue avec le Co-Ni/Al₂O₃ à 320 °C (Nifantiev et al., 2013). Liu et al. (2018) ont étudié l'effet du Co sur le catalyseur ordonné Ni/Al₂O₃ mésoporeux. Une conversion de 78 % a été obtenu avec leur catalyseur 10 % Ni 3 % Co supportés sur alumine mésoporeuse ordonnée, à 400 °C et 10000 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹. Xu et al. (2018) ont rapporté que le cobalt augmente l'activité des catalyseurs au nickel à basse température. Chen et al. (2011) ont attribué la haute performance des catalyseurs Ni-Co à la formation d'un alliage Ni-Co sur les catalyseurs après la réduction. Yu et al. (2013) ont également révélé la formation d'alliage Ni-Co dans leur catalyseur. Ils ont constaté que la dispersion a été accrue, ce qui a réduit la taille des particules de Ni à la surface du catalyseur. D'autres auteurs (Takanabe et al., 2005) ont constaté que l'addition du cobalt a diminué la dispersion du Ni.

Devant ce débat sur l'effet du cobalt sur les catalyseurs à base de Ni, plus d'investigations doivent être effectuées pour valider son influence sur la réductibilité, la dispersion et ensuite l'activité des catalyseurs à base de nickel. Surtout que les deux travaux effectués sur l'addition de cobalt dans la bibliographie (Liu et al. 2018, Xu et al. 2018) ont travaillé principalement sur un support mésoporeux ordonné, qui lui encore a son influence sur les catalyseurs.

1.3.6. Désactivation des catalyseurs

En méthanation du CO₂, les catalyseurs au Ni supportés souffrent des différents phénomènes de désactivation tels que le frittage des particules de nickel et le dépôt de coke à cause de la forte exothermicité de la réaction. Dans son étude détaillée sur les mécanismes de désactivation des catalyseurs, Bartholomew (2001) a d'abord classé les causes de désactivation en trois grosses catégories : **chimique**, **thermique** et **mécanique**. Dans la première catégorie, il a parlé de l'empoisonnement de catalyseur par adsorption des espèces sur les sites actifs, telle que l'adsorption de sulfure sur le nickel dans le cas de méthanation. Ainsi cette catégorie inclue les réactions entre le fluide et les particules de catalyseur.

L'exemple le plus concret de ce type de désactivation est la formation des carbonyles $\text{Ni}(\text{CO})_4$ lors de la méthanation à basse température.

La dégradation thermique cause le frittage du catalyseur et donc la perte d'une partie de la phase active. La désactivation mécanique prend deux formes : l'encrassement et l'attrition. L'encrassement est le dépôt physique des espèces à la surface du catalyseur, comme le dépôt de coke provenant de la réaction de Boudouard pendant la méthanation à très haute température. L'attrition est due à l'usure du catalyseur provenant des stress thermiques ou mécaniques.

Le soufre est un contaminant critique, si bien que des traces de l'ordre de 15 à 100 ppb peuvent affecter de façon irréversible l'activité du catalyseur (C. H. Bartholomew et al., 1979; Fitzharris et al., 1982). Un seul atome de soufre peut affecter plusieurs sites actifs. Cela est dû à la forte liaison entre le soufre et les particules métalliques. L'adsorption de soufre bloque les sites actifs, accélère le frittage et favorise l'oxydation du nickel métallique. Il affecte principalement les sites d'adsorption réversible de CO, par contre les sites responsables de la dissociation de CO qui mènent finalement au CH_4 sont moins affectés, ce qui est présenté sur la Figure I.9 (Legras et al., 2014)

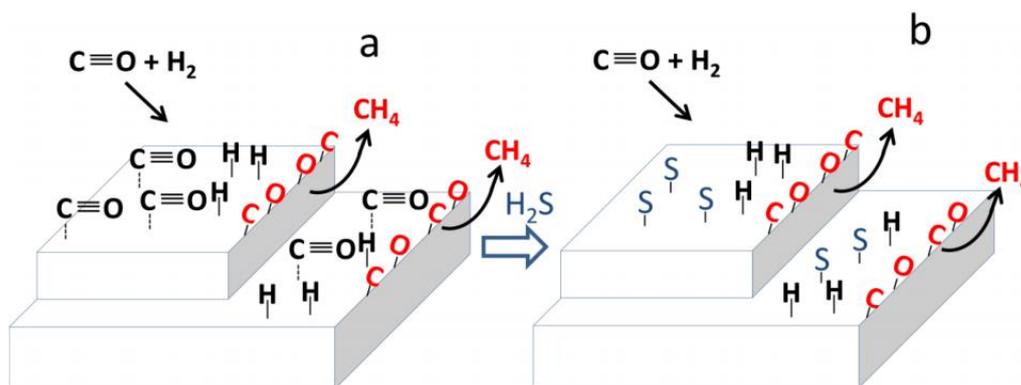


Figure I.9. Effet du soufre sur le catalyseur $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Legras et al., 2014)

Müller et al. (2013) ont étudié l'effet du SO_2 sur la méthanation. Une concentration de SO_2 de 80 ppm est une contamination typique dans la plupart des flux de gaz. Ils ont rapporté une diminution de la conversion de 1,36 % par heure de réaction. A noter que la désactivation résultante de la présence du SO_2 est beaucoup plus faible que celle de H_2S . Cette dernière

molécule a une $\Delta H_{f(298)}^0$ de -21 kJ.mol^{-1} , et donc l'énergie nécessaire pour sa décomposition est plus faible que celle nécessaire pour décomposer le SO_2 ayant une $\Delta H_{f(298)}^0$ de -297 kJ.mol^{-1} .

Or, les catalyseurs au nickel sont susceptibles à se désactiver par plusieurs phénomènes. Il est primordial de tenir compte de ce problème lors de la préparation du catalyseur, et d'effectuer des tests catalytiques de longue durée pour confirmer sa stabilité et sa résistance aux différents phénomènes de désactivation.

I.4. Cinétique et mécanisme de la réaction de méthanation

I.4.1. Mécanisme de la méthanation

La méthanation est un processus catalytique qui, suivant le catalyseur (métal et support) utilisé peut produire du méthane, et/ou du CO. Bien que plusieurs études se soient focalisées sur le mécanisme de la méthanation, la nature des sites sur lesquels le CO_2 est adsorbé et activé, les espèces formées sur les sites actifs et les voies de la réaction sont toujours des points de débat selon le type de catalyseur utilisé ainsi que les conditions de la réaction (Baraj et al., 2016).

Certains auteurs ont proposé que l'activation du CO_2 puisse se produire sur le support (Aldana et al., 2013; Prairie et al., 1991; Pan et al., 2014; Marwood et al., 1997). D'autres suggèrent qu'elle se produit sur le métal (Zheng et al., 2016; Beuls et al., 2012; Eckle et al., 2011). Les caractérisations et les évaluations effectuées dans les deux cas qui valident les deux hypothèses nous portent à croire que le CO_2 peut être chimisorbé à la fois sur les oxydes métalliques (support) et les métaux purs. En utilisant des catalyseurs à base de nickel, la plupart des études ont conclu que le CO_2 est activé sur le support (Daturi et al., 2000; Lavalley, 1996; Pokrovski et al., 2001; Solis-Garcia and Fierro-Gonzalez, 2019).

En général, deux voies sont proposées pour la réaction de méthanation. La première propose la conversion du CO_2 en CO via la réaction de gaz à l'eau inverse, puis la transformation du CO en CH_4 par la même voie que la méthanation du CO (Peebles et al. 1983; Eckle et al. 2011; Borgschulte et al. 2013). La deuxième voie propose une méthanation directe du CO_2 (Mills and Steffgen, 1974; Sharma et al., 2011). Actuellement, il est généralement admis pour la plupart des catalyseurs que le CO adsorbé formé par dissociation directe du CO_2

ou par réduction des carbonates et/ou des formates est considéré comme le vrai intermédiaire impliqué dans la formation de CH₄. Le CO adsorbé peut se dissocier en C et O qui seront après hydrogénés en CH₄ et H₂O. Eckle et al. (2011) ont rapporté que la formation et la décomposition des formates a joué un petit rôle dans la méthanation du CO₂ sur un catalyseur à base de Ru. Karelovic et al. (2013) ont étudié la méthanation à basse température sur le Rh/TiO₂. En se basant sur une comparaison cinétique, il a été conclu que la dissociation du CO₂ en CO adsorbé procède via l'hydrogène par formation d'hydrure de carbonyle sur le Rh. Aldana et al. (2013) ont étudié la méthanation sur un catalyseur au nickel supporté sur le cérium-zirconium. A l'opposé des résultats ci-dessus, l'hydrogène est dissocié sur le nickel métallique et le CO₂ est activé sur le cérium-zirconium en carbonate qui sera hydrogéné en formate puis en espèces méthoxy.

Une variété de propositions mécanistiques pour la méthanation du CO₂, parfois en contradiction, est rapportée dans la bibliographie. Ceci est principalement dû à la réactivité relativement faible de la molécule de CO₂. Les deux intermédiaires proposés sont le CO et les formates selon les sites de dissociation du CO₂.

1.4.2. Cinétique de la réaction

La plupart des modèles cinétiques développés dans la bibliographie sont des modèles établis dans des réacteurs isothermes, ou supposés isothermes. Parmi les modèles développés dans la bibliographie, le modèle de Xu et Froment (1989) est bien détaillé et très utilisé. Les auteurs ont proposé trois équations de vitesse pour décrire la cinétique de la méthanation du CO et du CO₂ ainsi que la réaction du gaz à l'eau inverse (Water Gas Shift WGS). Les expériences ont été faites dans le cadre d'une étude de la cinétique de reformage du méthane sur le catalyseur 15,2 % Ni/MgAl₂O₄. Les expériences ont été menées entre 300°C et 400 °C sous des pressions entre 3 et 10 bar. Le ratio H₂/CO₂ a été varié entre 0,5 et 1. Les auteurs ont proposé 11 réactions dans leur mécanisme réactionnel dont trois jouent un rôle principal : la méthanation du CO(I), la réaction inverse du gaz à l'eau (II) et la méthanation du CO₂ (III). Les énergies d'activation trouvées pour les trois réactions sont respectivement de 240,1 ; 67,1 et 243,9 kJ.mol⁻¹.

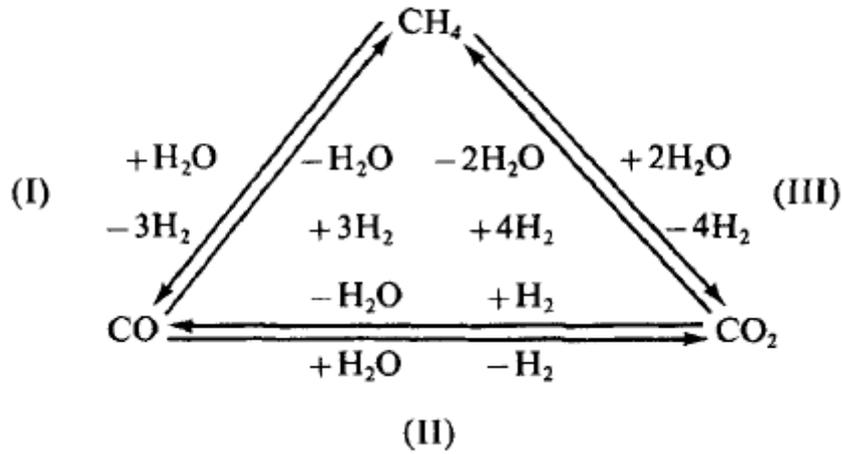


Figure I.10. Modèle cinétique proposée par Xu et Froment (1989)

Les lois de vitesses proposées sont comme suit :

$$r_{\text{mét-CO}_2} = - \frac{k_3 \left(\frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2}{P_{\text{H}_2}^{3.5}} - \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}^{0.5}}{K_{\text{mét-CO}_2}} \right)}{\text{DEN}^2} \quad \text{Équation I. 10}$$

$$r_{\text{mét-CO}} = - \frac{k_1 \left(\frac{P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}^{2.5}} - \frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2}^{0.5}}{K_{\text{mét-CO}}} \right)}{\text{DEN}^2} \quad \text{Équation I.11}$$

$$r_{\text{RWGS}} = - \frac{k_2 \left(\frac{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}} - \frac{P_{\text{CO}_2}}{K_{\text{RWGS}}} \right)}{\text{DEN}^2} \quad \text{Équation I.12}$$

$$\text{DEN} = 1 + K_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + K_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}} / P_{\text{H}_2} \quad \text{Équation I.13}$$

k_1 , k_2 et k_3 sont les constantes cinétiques des trois réactions. K_{CO} , K_{CH_4} , K_{H_2} et $K_{\text{H}_2\text{O}}$ sont les constantes d'adsorption. La constante d'adsorption du CO_2 a été trouvée négligeable par les auteurs et c'est pourquoi elle est absente dans le dénominateur.

Un autre modèle détaillé a été développé par Weatherbee et Bartholomew (1982) en utilisant le Ni/SiO₂ comme catalyseur. La vitesse de méthanation du CO₂ a été mesurée en fonction de la pression partielle des réactifs (à 1,4 bar) et de la température (227 -327 °C). Un mécanisme de type Langmuir-Hinshelwood a été adapté. Une pression partielle très faible des réactifs a été prise en compte dans ce modèle. Une énergie d'activation de 94 kJ.mol⁻¹ a été estimée. La loi de vitesse est exprimée comme suit :

$$r_{CH_4} = \frac{kP_{CO_2}^{0,5}P_{H_2}^{0,5}}{\left(1 + K_1P_{CO_2}^{0,5}P_{H_2}^{0,5} + K_2P_{CO_2}^{0,5}P_{H_2}^{0,5} + K_3P_{CO}\right)^2} \quad \text{Équation I. 14}$$

Récemment, Falbo et al. (2018) ont étudié un modèle basé sur l'approche de Lunde et Kester (1973) qui ont utilisé un facteur empirique n pour modifier l'expression de la vitesse de la réaction de méthanation, pour avoir une expression qui correspond aux observations expérimentales. Les deux études sont faites sur le catalyseur 0,5 % Ru/Al₂O₃.

Lunde et Kester (1973) ont exprimé la loi de vitesse et la constante d'équilibre comme suit :

$$r_{CO_2} = k \left[P_{CO_2}^n P_{H_2}^{4n} - \frac{P_{CH_4}^n P_{H_2O}^{2n}}{K_{eq}^n} \right] \quad \text{Équation I.15}$$

Où n est le facteur empirique.

$$K_{eq}(T) = \exp \left[\left(\frac{1}{1,987} \right) \left(\frac{56000}{T^2} + \frac{34633}{T} - 16,4 \times \ln T + 0,00557 \times T \right) + 33,165 \right] \quad \text{Équation I.16}$$

Le modèle modifié par Falbo prend en compte l'effet inhibiteur de l'eau sur la méthanation. Leur loi de vitesse modifiée est :

$$r_{CO_2} = \frac{k}{1 + aP_{H_2O}} \left[P_{CO_2}^n P_{H_2}^{4n} - \frac{P_{CH_4}^n P_{H_2O}^{2n}}{K_{eq}^n} \right] \quad \text{Équation I.17}$$

Le paramètre a sert à modifier la dépendance de la vitesse sur la pression partielle de H₂O.

Falbo et al. (2018) ont reporté une meilleure concordance des résultats après avoir tenu compte de l'effet de l'eau. Une énergie d'activation de 75 kJ.mol⁻¹ et un facteur n égal à 0,152 ont été estimés.

Le modèle empirique développé par Lunde et Kester (1973) se montre capable de prédire l'activité du catalyseur sur une large gamme de conversion.

I.5. Réacteurs utilisés et procédés industriels de méthanation

I.5.1. Réacteurs

Due à la nature exothermique de la réaction, le design du réacteur constitue un point critique dans la mise au point d'un procédé de méthanation du CO₂ ainsi que dans sa modélisation. L'augmentation en échelle nécessite effectivement la capacité à contrôler la température dans l'installation. Les réacteurs les plus utilisés sont des réacteurs à lit fixe et à lit fluidisé. Les réacteurs échangeurs se sont montrés intéressants et prometteurs. D'autres types de réacteurs tels que les réacteurs structurés et les réacteurs membranaires montrent des résultats intéressants mais présentent en même temps des problèmes de coût et de difficulté de fabrication par rapport aux réacteurs classiques.

La Figure I.11 montre une classification des réacteurs utilisés pour la méthanation, proposée par Rönsch et al. (2016) en fonction de la température dans le réacteur.

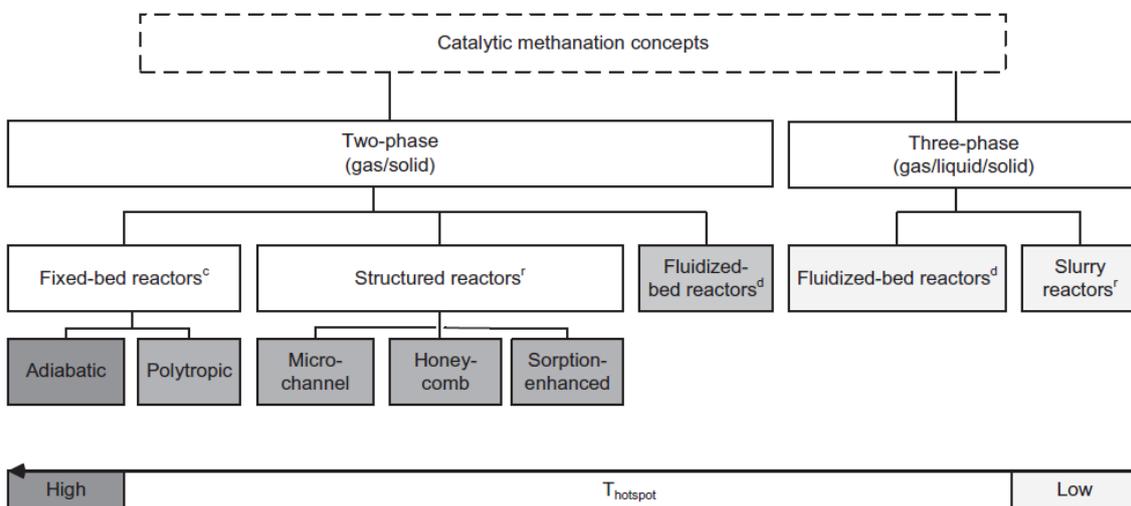


Figure I.11. Différents réacteurs utilisés dans la méthanation : c - commercial, d - démonstration, r - recherche (Rönsch et al., 2016)

Les premiers réacteurs de méthanation sont les réacteurs à **lit fixe**. Les réacteurs à lit fixe sont des réacteurs tubulaires remplis de particules de catalyseurs. Ces réacteurs sont les plus courants pour les applications industrielles chimiques en raison de la possibilité de les

charger avec une grande quantité de catalyseur ainsi que la facilité d'utilisation. En raison de l'exothermicité élevée de la réaction de Sabatier, il est difficile d'éviter une augmentation importante de la température dans un réacteur à lit fixe. Des points chauds peuvent se former dans le réacteur conduisant à la désactivation du catalyseur par frittage. En plus, le lit fixe peut amener une grande perte de charge qui dépend encore de la taille des particules qui forment le lit.

Lors des études effectués dans la bibliographie sur les phénomènes thermiques dans le réacteur à lit fixe, un comportement non linéaire est identifié. Le profil de température présente une valeur maximale de la température dans le réacteur qui dépend des conditions opératoires utilisées telles que la température, la pression et le débit (Try 2018). Bilous et Amundson (1955) ont appelé la zone où la température atteint un maximum, une région de « sensibilité paramétrique ». Plusieurs paramètres ont été variés dans le but de localiser cette zone. Schlereth et Hinrichsen (2014) ont identifié cette zone de sensibilité paramétrique lors de leur travaux sur la modélisation d'un réacteur à lit fixe pour la méthanation du CO₂. La Figure I.12 présente la zone obtenue dans le cas d'un réacteur refroidi en paroi à plusieurs températures de refroidissement.

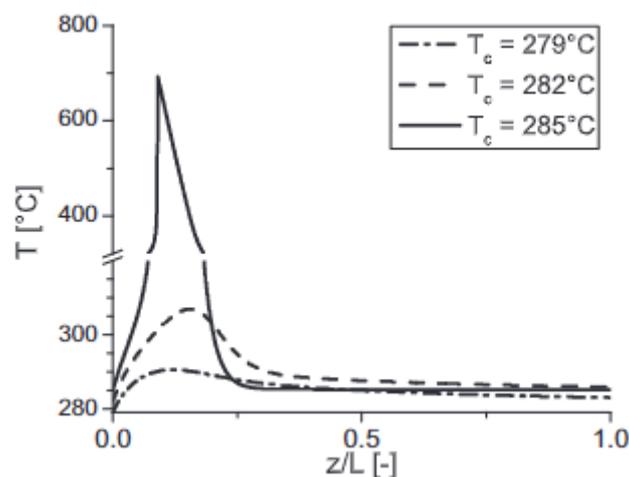


Figure I.12. Exemple d'un profil de température obtenu dans un lit fixe (Schlereth et Hinrichsen 2014)

Cette figure montre que la température peut s'élever à plus de 690 °C pour une température de système de refroidissement de 285 °C. La majorité des réactifs est donc consommée rapidement et la température revient à sa valeur d'entrée.

Plusieurs solutions sont proposées pour réduire la température dans ce type de réacteur :

- La **dilution** des réactifs à l'entrée du réacteur s'est montrée efficace. Cela peut être fait soit par dilution avec un autre gaz (He, N₂, Ar), soit par recirculation dans le réacteur d'une partie des produits après refroidissement, ce qui est le cas des procédés TREMP et HICOM (Schaaf et al., 2014).
- Une autre solution est de maintenir une opération isotherme en utilisant un réacteur **double enveloppe**. Mais à cause de la forte exothermicité de la méthanation, et des limitations au transfert de chaleur dans un réacteur lit fixe, il est difficile de maintenir ce type de réacteur sous conditions isothermes.
- **Plusieurs réacteurs adiabatiques en série** séparés par des échangeurs de chaleur permettent un meilleur contrôle de la température et des forts taux de conversion (Kopyscinski et al. 2010).

Dans les réacteurs à **lit fluidisé**, à cause de la bonne agitation, un meilleur transfert de chaleur et de matière sont atteints. Ainsi, un procédé isotherme plus facile à contrôler est mis en place. Toutefois, ces conditions isothermes limitent la vitesse de la réaction, ce qui nécessite l'utilisation d'une haute température et d'une pression élevée pour obtenir des fortes conversions. En plus, l'abrasion et l'entraînement des particules du catalyseur dans le flux de gaz constituent de vrais problèmes dans ce type de réacteur.

L'utilisation des réacteurs structurés appelés « **micro-canaux** » avec une fine couche de catalyseur déposée sur les canaux de réacteur a été proposée pour améliorer l'échange thermique lors de la méthanation. Un réacteur micro-canaux permet d'avoir un transfert élevé de chaleur et de matière et donc un contrôle précis de la température. Ceci permet d'éviter la désactivation du catalyseur due à l'augmentation de la température (Cybulski and Moulijn, 2005; Hu et al., 2007). Par contre, la stabilité du revêtement sur le métal constitue un point critique dans ce type de réacteur. Il faut prendre en considération le risque d'avoir le catalyseur séparé de son support métallique à cause de la différence des coefficients de dilatation thermique entre le substrat métallique et la couche de catalyseur (Liu et al., 2012). La Figure I.13 montre un réacteur micro-canaux avec refroidissement sur les parois. Les

réactifs circulent dans les canaux rectangulaires contenant le catalyseur, et un flux d'huile circule dans les canaux ovales dans le sens inverse, le débit de l'huile est varié pour contrôler la variation de la température.

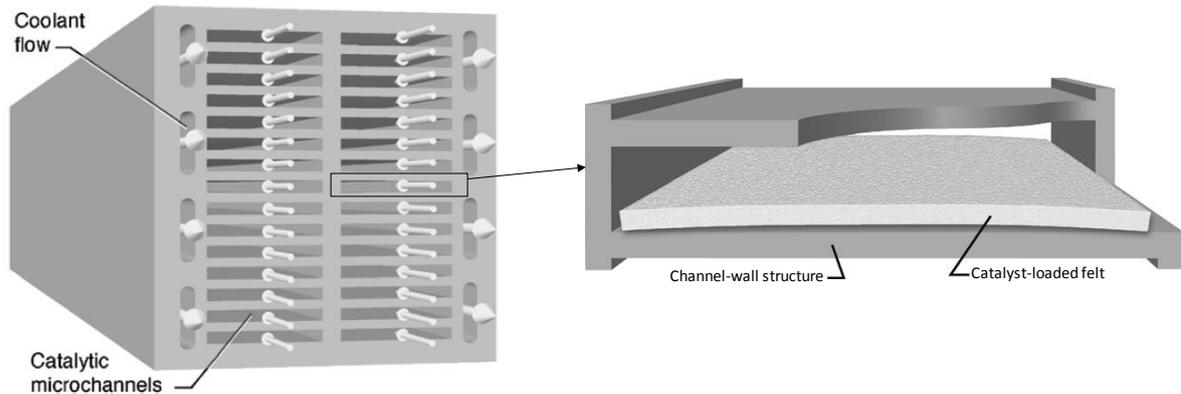


Figure I.13. Réacteur micro-canaux (Brooks et al., 2007)

Les **réacteurs membranaires** font encore partie des réacteurs étudiés pour la méthanation. Un réacteur membranaire intégré avec une membrane à perméabilité sélective a été testé pour la méthanation du CO_2 . L'élimination continue d'une partie des produits de la réaction déplace l'équilibre de la réaction vers ces produits. Ohya et al. (1997) ont développé une membrane perméable à la vapeur d'eau et résistante à des températures élevées. Puis ils ont intégré cette membrane dans un réacteur pour l'utiliser dans la méthanation du CO_2 avec un catalyseur au ruthénium. La Figure I.14 montre une coupe du réacteur, le catalyseur est placé dans une région annulaire entre deux cylindres coaxiaux perforés.

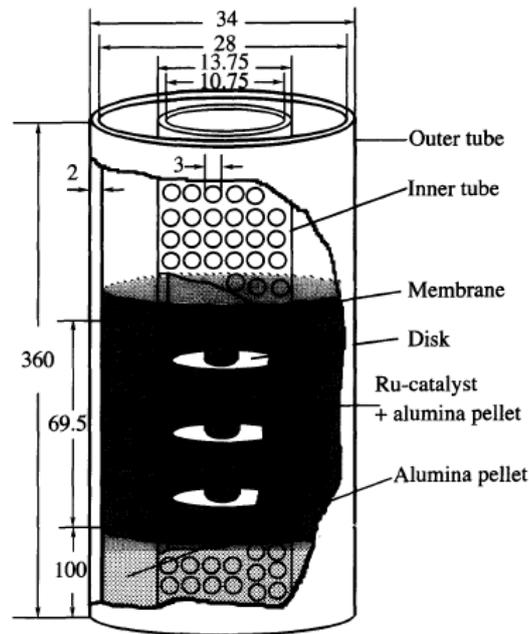


Figure I.14. Coupe du réacteur membranaire (Ohya et al., 1997)

I.5.2. Procédés industriels

A l'origine, la méthanation a été utilisée pour éliminer les traces de CO dans le procédé de synthèse de l'ammoniac. Ensuite, plusieurs réacteurs de méthanation ont été intégrés dans des procédés visant à transformer le coke ou le naphta en gaz naturel synthétique. Les procédés industriels sont encore peu développés malgré la découverte de la réaction depuis plus d'un siècle (Sabatier and Senderens, 1902). La plupart des procédés industriels en fonctionnement remontent aux années 60 et 80. Certains projets récents tels que le projet «Audi e-gas» et un projet développé à l'université de Corse sont opérationnels depuis 2013 (Audi e-gas Projekt; Areva, 2014). D'autres projets sont en cours de développement tels que Jupiter 1000, le premier projet français dans ce secteur à grande échelle (production de méthane jusqu'à $25 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$). Le Tableau I.5 montre différents procédés de méthanation existants avec leurs conditions opératoires (Sudiro et Bertucco, 2010; Rönsch et al., 2016; Kopyscinski et al., 2010; Schaaf et al., 2014). Bien qu'ils présentent plusieurs inconvénients, les réacteurs à lit fixe sont les plus utilisés dans ces procédés pour des raisons économiques. Par contre, au moins deux réacteurs en série sont mis en place pour améliorer le contrôle de la température (Figure I.15).

Procédés/Entreprise	Réacteur	Nombre de lits	Pression (bar)	Température (°C)
TREMP/Haldor Topsøe (Danemark, Allemagne)	Lit fixe	3	30	300–700
Hicom/British Gas Corp (UK)	Lit fixe	4	25–70	230–640
RMP/Ralph M. Parsons Co (US)	Lit fixe	4–6	1–70	315–780
CRG/British Gas Corp.	Lit fixe	2	25	300
SuperMeth, ConoMeth/Conoco (US)	Lit fixe	4	80	-
Hygas/Institute of Gas Technology (US)	Lit fixe	2	70	280–480
Lurgi, Sasol/Lurgi GmbH (US)	Lit fixe	2	18	450
ICI, Koppers/Imperial Chemical industries (UK)	Lit fixe	3	-	400–700
Linde/Linde AG	Lit fixe	2	-	-
ECN (Pays-Bas)	Lit fixe	2	-	400°C max
Comflux/Thysengas GmbH (Allemagne)	Lit fluidisé	1	20–60	400–500
Bureau of Mines/US departement of the interior	Lit fluidisé	-	20	200-400
Bi-Gas/Bituminous Coal Res. Inc (US)	Lit fluidisé	1	86	-

Tableau I.5. Procédés existants de méthanation du CO₂ (tiré de Kopyscinski et al., 2010)

Le premier procédé qui a été commercialisé et utilisé dans l'industrie est le procédé **Lurgi** appelé « Great Plains Synfuels plant » à Dakota - USA en 1984. Lurgi a développé une unité de méthanation constituée de deux réacteurs adiabatiques avec une recirculation du gaz. Un catalyseur à base de nickel développé par BASF a été utilisé (Office of Fossil Energy, 2006). L'unité était faite pour produire $3,54 \cdot 10^6$ m³ de méthane par jour, et après 1992 elle a pu produire $4,81 \cdot 10^6$ m³ par jour.

Les procédés **TREMP**, **HICOM**, **SuperMeth** et **Lurgi** comprennent une recirculation partielle des produits avec une étape de refroidissement pour un meilleur contrôle de la température dans le réacteur.

Le procédé **Linde** comprend deux réacteurs à lit fixe, l'un isotherme et l'autre adiabatique visant à augmenter le rendement en méthane. Il opère avec un échange indirect de la chaleur et un recyclage de gaz.

Le procédé **TREMP** utilise trois réacteurs à lit fixe adiabatiques avec un recyclage. En 1970, Topsøe et deux entreprises allemandes ont développé ce procédé pour stocker et distribuer la chaleur provenant des réacteurs nucléaires sur une longue distance. Le méthane subit un reformage à la vapeur en utilisant l'énergie nucléaire, puis le gaz de synthèse résultant est transporté vers le site où il y a besoin de la chaleur, là il sera reconverti en méthane pour fermer le cycle et produire la chaleur.

Un procédé haute température constitué de trois réacteurs adiabatiques en série avec refroidissement de gaz a été développé par **ICI**.

Le Tableau 1.5 montre que tous les procédés opèrent à des hautes températures et pression allant jusqu'au 780 °C et 86 bar.

Un procédé de méthanation en phase liquide a été démontré à l'échelle pilote sous le nom « **Liquid Phase Methanation LPM** » dans un réacteur à lit fluidisé (Koytsoumpa and Karellas, 2018). Le réacteur comprend le lit catalytique, les gaz réactifs et un liquide qui circule tout en permettant de gérer la chaleur de la réaction. Ainsi, Chem System Inc., (Etats Unis) ont proposé un lit fluidisé tri-phasique pour améliorer l'échange thermique lors de la méthanation (Kopyscinski et al. 2010). Les résultats obtenus lors d'un essai de 300 h ont montré une faible conversion et une perte de catalyseur élevée dans le réacteur à lit fluidisé.

Cette partie montre que les procédés de méthanation développés ont besoin de plus d'optimisation en terme de conditions opératoires et des catalyseurs utilisés. Les procédés existants opèrent à des hautes températures et pression et comprennent plusieurs réacteurs en série.

Des essais visent à introduire des nouvelles alternatives pour la méthanation telles que l'électrochimie, la photochimie, la biochimie et les procédés sous plasma. L'intérêt de procédés sous plasma se manifeste d'abord dans le fait que l'électricité produite à partir des sources renouvelables peut constituer la force motrice du procédé, puis par l'efficacité du plasma dans la dissociation de la molécule stable du CO₂.

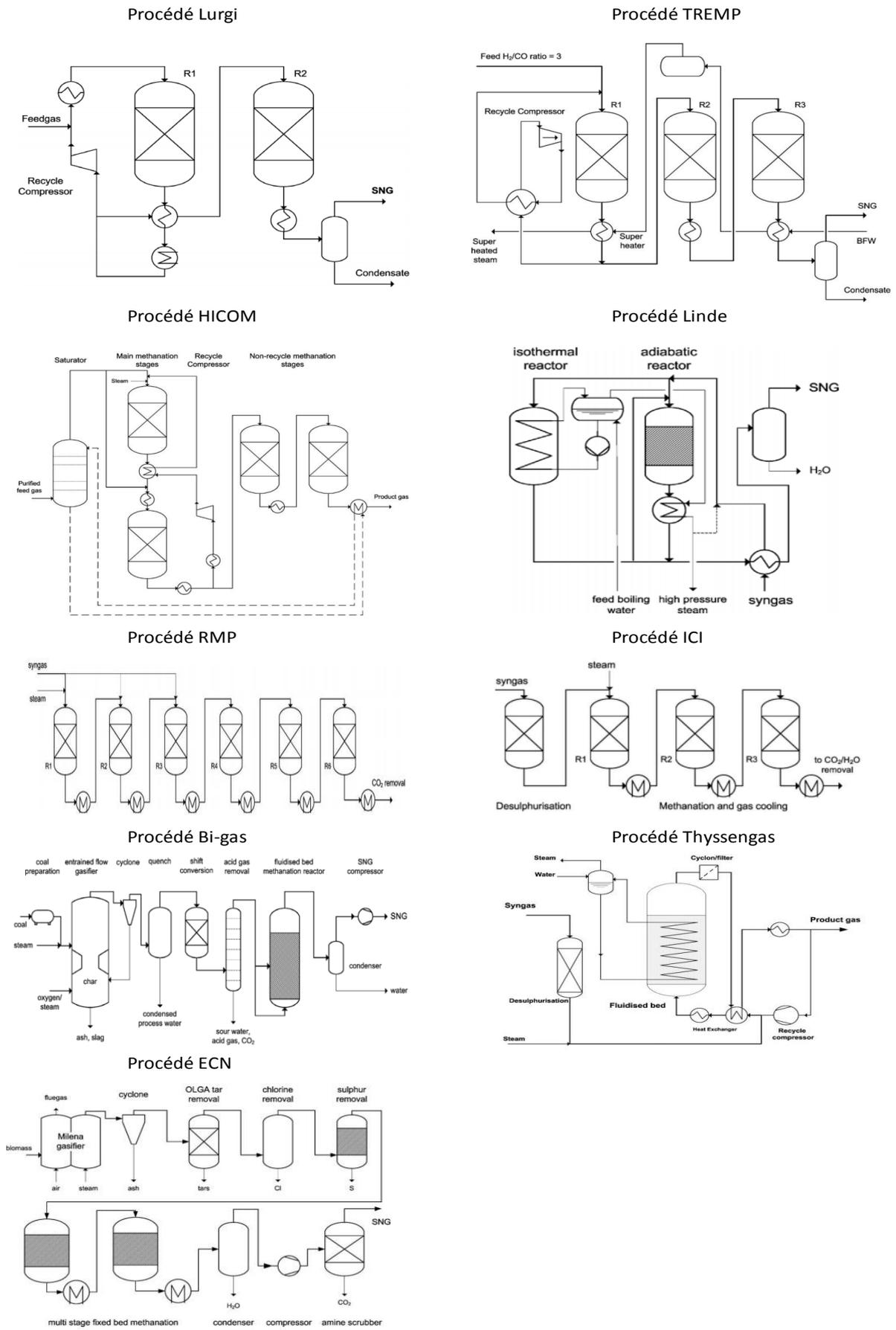


Figure I.15. Schéma représentatifs de différents procédés de méthanation

I.6. Procédés non conventionnels de méthanation : Procédés sous plasma

Le plasma est le quatrième état de la matière. Il est défini comme un gaz ionisé constitué d'ions positifs et négatifs, ainsi que d'espèces neutres libres, ayant un comportement collectif non-linéaire, chaotique et turbulent. Le plasma existe naturellement dans l'univers. La partie majeure de la matière visible dans l'univers se trouve à l'état de plasma telle que la couronne solaire et les nébuleuses solaires. Ainsi, l'ionosphère, les aurores polaires, les éruptions solaires et d'autres étoiles sont des exemples de plasmas.

Le terme « Plasma » a été utilisé au début par I. Langmuir en 1928 pendant une étude de comportement de gaz ionisé. Le gaz peut être ionisé partiellement ou totalement. Pour qu'un plasma se déclenche, il doit exister un nombre important d'espèces chargées. Le paramètre α décrit l'état d'ionisation, on l'appelle degré d'ionisation. Il est défini comme suit :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_g} \quad \text{Équation I.18}$$

Avec n_e et n_g sont les densités des espèces électroniques et neutres respectivement.

Tout gaz peut passer à l'état plasma lorsque l'apport d'énergie est suffisant pour créer une densité significative d'ions et d'électrons (Bogaerts et al., 2002). L'énergie peut être appliquée sous forme d'énergie électrique, chauffage, bombardement par un faisceau de particules... L'interaction entre les particules chargées dans le plasma ainsi que leur trajectoire sont influencées par les variations des champs électriques et magnétiques. Les collisions qui se produisent entre les particules neutres, ainsi que les interactions entre les particules chargées sont à l'origine de la différence entre le plasma et un gaz neutre (Billoux, 2013).

Les plasmas apparaissent dans une large gamme de pressions, températures et densités d'électrons. Plusieurs paramètres sont utilisés pour les caractériser :

- La température électronique T_e reliée à l'énergie cinétique d'agitation thermique des électrons
- La température des molécules excitées par vibration : T_v
- La température des ions T_i
- La température rotationnelle T_r

- La température des particules T_g (atomes, molécules, ions)
- La densité électronique n_e

Selon ces propriétés, les plasmas sont classés en deux catégories :

- **Plasma thermique** (ou Plasma chaud) : les électrons et les ions sont assez énergétiques pour influencer sur le comportement du plasma. Ce type de plasma est généré typiquement par un arc électrique à pression importante ($> 1\text{bar}$). L'équilibre thermique est établi et donc la température électronique est égale à la température du gaz ($T_e \approx T_g$) de l'ordre de 10^4 K. La température est unique dans tout point de l'espace du plasma.
- **Plasma non thermique** (ou plasma froid) aussi appelé « plasma non thermique », « plasma bi-température » ou encore « plasma hors équilibre » : ce plasma est généré à faible pression, ce qui limite les interactions entre les espèces. La température T_e est de l'ordre de 10^4 K. Les particules sont plus froides, leur température T_g peut avoir des valeur légèrement supérieure à 300 K. L'ordre de la température dans le plasma non-thermique est comme suit : $T_e \gg T_v > T_r \approx T_i \approx T_g$. Le système n'est pas donc à l'équilibre thermique car la densité des électrons n'est pas assez élevée par rapport aux particules lourdes pour permettre un transfert d'énergie suffisant entre les électrons et ces derniers (Tendero et al., 2006). En plus de la pression, la densité électronique, le courant utilisé et l'état du milieu (stationnarité) constituent d'autres facteurs qui influent sur l'équilibre du système. Ce type de plasma est largement utilisé à cause de la faible température du gaz et la haute température des électrons, ainsi que la présence d'une grande quantité d'espèces actives qui permettent de déclencher les réactions chimiques. La décharge Corona, la décharge de la barrière diélectrique, la décharge luminescente (glow discharge) et la décharge micro-ondes sont des exemples de plasmas froids.

Un plasma thermique a un degré d'ionisation élevé, il est presque complètement ionisé. Par contre, un plasma non thermique est faiblement ionisé avec un taux d'ionisation inférieur à 10^{-2} .

Les plasmas se montrent attrayants pour les applications chimiques et autres applications industrielles. Leur utilisation dans les réactions chimiques a montré une efficacité

supérieure à celle obtenue avec les processus conventionnels. Il a été rapporté que le plasma peut augmenter l'efficacité des réactions chimiques car il peut créer une concentration significative d'espèces excitées et chimiquement actives, qui ne serait pas disponible dans un procédé conventionnel (Fridman, 2008).

I.6.1. Différentes méthodes de génération des plasmas

Il existe plusieurs moyens pour déclencher un plasma tels que le bombardement des particules, les radiations électromagnétiques et les champs électriques. L'application d'un champ électrique externe entre deux électrodes est la méthode la plus utilisée pour générer du plasma non thermique. Le plasma peut être généré à l'échelle du laboratoire à partir de très faibles pressions (10^{-9} Torr) jusqu'à la pression atmosphérique. La température du gaz varie entre la température ambiante jusqu'à des milliers de degrés Celsius.

La tension de claquage (breakdown voltage) (V_b) est définie comme la tension minimale requise pour claquer un gaz afin de former une décharge de plasma. Cette tension dépend de la pression du gaz (p) et de la distance entre les électrodes (l) (Raizer, 1991). Friedrich Paschen a développé une loi qui décrit cette relation en 1889 :

$$V_b = a \frac{pl}{\ln(pl)} + b \quad \text{Équation I.19}$$

Avec a et b sont des constantes qui dépendent du gaz. La Figure I.16 montre la tension de claquage de quelques gaz en fonction du produit de la pression p et de la distance l , calculée avec la formule de Paschen (Raizer, 1991).

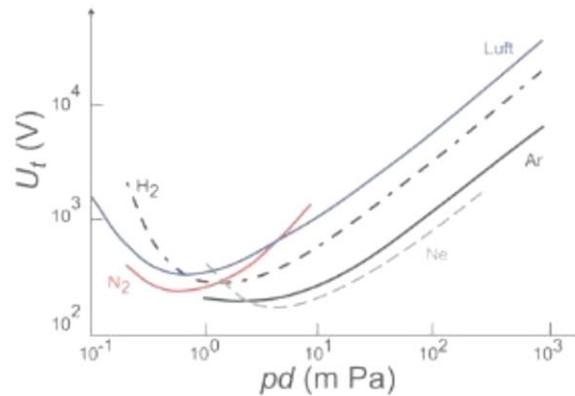


Figure 1.16. Courbes de Paschen pour divers gaz

Toutes les courbes montrent un minimum de voltage et puis, de part et d'autre de ce minimum, les courbes montent en continu.

1.6.1.1. Décharge luminescente

La décharge luminescente est parmi les plus connus des types de décharge. Les décharges luminescentes sont des processus à basse pression (< 10 mbar) qui se déroulent entre des électrodes plates dans un tube ou un réacteur, elles présentent un degré d'ionisation élevé. Elles sont populaires car elles fonctionnent à des courants faibles (10^{-6} à 10^{-1} A) et à des tensions modérées. La basse pression peut affecter les électrons qui produisent des lueurs intenses, d'où le nom de cette décharge (Li et al., 2009). Une petite fraction d'ions et d'électrons est générée lors du processus de décomposition lorsqu'un potentiel électrique élevé est appliqué aux électrodes.

1.6.1.2. Décharge DBD

La décharge à barrière diélectrique (DBD) consiste à appliquer un potentiel électrique entre deux électrodes. L'une des électrodes est recouverte d'un matériau diélectrique qui accumule la charge lorsque le claquage se produit. Cette accumulation de charge modifie le champ et arrête le courant pendant un certain temps. La décharge se produit enfin et le courant reprend. La durée de l'impulsion de courant dépend de la pression, des propriétés des gaz et du matériau diélectrique appliqué (Eliasson and Kogelschatz, 1991). C'est une décharge très colorée et comprend plusieurs micro-décharges ce qui conduit à une décharge non

uniforme (Fridman, 2008). Un plasma non thermique peut être généré à pression atmosphérique.

La décharge DBD est alimentée par une tension alternative sinusoïdale dans la gamme de fréquences comprise entre 0,05 et 500 kHz (Kogelschatz et al., 1999) et capable de former des décharges stables avec plusieurs gaz à des puissances de décharge relativement élevées. Le DBD est un plasma fortement non-équilibré qui fournit des espèces actives de haute densité (radicaux, électrons et ions), mais dont la température de gaz est modérée.

Le réacteur DBD est constitué de deux électrodes (avec une ou deux barrières diélectriques) installées dans l'espace de décharge. Les matériaux diélectriques courants sont le quartz, le verre, la céramique, les verres de silice et le téflon. Pour faire fonctionner un réacteur DBD, des tensions alternatives sont nécessaires et le champ électrique dans l'espace de décharge doit être suffisamment élevé pour provoquer un claquage. La Figure I.17 montre certaines configurations DBD possibles, telles que des décharges planaires, cylindriques et en surface. En général, une électrode est mise à la terre tandis que l'autre électrode est alimentée en courant alternatif.

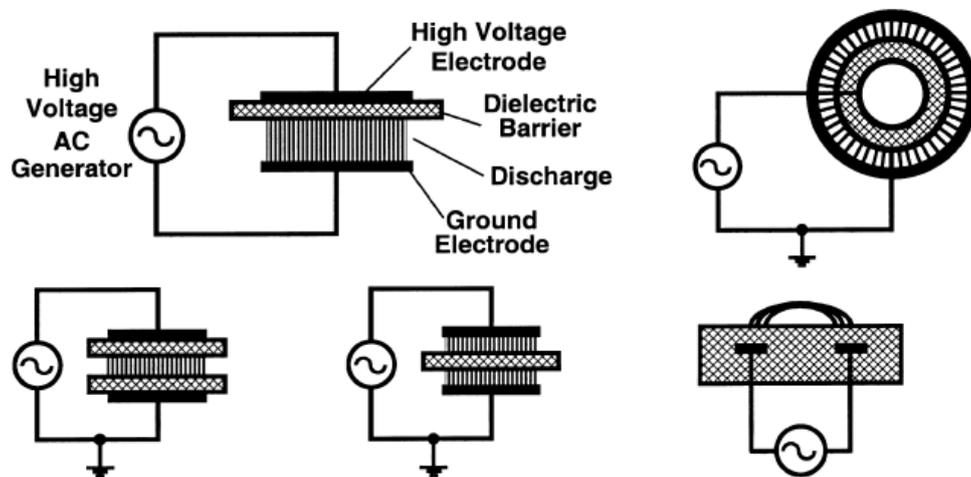


Figure I.17. Configurations DBD planaire et cylindrique

1.6.1.3. Décharge micro-ondes

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques situées entre les radiofréquences et les infrarouges et les radiofréquences ayant une fréquence entre 300 MHz et 30 GHz (longueur d'ondes entre 1 m et 1 cm). Une fréquence de 2,45 GHz ($\lambda = 12,2$ cm) est généralement utilisée dans les applications industrielles (Anizon et al. 2003). Les décharges utilisées dans notre travail sont des décharges électriques générées par les micro-ondes. Le champ électrique alternatif excite les électrons qui fournissent de l'énergie pour l'ionisation et l'excitation d'atomes neutres et de molécules créant et maintenant la décharge (Fuente et al., 2017). Le développement du domaine des micro-ondes a créé les conditions préalables nécessaires à l'application de dispositifs pour la génération de plasma.

Aujourd'hui, les décharges micro-ondes sont largement utilisées pour la génération de plasma quasi-équilibré et non équilibré dans différentes applications : pour la génération d'un milieu actif dans les lasers à décharge gazeuse, sources de lumière, en réaction chimique, en chimie analytique et en reconstitution de la couche d'ozone terrestre, etc (Lebedev, 2010).

La décharge micro-ondes est une décharge sans électrode et présente certains avantages par rapport aux autres types de décharges électriques (Lebedev, 2010) :

- La facilité de génération de plasma par rapport à d'autres types de décharges
- La possibilité de générer du plasma sans besoin d'électrode, ce qui garantit un plasma propre de toute contamination provenant de la corrosion des électrodes,
- La possibilité de générer du plasma dans une large gamme de pression : entre 10^{-5} mbar jusqu'à pression atmosphérique
- La possibilité de générer du plasma dans de gros réacteurs et de traiter une grande quantité de gaz
- La disponibilité de divers applicateurs développés et efficaces qui permettent une diversité des modèles pour différentes applications

Une puissance comprise entre plusieurs watts et plusieurs centaines de kW peut être utilisée. La puissance absorbée par le plasma peut être suffisamment élevée et couvrir jusqu'à 90 % de la puissance incidente. Ainsi, les hautes fréquences auxquelles les systèmes plasma micro-ondes sont soumis produisent une fraction beaucoup plus grande d'électrons, et donc

des densités électroniques plus élevées, et une température électronique (énergie) plus élevée par rapport aux autres sources de plasma. Il en résulte des concentrations élevées en espèces actives, constituant un milieu très réactif et idéal pour les réactions chimiques (Fuente et al., 2017).

Les éléments principaux qui constituent le système de génération de plasma micro-ondes sont les suivants (Fuente et al., 2017; Lebedev, 2010) :

- Le **générateur** : appelé magnétron, convertit l'énergie électrique en énergie électromagnétique. Il peut fonctionner soit avec une fréquence de 2,45 GHz donnant lieu à une puissance maximale de 15 kW, soit avec une fréquence de 915 MHz donnant lieu à une puissance maximale de 100 kW.
- L'**isolateur** : a comme rôle de protéger le magnétron des ondes réfléchies.
- L'**adaptateur d'impédance** : ce sont des dispositifs conçus de manière à minimiser la puissance réfléchie garantissant une efficacité de transfert d'énergie élevée du générateur micro-ondes à la zone de plasma. Les principaux adaptateurs utilisés sont les adaptateurs à 3 tiges plongeantes et les adaptateurs à Té hybrides. L'adaptateur à tiges plongeantes permet l'adaptation d'impédance entre le générateur et la zone de plasma par l'insertion de tiges métalliques dans le guide d'ondes.
- La **cavité micro-ondes** est le lieu de génération du plasma. C'est une « zone de décharge localisée » car la décharge se fait à l'intérieur de l'applicateur et ses dimensions sont limitées par la dimension de l'applicateur. La Figure I.18 montre les différents types de cavités : prismatiques (a, e), coaxiales (b), cylindriques (c, d, g), ouvertes (f).
- Le **réacteur** : c'est la colonne (en quartz ou en alumine....) où la conversion des espèces se déroule. La colonne de plasma est générée perpendiculairement au micro-ondes entrantes.
- Le **court-circuit** (piston) : Il positionne l'onde électromagnétique de sorte qu'un maximum de champ électrique local soit situé au centre de la zone de plasma afin de maximiser le transfert d'énergie entre le générateur et la zone de plasma.

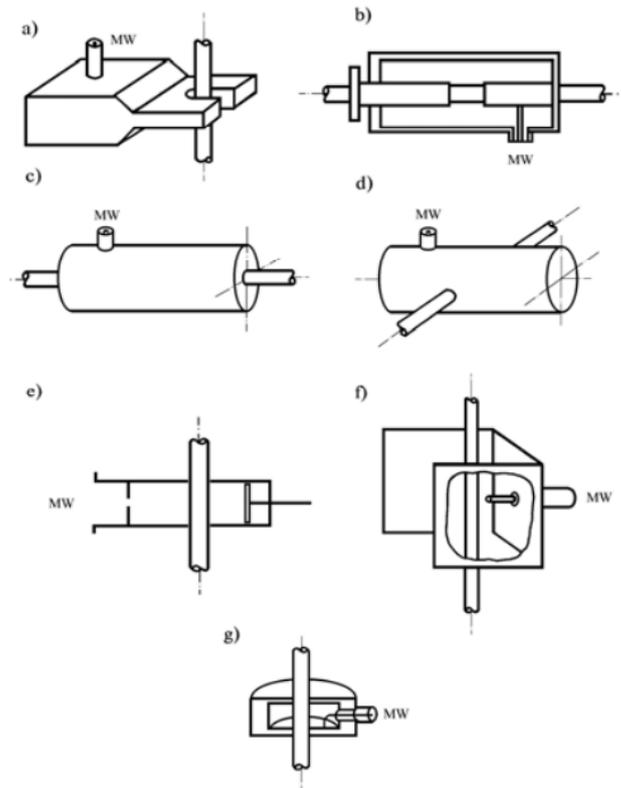


Figure 1.18. Cavités utilisées en plasma micro-ondes : prismatiques (a, e), coaxiales (b), cylindriques (c, d, g), ouvertes (f) (Lebedev, 2010)

Les cavités micro-ondes sont généralement utilisées pour les basses pressions et les plasmas localisés. Pour des pressions plus hautes (pression atmosphérique) et des fortes puissances, les surfaguides sont utilisés. Les décharges micro-ondes fonctionnent généralement dans des régimes diffusifs ou contractés, selon la pression dans le réacteur. A très basse pression, le plasma se trouve en régime diffus dans le réacteur, alors qu'un plasma concentré se forme à pression atmosphérique.

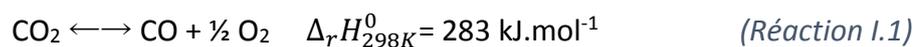
Les principales applications industrielles des plasmas micro-ondes comprennent le décapage de résine photosensible dans la fabrication de semi-conducteurs, le dépôt de couches barrières dans des bouteilles en PET, le procédé de dépôt de quartz sur des fenêtres en polycarbonate, la photo-réparation au plasma de peintures appliquées dans l'industrie d'automobile et le traitement des effluents gazeux par la décomposition de composants à base de fluor tels que CF_4 , C_2F_6 , CHF_3 et SF_6 , ou d'ammoniac.

I.6.2. Valorisation du CO₂ par la voie plasma

I.6.2.1. Dissociation du CO₂ pur sous plasma

Le plasma thermique est un plasma très puissant en équilibre thermodynamique. L'énergie contenue dans le plasma thermique est répartie presque également entre tous les composants, mais la majeure partie de l'énergie est inutile pour la conversion du CO₂ et les produits résultants sont facilement recombinaés. L'ionisation et les processus chimique sont fonctions de la température dans le plasma thermique, la conversion est donc limitée par l'équilibre thermodynamique et des basses conversions sont obtenues.

Cependant, le plasma hors équilibre se montre plus intéressant pour la conversion du CO₂ que le plasma équilibré, car il permet l'activation de la molécule du CO₂ à basse température. Les premiers chercheurs qui ont utilisé le plasma non thermique pour la conversion de CO₂ sont les russes (Fridman, 2008; Legasov et al., 1978) et les italiens (Capezzuto et al., 1976; Capitelli and Molinari, 1980). La dissociation du CO₂ en monoxyde de carbone et en oxygène (Eq I.1) dans le plasma a fait l'objet d'études approfondies depuis quelques décennies (Bogaerts et al., 2015; Michielsen et al., 2017; Snoeckx and Bogaerts, 2017; Uytendhouwen et al., 2018).



Les études portant sur la conversion du CO₂ sous plasma sont concentrées sur l'application des décharges DBD, micro-ondes, radiofréquences, luminescentes, et corona. Les différentes notions qui permettent la comparaison des différents types de plasmas sont l'apport d'énergie spécifique (SEI), l'efficacité énergétique et le coût d'énergie.

Définitions

Des notions spécifiques sont utilisées dans la bibliographie pour caractériser le plasma telles que l'apport d'énergie spécifique, la conversion absolue et effective, l'efficacité énergétique et le coût d'énergie. Ces paramètres sont définis par Snoeckx et Bogaerts (2017)

Apport d'énergie spécifique

L'apport d'énergie spécifique (SEI) exprimé en $J \cdot cm^{-3}$ est défini comme le rapport entre l'énergie fournie au gaz et le débit total du gaz. Ce paramètre décrit la quantité d'énergie fournie aux molécules du gaz :

$$SEI(J \cdot cm^{-3}) = \frac{P(W)}{F(cm^3 \cdot s^{-1})} \quad \text{Équation 1.20}$$

Où P est la puissance en W et F est le débit initial de gaz en $cm^3 \cdot s^{-1}$.

SEI est couramment exprimé en eV/molécule présente dans le plasma (Snoeckx et Bogaerts 2017) :

$$SEI(eV / molecule) = \frac{SEI(J \cdot cm^{-3}) \times 6,24 \cdot 10^{21} \times V_{mol}}{N_A} \quad \text{Équation 1.21}$$

Où V_{mol} est le volume molaire du gaz à l'entrée en $cm^3 \cdot mol^{-1}$, et N_A est le nombre d'Avogadro.

En général, et pour différents types de plasmas, la conversion du CO_2 augmente avec l'augmentation de SEI , car plus d'énergie est fournie aux molécules de gaz.

Conversion absolue et effective

La conversion absolue est la conversion calculée à partir des débits molaires des réactifs, c'est l'expression typique utilisée dans la bibliographie :

$$X_{abs,i} = \frac{F_i^0 - F_i}{F_i^0} \quad \text{Équation 1.22}$$

Avec F_i^0 est le débit à l'entrée de composant i , et F_i est son débit à la sortie.

La conversion effective prend en compte la dilution du gaz, et donc elle est définie comme le produit de la conversion absolue du composant i et de sa fraction molaire dans le mélange :

$$X_{e,i} = X_{abs,i} \times \frac{F_i^0}{\sum_i F_i^0} \quad \text{Équation 1.23}$$

Cette définition de la conversion tenant compte de la dilution est importante lorsqu'il s'agit de la comparaison de la conversion d'un composant dans différents mélanges

réactionnels. La dilution entraîne un changement de la composition du plasma et par conséquent de ses propriétés.

La conversion totale de différents composants est définie comme suit :

$$X_T = \sum X_{e,i} \quad \text{Équation 1.24}$$

Ce paramètre est défini comme le rapport du nombre de moles converties et le nombre de moles totales.

Efficacité énergétique et coût d'énergie

L'efficacité énergétique permet de tenir compte des coûts de l'énergie associés à la conversion du CO₂. Elle est définie comme suit :

$$\eta_p = \frac{X_T \times \Delta_r H}{SEI} \quad \text{Équation 1.25}$$

$X_T \Delta_r H$ représente le coût d'énergie thermodynamiquement minimal. L'efficacité énergétique est donc le ratio entre le coût d'énergie thermodynamiquement minimal et la consommation d'énergie réelle du plasma. L'efficacité énergétique est généralement utilisée dans le cas où on parle de dissociation du CO₂ (une seule réaction ayant lieu). Dans le cas d'un processus plus complexe (plusieurs réactions ayant lieu telles que l'hydrogénation du CO₂), l'application de la définition de l'efficacité énergétique devient plus complexe parce qu'il faut calculer l'enthalpie du processus global. Dans ce cas le coût d'énergie est utilisé.

Le coût d'énergie est défini comme la quantité d'énergie consommée par le procédé (généralement exprimée en kJ par mol convertie ou eV par molécule convertie) :

$$EC(kJ \cdot mol_{conv}^{-1}) = \frac{SEI(J \cdot cm^{-3}) \times V_{mol}}{X_T} \quad \text{Équation 1.26}$$

$$EC(eV / molecule_{conv}) = EC(kJ \cdot mol_{conv}^{-1}) \times \frac{6,24 \cdot 10^{21}}{N_A} \quad \text{Équation 1.27}$$

Influence du type de plasma sur la conversion du CO₂

La dissociation du CO₂ en CO et O₂ a fait l'objet de plusieurs études approfondies en utilisant différents types de plasmas tels que DBD, micro-ondes, luminescent, radiofréquence, ainsi que d'autres. Une revue détaillée sur la dissociation du CO₂ sous plasma a été élaborée par Snoeckx et Bogaerts (2017), dans laquelle une comparaison entre les différents types de plasma a été réalisée tenant compte de différents paramètres. La différence entre le plasma DBD et micro-ondes va être présentée dans la partie suivante car nous avons constaté que ces deux types de plasma sont les plus prometteurs en termes de dissociation du CO₂.

Plasma DBD

Plusieurs études ont été effectuées pour dissocier le CO₂ sous plasma DBD. Les études les plus approfondies sont rapportées par Aerts et al. (2015), Paulussen et al. (2010), Yu et al. (2012) et Ozkan et al. (2017). Le réacteur DBD coaxial est le plus couramment utilisé pour étudier la conversion du CO₂. Pour obtenir des valeurs plus élevées de la conversion du CO₂ et de l'efficacité énergétique, plusieurs approches ont déjà été étudiées, y compris la modification de la fréquence appliquée, de la puissance appliquée, du débit de gaz, de la longueur de décharge, de l'intervalle de décharge, de la température du réacteur, du matériau diélectrique, du matériau des électrodes et du mélange de gaz (Ar, He, N₂, par exemple). Des catalyseurs ont aussi été utilisés.

Snoeckx et Bogaerts (2017) ont combiné les différents résultats obtenus par plusieurs auteurs, et ont sorti les conclusions suivantes :

- L'augmentation du *SEI* induit une augmentation de la conversion du CO₂, et une diminution de l'efficacité énergétique, surtout au-dessus d'un *SEI* de 10 eV par molécule.
- Pour les mêmes valeurs de *SEI* obtenues à partir de différentes valeurs de puissance et de débit, la conversion du CO₂ a été différente. L'effet du débit, et donc du temps de séjour du gaz dans le plasma, a été trouvé plus important que l'effet de la puissance sur la conversion. Ainsi, une faible puissance avec un faible débit de gaz permet une conversion et une efficacité énergétique plus élevée qu'une puissance et un débit de gaz élevés pour le même *SEI*.

- Dans ce cas (CO₂ est le seul réactif), seul le CO et l'O₂ peuvent être formés.

Un gaz inerte (N₂, Ar, He) a été utilisé principalement pour faciliter l'allumage du plasma. L'addition d'un gaz inerte induit des changements de caractéristiques du plasma, de la conversion du CO₂, de l'efficacité énergétique et des produits finaux. Une augmentation de la conversion absolue du CO₂ a été observée lors de l'addition de l'Ar et l'He. Par contre, la conversion effective ainsi que l'efficacité énergétique ont diminué car moins de CO₂ est présent dans le mélange (Snoeckx and Bogaerts, 2017). Snoeckx et al. (2016) ont évalué l'effet de l'ajout du N₂ sur la conversion du CO₂ et sur le type de produits à la sortie d'un réacteur DBD. Ils ont découvert que pour un pourcentage d'azote inférieur à 50 %, la conversion effective et l'efficacité énergétique n'ont pas été affectées. En effet, le caractère métastable de la molécule d'azote permet d'améliorer la dissociation du CO₂ grâce aux collisions entre les deux molécules. Cependant, des espèces N₂O et NO_x ont été détectées avec des concentrations de l'ordre de plusieurs centaines de ppm.

Plasma micro-ondes

La dissociation du CO₂ sous plasma généré par micro-ondes a constitué le sujet de plusieurs études dans la bibliographie. Ces études ont commencé dans les années 1970-1980 (Fridman, 2008). Des efficacités énergétiques (Equation 1.25) élevées ont été obtenues lors de la conversion du CO₂. La densité électronique élevée et le faible champ électrique réduit, caractéristiques du plasma micro-ondes, favorisent l'excitation vibrationnelle asymétrique du CO₂, ce qui résulte en une efficacité énergétique élevée (Rusanov et al. 1981). Le champ électrique réduit (en Td=Townsend=10⁻²¹ V.m²) représente le rapport du champ électrique (E) dans le plasma sur la densité des particules neutre (N), et sa valeur dépend du type de plasma.

$$\text{Champ électrique réduit} = \frac{E}{N} \quad \text{Équation 1.28}$$

Des efficacités énergétiques relativement élevées (>50 %) peuvent être obtenues en opérant à basse pression (Bongers et al., 2017; Rooij et al., 2015). L'augmentation de la pression provoque une diminution de l'efficacité énergétique. Une efficacité énergétique de 20 % a été rapportée à pression atmosphérique (Spencer and Gallimore, 2011). De plus, dans

le cas des micro-ondes, l'augmentation de l'apport d'énergie spécifique entraîne une diminution de l'efficacité énergétique.

Des études ont rapporté l'utilisation d'un gaz inerte dans le cas du plasma micro-ondes. Spencer et al. (2012) ont rapporté aucun effet de l'addition d'Ar sur la production du CO. Tsuji et al. (2001) ont observé une augmentation de la conversion du CO₂ lors de l'addition d'Ar, et cette augmentation a été plus importante que celle avec l'He. Par contre une diminution de l'efficacité énergétique a été constatée. Dans le plasma généré par micro-ondes, la molécule de N₂ est excitée par vibration, conduisant à une amélioration de la dissociation du CO₂. La différence d'énergie entre le premier niveau vibratoire de N₂ et de CO₂ est très faible, ce qui permet un transfert rapide de l'énergie vibratoire de N₂ à CO₂ par résonance (Snoeckx and Bogaerts, 2017).

La Figure I.19 présente l'efficacité énergétique (Equation I.25) en fonction de la conversion de CO₂ (Equation I.22) pour les différents types de plasma (Snoeckx and Bogaerts, 2017), élaborée à partir de différentes études effectuées sur la dissociation du CO₂ dans la bibliographie.

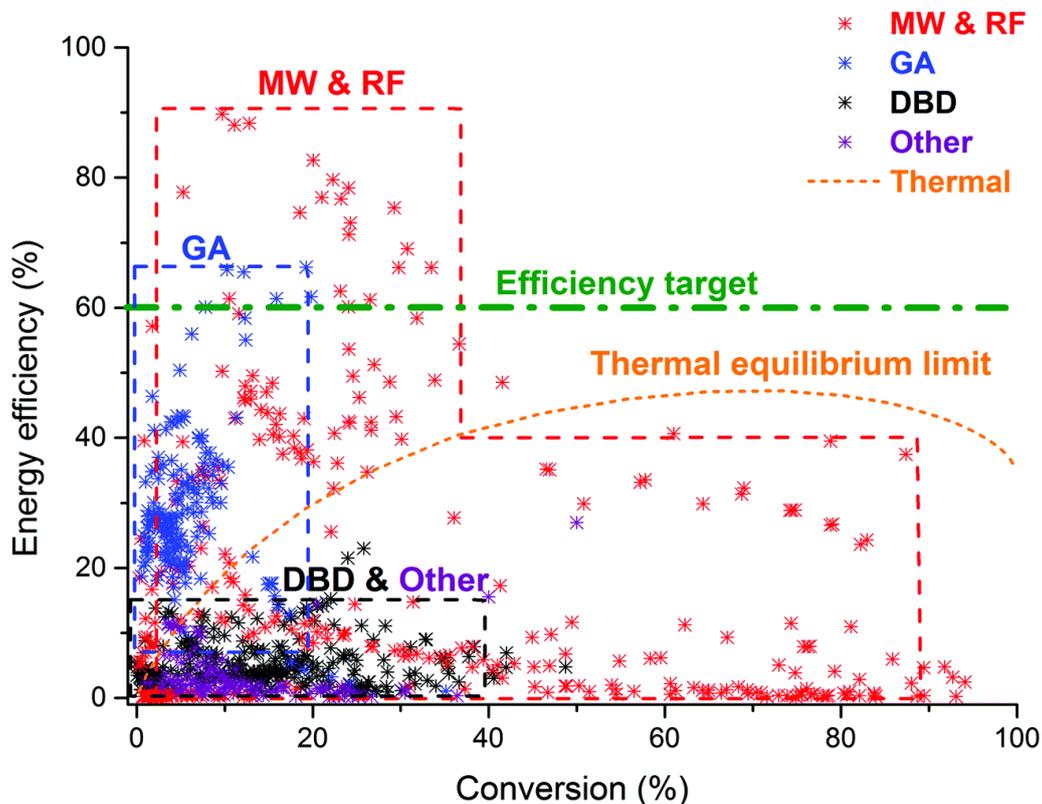


Figure I.19. Comparaison de l'efficacité énergétique et de la conversion de CO₂ pour différents types de plasmas (Snoeckx et Bogaerts 2017)

Le seuil de l'efficacité énergétique est défini à 60 % pour considérer qu'un plasma est une alternative compétitive du procédé classique (chauffage classique du réacteur). L'équilibre thermique de la dissociation de CO₂ en CO et O₂ est présenté (courbe orange). Cet équilibre est déduit de deux courbes : la conversion du CO₂ et l'efficacité énergétique en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique (calculé en se basant sur l'énergie dépensée pour dissocier 1 mol du CO₂ et l'enthalpie de la réaction).

Cette figure montre d'abord que malgré la large utilisation du plasma DBD, il ne semble pas convenir à une conversion efficace du CO₂. L'efficacité énergétique ne dépasse pas le 15 % pour des conversions inférieures à 40 %. Le plasma luminescent présente des efficacités énergétiques plus élevées. La plupart des applications utilisant ce type de plasma présentent des efficacités énergétiques inférieures à 40 %, avec quelques applications qui dépassent légèrement le seuil de 60 %. Par contre, une conversion maximale de 20 % est rapportée avec ce plasma. Cependant, le plasma micro-ondes permet d'atteindre des valeurs de conversion et d'efficacité supérieures par rapport aux autres décharges. Des efficacités énergétiques élevées sont obtenues avec des conversions inférieures à 40 %. La Figure I.19 montre que le plasma micro-ondes est le seul qui permet de dépasser largement le seuil de l'efficacité énergétique fixé à 60 % (Snoeckx and Bogaerts, 2017).

Dans le cas d'un plasma généré par micro-ondes, les électrons accélérés par le champ électrique entrent en collision avec les molécules. Si l'énergie cinétique de ces électrons est élevée, il en résulte une ionisation ou une dissociation de la molécule. Par contre, si l'énergie est faible, une excitation vibrationnelle de la molécule (CO₂) se produit, suivie des collisions molécules-molécules permettant des transferts énergétiques selon différents modes d'excitation : vibrationnel-vibrationnel, vibrationnel-rotationnel ou rotationnel-rotationnel. Il a été rapporté que l'excitation vibrationnel-vibrationnel (VV) est dominante dans le plasma micro-ondes (Qin et al., 2018).

Le type d'excitation dépend du champ électrique réduit (défini dans la section précédente). Par exemple, pour la décharge micro-ondes (champ électrique réduit d'environ 50 Td, Td=Townsend=10⁻²¹ V.m²), l'activation du CO₂ se fait principalement par une excitation vibrationnelle, tandis que dans le plasma DBD (au-dessus de 200 Td), elle se fait principalement par excitation électronique. Cela peut également expliquer les conversions de

CO₂ et les efficacités énergétiques élevées obtenues par plasma micro-ondes par rapport au DBD et luminescent.

Le mécanisme des réactions ayant lieu dans le plasma est détaillé comme suit :

- **Ionisation** : C'est le processus le plus important qui maintient le plasma
$$\text{CO}_2 + e^- \rightarrow \text{CO}_2^+ + 2e^-$$
- **Excitation et relaxation** : Si l'énergie de l'électron est plus faible que celle d'ionisation, une excitation de la molécule aura lieu :
$$\text{CO}_2 + e^- \rightarrow \text{CO}_2^* + e^-$$

L'excitation est suivie d'une relaxation : un retour de la molécule à son état fondamental accompagné de l'émission d'un photon qui est à l'origine de l'émission lumineuse du plasma :

$$\text{CO}_2^* + e^- \rightarrow \text{CO}_2 + e^- + h\nu$$
- **Dissociation** :
$$\text{CO}_2 + e^- \rightarrow \text{CO} + \text{O} + e^-$$

Parmi les mécanismes de dissociation pour le CO₂, on trouve :

$$\text{CO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{O} + \text{M} \text{ où } \text{M} = \text{CO}_2, \text{CO} \text{ ou } \text{O}$$
$$\text{CO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{O}_2$$
- **Attachement et détachement électronique** :
Attachement :
$$\text{CO} + e^- \rightarrow \text{C} + \text{O}^-$$

Détachement:
$$\text{O}^- + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + e^-$$

1.6.2.2. Hydrogénation du CO₂ sous plasma

L'objectif principal de l'ajout de l'hydrogène est de produire des composés chimiques et/ou des carburants à haute valeur ajoutée, par exemple du gaz de synthèse, des hydrocarbures et des composés oxygénés à haute valeur ajoutée, comme le méthanol, le formaldéhyde et l'acide formique.

Jusqu'à ce jour, le plasma micro-ondes est principalement utilisé dans le but de dissocier le CO₂. Les applications chimiques du plasma micro-ondes sont rapportées dans le reformage

assisté par plasma, la gazéification de la biomasse et la pyrolyse, la production de H₂ et l'utilisation de CO₂ dans la réaction de gaz à l'eau inverse pour produire du gaz de synthèse (Chun et al., 2017; de la Fuente et al., 2016; Jasiński et al., 2011; Sturm et al., 2016; Uhm et al., 2014; Vesel et al., 2011).

Les études portant sur l'hydrogénation du CO₂ sous plasma micro-ondes sont très limitées dans la bibliographie. Maya (2000) a essayé de produire de l'acide formique par hydrogénation du CO₂ sous faible pression (1-2 Torr) dans une décharge micro-ondes. Elle a obtenu principalement du CO avec des faibles quantités d'acétylène, du méthane, du méthanol, d'acide formique et du formaldéhyde. De la Fuente et al. (2016) ont étudié l'effet du débit total, du rapport H₂/CO₂ (entre 1 et 3) et du *SEI* sur la performance de l'hydrogénation du CO₂ sous plasma micro-ondes. Ils ont obtenu une conversion maximale de 82 % avec un coût d'énergie de 28 eV par molécule convertie (CO₂+H₂) pour un rapport H₂/CO₂ égal à 3/1. Le produit majoritaire était le CO, avec 200 ppm de C₂H₄ et une faible quantité de méthanol entre 10 et 20 ppm. La spectroscopie d'émission optique a montré que les radicaux H et O étaient les espèces intermédiaires dominantes dans le plasma. Chen et al. (2017) ont introduit un catalyseur, le Ni/TiO₂, dans leur surfaguide. Ils ont réalisé l'hydrogénation du CO₂ avec un ratio H₂/CO₂ = 9/1. Ils ont rapporté une augmentation de la conversion de 14 % à 23 % lors de l'ajout du catalyseur. Aucune trace de méthane ou de méthanol n'a été observée. Le CO est le seul produit obtenu.

Pourtant, l'hydrogénation du CO₂ en méthane a été étudiée en utilisant les autres types de plasmas (DBD et luminescent) (Bian et al. 2015; Falcinelli et al. 2017; Fan et al. 2015; Jwa et al. 2013; Zhang, Sun, et Chu 2013; Azzolina-Jury et al. 2017). Les décharges DBD sont les plus étudiées pour l'hydrogénation du CO₂. Des conversions inférieures à 20 % ont été rapportées pour des essais sous plasma seul (sans catalyseur). Le produit principal obtenu était le CO (sélectivité > 90 %) avec des faibles quantités de CH₄, CH₃OH et des traces de C₂H₆, C₃H₈ et C₄H₁₀ (Eliasson and Kogelschatz, 1991; Zeng and Tu, 2016).

Jwa et al. (2013) ont utilisé un réacteur plasma de décharge à barrière électrique (DBD) avec un catalyseur à base de nickel supporté sur zéolithe de type β pour examiner l'effet du plasma sur la méthanation des oxydes de carbone. La Figure I.20 montre le procédé utilisé et le réacteur plasma. Il s'agit d'un tube en quartz de 15 mm de diamètre interne, muni d'une tige métallique en acier inoxydable de 6,4 mm de diamètre agissant comme électrode de

décharge, et d'une feuille en cuivre enroulée autour de la surface extérieure du tube (Jwa et al. 2013).

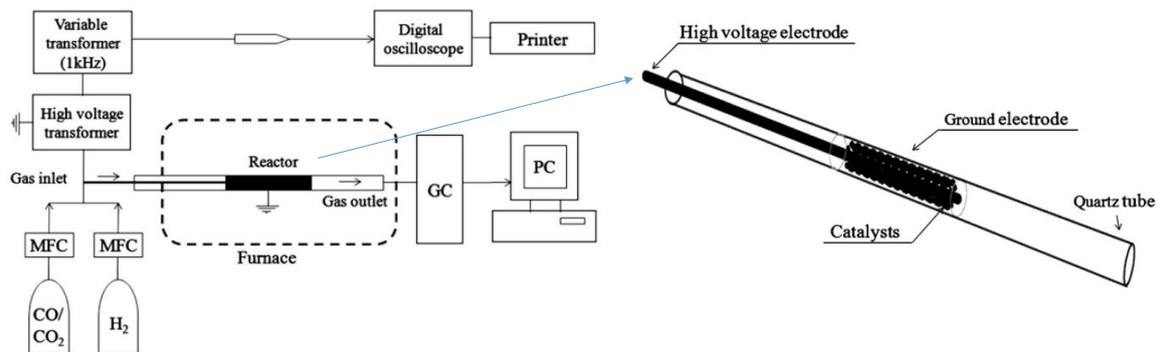


Figure 1.20. Procédé de méthanation en réacteur plasma DBD (Jwa et al. 2013)

Un courant alternatif haute tension (fréquence 1 kHz) de 9,4 kV a été appliqué à l'électrode de décharge pour créer le plasma non thermique. La conversion du CO₂ sous plasma DBD a été favorisée à basse température, une conversion de 96 % a été obtenue à 260 °C, alors qu'une température de 360 °C a été nécessaire pour avoir la même conversion par voie classique. Il a été suggéré que les espèces excitées générées dans le plasma favorise l'étape limitante de la méthanation du CO₂ en favorisant la dissociation de CO₂ en CO (Jwa et al. 2013).

Un autre procédé plasma DBD a été conçu par Nizio et al. (2016) pour la méthanation du CO₂ sous pression atmosphérique et à basse température en utilisant un catalyseur au nickel supporté sur Ce-Zr. Une amélioration de la conversion à basse température a été rapportée. Une conversion de 80 % à 90 °C a été obtenue, alors qu'une conversion de 5 % à la même température a été obtenue sans catalyseur (Nizio et al., 2016). Un coût d'énergie inférieur à 3 eV a été atteint, montrant l'efficacité du couplage plasma-catalyseur.

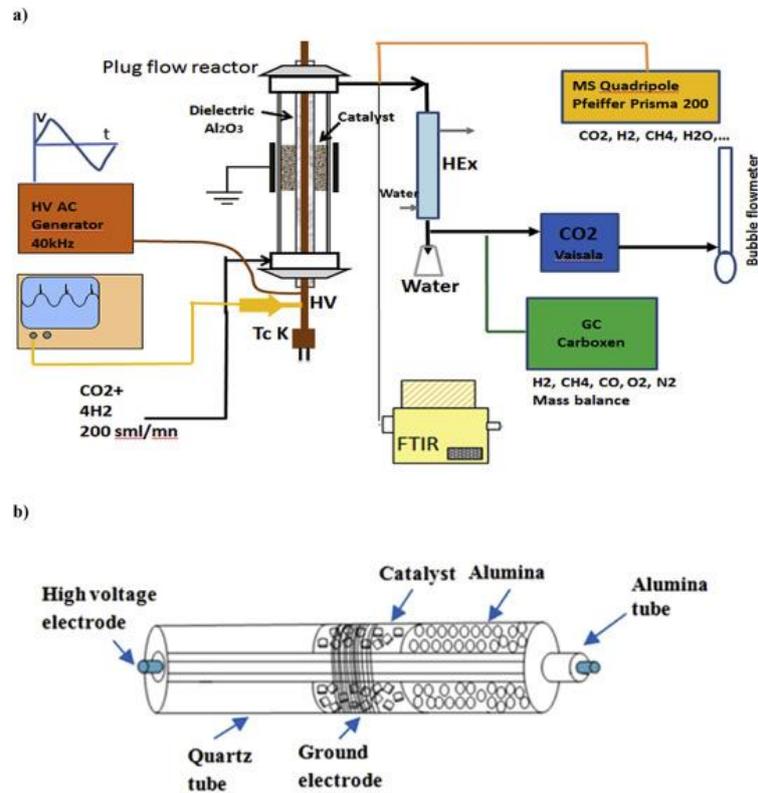


Figure I.21. Procédé de méthanation plasma DBD développé par Nizio et al. (2016)

Le problème de ces études réside dans la notion de température utilisée. La température rapportée est la température mesurée dans la zone la plus proche du lit catalytique, en dehors de la colonne de plasma. La vraie température dans le lit catalytique n'est pas vraiment mesurée. Il est donc suggéré des hautes conversions à basse température mais celle-ci reste peu précise tant qu'une mesure réelle de la température dans le lit plasmatique n'est pas rapportée.

1.7. Conclusion

Dans ce premier chapitre, plusieurs aspects de la méthanation du CO₂ ont été traités : Les aspects thermodynamiques, les catalyseurs, la cinétique, le mécanisme, les procédés industriels et les procédés sous plasma. Il ressort de cette étude bibliographique que la recherche s'intéresse toujours à trouver une solution pour gérer l'exothermicité de la réaction. Les réacteurs à lit fixe sont les plus utilisés en méthanation. Leur problème se manifeste dans la difficulté de contrôler la température. Différents groupes de recherche ont montré que l'utilisation de catalyseurs / réacteurs structurés permettait de surmonter les limites des réacteurs à lit fixe, telles que les gradients thermiques indésirables, la répartition inégale des flux et les fortes pertes de charge. Ces réacteurs présentent encore des limitations lorsque l'on vise une montée en échelle car la charge de catalyseur est limitée et leur fabrication est à la fois difficile et coûteuse.

Le développement d'un catalyseur avec une grande activité, une bonne sélectivité et stabilité constitue un point critique dans la mise au point de la méthanation du CO₂. Les procédés conventionnels de méthanation impliquent des métaux actifs sous la forme de nanostructures déposées sur divers supports (Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂, Carbone,.....). Ces supports peuvent être utilisés seuls ou sous forme de composites tels que CeO₂-ZrO₂, SiO₂-Al₂O₃, Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂-CeO₂, ce qui permet d'avoir les propriétés favorables de tous les oxydes. Malgré l'existence des divers éléments et métaux actifs, le nickel reste le meilleur choix en termes d'activité, de sélectivité et du prix. Il peut être utilisé largement dans des applications industrielles. Ainsi, l'efficacité de la méthanation peut être augmentée par application de la loi de Le Chatelier en éliminant l'eau produite par la réaction, par adsorption sur des zéolithes, c'est ce qu'on appelle méthanation améliorée par sorption. Les métaux nobles présentent une haute performance, stabilité et sont moins sensibles au cokage, mais le problème est dans leur prix et leur disponibilité.

La méthanation du CO₂ a besoin encore d'amélioration en termes d'efficacité du procédé, de conception du réacteur et du catalyseur. Le développement d'un catalyseur à la fois actif, sélectif et stable qui peut tenir les fortes conditions due à l'exothermicité de la méthanation est primordial. De plus, l'amélioration de l'activité catalytique à basse température constitue un point important dans la conception d'un procédé de méthanation.

Les procédés non conventionnels tels que les procédés sous plasma généré par voie électromagnétique ont montré des résultats intéressants en termes de déroulement de la réaction à basse température. Mais, les températures rapportées dans ces études constituent un point de débat vu la difficulté de mesurer une température dans le plasma.

Par conséquent, notre objectif principal est de contribuer à l'amélioration de la conception d'un procédé de méthanation d'abord par la mise au point d'un catalyseur efficace à base de Ni ou de Ni-Co présentant une stabilité et une résistance élevées à la désactivation pour une utilisation ultérieure dans les applications industrielles. Ensuite, par la conception d'un procédé de méthanation sous plasma micro-ondes qui permet de méthaniser à plus basse température.

Chap. II Préparation des catalyseurs et techniques de caractérisation

Il est bien établi dans la bibliographie que la nature du support, du métal actif et sa teneur, la nature et la quantité d'additifs et les méthodes de préparation du catalyseur influencent d'une manière significative sur les propriétés physico-chimiques des catalyseurs.

Ce chapitre décrit tous les matériaux et équipements utilisés dans la préparation et les caractérisations des catalyseurs. Une série de catalyseurs avec différents teneurs en nickel supportés sur alumine, et une autre série de catalyseurs bimétalliques nickel-cobalt ont été préparées et caractérisées par diverses techniques afin d'étudier leurs propriétés physiques et chimiques. Cette partie a été réalisée au Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie de Caen en collaboration avec le Dr. Federico Azzolina-Jury.

II.1 Choix des catalyseurs

Dans cette étude, des catalyseurs à base de nickel et nickel-cobalt supportés sur alumine sont préparés et caractérisés.

L'intérêt de l'utilisation de l'alumine comme support se manifeste dans son prix, sa stabilité thermique, son interaction avec le métal et sa surface spécifique relativement grande par rapport à d'autres supports (une surface BET de l'ordre de $150 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et un volume mésoporeux de $0,44 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Son caractère amphotère (acido-basique) offre des sites d'adsorption du CO_2 et assure une bonne dispersion du métal (Aksoylu et al., 1996).

Le nickel a été choisi après l'étude bibliographique détaillée sur les catalyseurs qui a montré que le Ni est le métal le plus prometteur pour la méthanation. Le cobalt, étant un métal relativement moins cher que beaucoup d'autres métaux utilisés dans la méthanation tels que les métaux nobles, il peut être ajouté au nickel pour améliorer son activité et sa résistance à la désactivation.

Le choix de l'alumine comme support et du nickel comme métal actif pour la méthanation, ainsi que sa mise en forme, rejoignent les objectifs de ce projet à savoir le développement d'un catalyseur qui peut servir dans un procédé industriel. Ce catalyseur répond aux contraintes économiques et techniques (mise en forme) d'un procédé à grande échelle.

II.2 Préparation des catalyseurs

Les catalyseurs sont préparés sous forme d'extrudés dans le but d'avoir un catalyseur adaptable à une application industrielle. La première étape est donc de préparer les extrudés de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ selon la technique décrite par Azzolina-Jury (Azzolina-Jury, 2019; Cassiano-Gaspar et al., 2014).

Tout d'abord, la poudre de l'alumine est préparée à partir de boehmite (AlOOH) commerciale (Sasol DISPAL 23N4-80) par une calcination à 600°C pendant 4 h (rampe de température de $3^\circ\text{C}/\text{min}$). Puis un liant constitué d'un mélange de boehmite, d'eau et d'acide nitrique (HNO_3 65 %, Carlo Erba) est préparé et mélangé à la poudre de l'alumine, et l'ensemble fait la pâte à extruder. L'extrusion est conduite avec une extrudeuse en acier inoxydable « Steel Makin's Professional » de diamètre 3 mm. Après extrusion, des fils d'alumine sont formés. Ces fils sont découpés en petits morceaux que l'on appelle extrudés. Les extrudés obtenus (Figure II.1) sont ensuite calcinés à 600°C pendant 4 h (rampe de $3^\circ\text{C}/\text{min}$).

Cette méthode présente l'intérêt de limiter les étapes de synthèse et d'avoir directement le catalyseur final en extrudés au lieu de le préparer en poudre puis le mettre en forme. Les extrudés préparés et calcinés ont 3 mm de diamètre et 5 mm de longueur. La taille est choisie de façon à ce qu'elle ne soit pas trop petite pour éviter la perte de charge dans le réacteur, et pas trop grosse pour éviter les limitations diffusionnelles, mais aussi, garder un rapport diamètre de particule/diamètre du réacteur entre 10 et 80 pour une bonne distribution du gaz. Cette taille est un bon compromis pour des réacteurs industriels pouvant aller jusqu'à environ 20 cm de diamètre, ce qui est déjà une taille intéressante.

Les catalyseurs $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Ni-Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont préparés par imprégnation humide sous vide partiel. L'imprégnation humide est parmi les méthodes les plus courantes de la synthèse des catalyseurs hétérogènes (Schwarz et al., 1995). L'effet capillaire attire la solution dans les pores. La préparation par imprégnation humide est plus avantageuse pour la dispersion du métal que l'imprégnation à sec bien que cette dernière soit plus rapide. Les nitrates de nickel(II) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACROS ORGANICS) et de cobalt(II) $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ACROS ORGANICS) hexahydratés sont utilisés comme précurseurs de nickel et de cobalt. Une solution aqueuse de précurseurs ayant une concentration 0,1 M est ajoutée sur les extrudés, puis l'ensemble

est mis en rotation dans un ballon sous vide partiel à 80°C jusqu'à ce que toute la quantité d'eau s'évapore. Ensuite, le catalyseur est calciné. Deux températures différentes de calcination sont testées pour les catalyseurs au Ni :450°C et 600°C, pendant 3h (rampe de 3°C/min). Les catalyseurs au Ni-Co sont calcinés à 450 °C. La quantité de nickel introduite est comprise entre 5 et 25 % (massique) selon le catalyseur fabriqué. La Figure II.1 résume les étapes de la préparation du catalyseur.

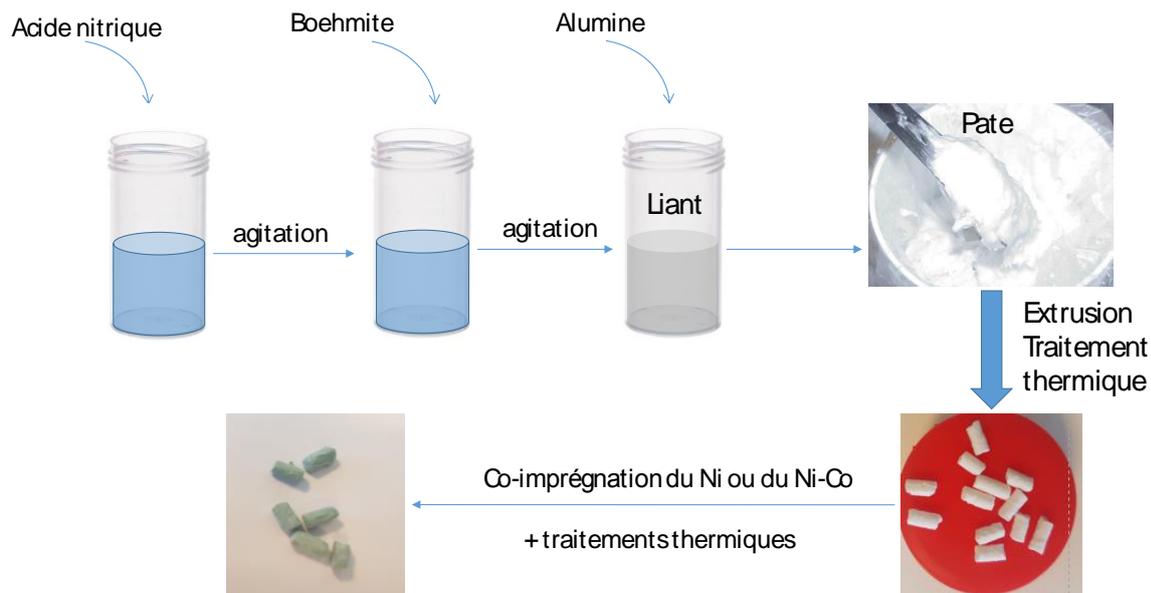


Figure II.1. Etapes suivies lors de la préparation des catalyseurs

Les teneurs massiques en nickel et en cobalt par rapport au support sont calculées avec les formules suivantes :

$$\% Ni = 100 \times \frac{m_{Ni}}{m_{Ni} + m_{Al_2O_3}} \quad \text{Équation II.1}$$

$$\% Co = 100 \times \frac{m_{Co}}{m_{Co} + m_{Al_2O_3}} \quad \text{Équation II.2}$$

Avec m_{Ni} et m_{Co} les masses de nickel et de cobalt introduites dans le ballon

Le Tableau II.1 liste les différents catalyseurs synthétisés en fonction de leur nom. La nomenclature est définie comme suit :

xNi_yCo_z : x est la teneur en nickel, y est la teneur en cobalt, z est la température de calcination.

Catalyseur	%wt Ni	%wt Co	T°C de calcination
5Ni_C450	5%	0%	450°C
10Ni_C450	10%	0%	450°C
15Ni_C450	15%	0%	450°C
20Ni_C450	20%	0%	450°C
25Ni_C450	25%	0%	450°C
5Ni_C600	5%	0%	600°C
10Ni_C600	10%	0%	600°C
15Ni_C600	15%	0%	600°C
20Ni_C600	20%	0%	600°C
25Ni_C600	25%	0%	600°C
15Co_C450	0%	15%	450°C
10Ni10Co	10%	10%	450°C
15Ni5Co	15%	5%	450°C
20Ni3Co	20%	3%	450°C
20Ni5Co	20%	5%	450°C
20Ni8Co	20%	8%	450°C
20Ni10Co	20%	10%	450°C

Tableau II.1. Liste des catalyseurs préparés

Plusieurs essais catalytiques sont effectués en utilisant les catalyseurs sous forme de poudre. Les extrudés sont donc broyés et tamisés. Une caractérisation par granulométrie est effectuée pour estimer le diamètre des grains.

II.3 Principes de mesure et protocoles expérimentaux de caractérisations

Afin de mieux comprendre les propriétés des catalyseurs synthétisés, plusieurs méthodes de caractérisation sont utilisées. Les procédures et les appareils utilisés sont décrits ci-dessous.

II.3.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique utilisée pour examiner la cristallinité, déterminer la composition de la structure cristalline des catalyseurs et estimer la taille des particules à la surface de support. Les catalyseurs préparés sont caractérisés par diffraction aux rayons X avec un diffractomètre PANalytical X'pert Pro équipé d'une source de radiation Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 0,15418$ nm). L'angle de Bragg est dans la limite de 5° - 75° avec un pas de $0,016^\circ$ et un temps de mesure de 40 s par pas. Le faisceau de rayons X est dirigé vers l'échantillon et l'intensité des rayons diffractés est collectée.

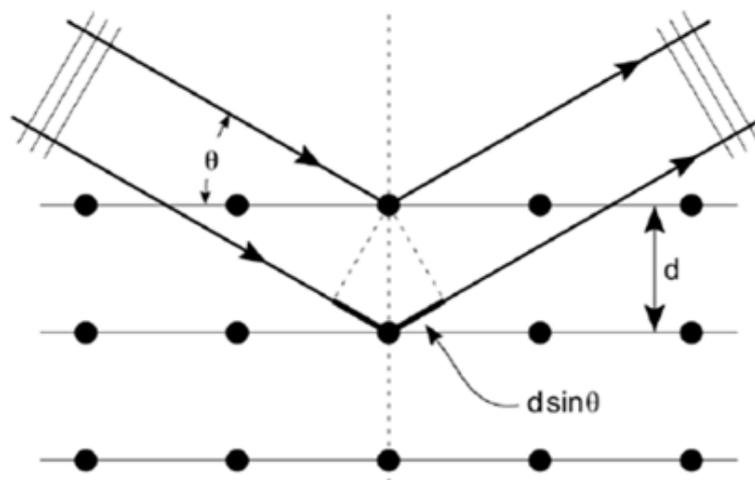


Figure II.2. Principe de la diffraction aux rayon-X

La Figure II.2 illustre le mécanisme suivant lequel la DRX a lieu. Quand un rayon X est envoyé avec un angle θ sur un cristal, il se réfléchit sur le plan cristallin à la distance d de la surface et atteint le détecteur. Pour chaque distance d correspond un angle θ caractéristique du type de plan cristallin et de la distance d . Donc chaque structure cristalline aura une réponse caractéristique, présentant des pics de diffraction pour certains angles

caractéristiques. L'intensité du rayonnement X réémis est observable si les rayonnements diffusés par les différents atomes du cristal sont en phase et forment ainsi un faisceau diffracté. Les conditions de diffraction suivent la loi de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad \text{Équation II.3}$$

Avec d_{hkl} est la distance entre deux plans réticulaires consécutifs, θ est l'angle des rayons X incidents ou diffractés avec le plan réticulaire (angle de Bragg (rad)), et n est l'ordre de la réflexion.

La taille des particules des oxydes de métal est calculée en utilisant l'équation de Scherrer (Patterson, 1939):

$$\Gamma = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Équation II.4}$$

Avec Γ la taille des particules de nickel, λ la longueur d'onde de l'onde incidente ($=1,541 \text{ \AA}$), β la largeur à mi-hauteur du pic correspondant, exprimée en radian, et θ l'angle de Bragg au sommet de la raie.

II.3.2 Adsorption de N_2

Une caractérisation BET (Brunauer-Emmett-Teller), par adsorption/désorption d'azote à basse température, a été menée en utilisant un analyseur Micromeritics ASAP 2020, pour estimer la surface spécifique, la taille et le volume des pores des catalyseurs. D'abord, le dégazage est effectué à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ afin d'éliminer toute trace d'humidité à la surface de l'échantillon, dont la masse est de 150 à 200 mg. L'azote gazeux est introduit en quantités successives, on laisse au système suffisamment de temps pour atteindre la pression d'équilibre, puis on détermine chaque point de l'isotherme en mesurant le volume d'azote gazeux (V_{exp}) adsorbé (ou désorbé). Cette procédure est réalisée à la température de l'azote liquide $-196,15 \text{ }^\circ\text{C}$ sur une plage de pressions relatives (P/P_0) comprise entre 0 et 1. L'hypothèse principale de la technique est que l'adsorption de l'azote à cette température se fait en multicouche.

L'évaluation de la surface est faite en utilisant la méthode BET pour les pressions relatives entre 0,1 et 0,30 (Brunauer et al., 1938):

$$\frac{P}{V_{\text{exp}} \times (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{(C-1) \times P}{V_m \times P_0} \quad \text{Équation II.5}$$

Où : V_m est le volume de la couche de gaz adsorbé, et C est la constante BET,

Ensuite la surface BET est obtenue en utilisant la formule suivante :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m N_A A}{V_{\text{mol}, N_2}} \quad \text{Équation II.6}$$

Où N_A est le nombre d'Avogadro, A est l'aire d'une molécule d'azote adsorbé et V_{mol, N_2} est le volume molaire de l'azote.

Le volume total et la taille des pores sont estimés à l'aide de la méthode de Barrett, Joyner, Halenda (BJH) (Barret et al., 1950). Cette méthode se base sur l'équation de Kelvin dont la forme simplifiée est la suivante :

$$(r_{\text{pore}} - t) = \frac{2 \gamma v_{\text{mol}, N_2}}{RT \ln(p / p_0)} \quad \text{Équation II.7}$$

Où t est l'épaisseur de la couche adsorbée, γ la tension superficielle de l'azote liquide ($= 8,88 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$) et v_{mol, N_2} le volume molaire de l'azote liquide.

II.3.3 Granulométrie

La granulométrie sert à mesurer la taille des particules de catalyseur et à définir les fréquences statistiques des différentes tailles de grains dans l'échantillon analysé. Une analyse par granulométrie laser (Malvern Mastersizer 3000) a été réalisée sur cinq de nos catalyseurs afin de mesurer avec précision le diamètre moyen des particules. Pour chaque catalyseur, la mesure est répétée cinq fois et le diamètre moyen en volume $D [4,3]$ (diamètre moyen de Brouckere)(Rawle) a été enregistré.

II.3.4 Réduction en température programmée : H₂-TPR (*Temperature-programmed-reduction*)

Une caractérisation par réduction en température programmée (H₂-TPR) a été réalisée avec un appareil Micromeritics AutoChem II. Elle est utilisée pour évaluer la réductibilité des catalyseurs sous un flux H₂/Ar. Le matériau oxydé est chauffé sous flux de ce mélange réducteur. La mesure du dihydrogène consommé en fonction de la température donne des informations quantitatives sur la réductibilité des catalyseurs, ainsi que sur la nature des espèces présentes. Ainsi dans le cas des catalyseurs au Nickel et au Nickel- Cobalt, il est possible d'identifier si le nickel et le cobalt sont sous forme d'oxydes NiO, Co₃O₄ ou sous forme de spinelles NiAl₂O₄, CoAl₂O₄. Le spinelle est une espèce minérale de la famille des oxydes de formule MA₂O₄ dont la formation dépend de nombreux facteurs (temps de calcination, température de calcination...) (Lu et al., 1998; Zygmontowicz et al., 2016).

La Figure II.4 montre le montage expérimental utilisé. Un échantillon de 35 mg de catalyseur est supporté sur un lit de laine de quartz dans un tube en U. Il est chauffé jusqu'à 900 °C avec une rampe de 10 °C/min sous un flux de 40 mL STP·min⁻¹ d'un mélange 5 % v/v H₂/Ar. La quantité d'hydrogène est mesurée grâce à un TCD (Thermal Conductivity Detector) par différence entre la teneur en hydrogène à l'entrée et à la sortie. Le signal TCD montre différents pics de réduction dont les températures correspondantes 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 interaction plus forte nécessite des températures de réduction plus élevées. La quantité totale d'hydrogène consommée est mesurée en intégrant la surface du signal (toute la surface), tandis que qu'une intégration d'un pic ou d'une partie du signal est un moyen d'estimer la réductibilité du catalyseur à une température spécifique (Figure II.3).

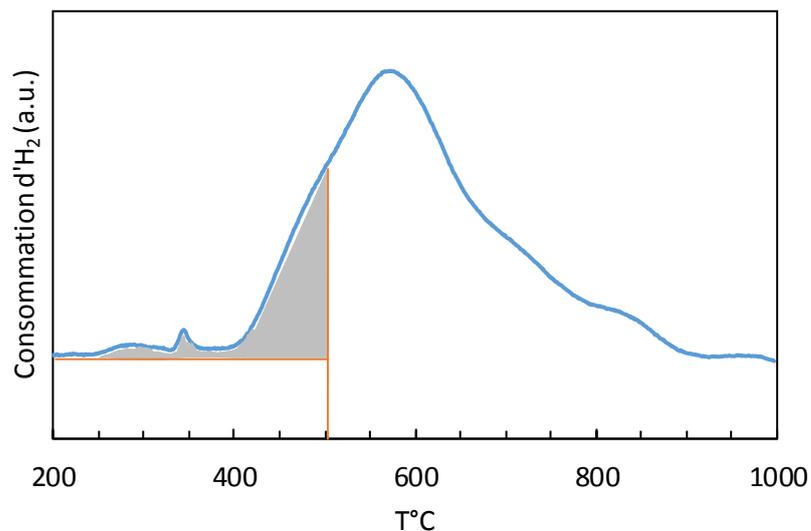
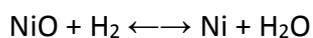


Figure II.3. Exemple d'intégration du profil TPR pour estimer la quantité d' H_2 consommée à 500 °C, catalyseur 20Ni_C450

La réductibilité à 500 °C représente le rapport entre la quantité du métal réduit et sa quantité totale ajoutée sur le support (Equation III.1).

$$\text{Réductibilité à } 500^\circ\text{C} = \frac{n_{\text{métal,réduit}}}{n_{\text{métal,total}}} \times 100 \quad \text{Équation III.1}$$

Elle est estimée donc en intégrant la surface sous le profil de réduction jusqu'à 500 °C. A cette température, que l'oxyde (NiO) est réduit selon la réaction suivante :



La quantité d' H_2 consommé est donc égale à la quantité du nickel réduit ($n_{\text{métal,réduit}} = n_{H_2 \text{ consommé}}$).

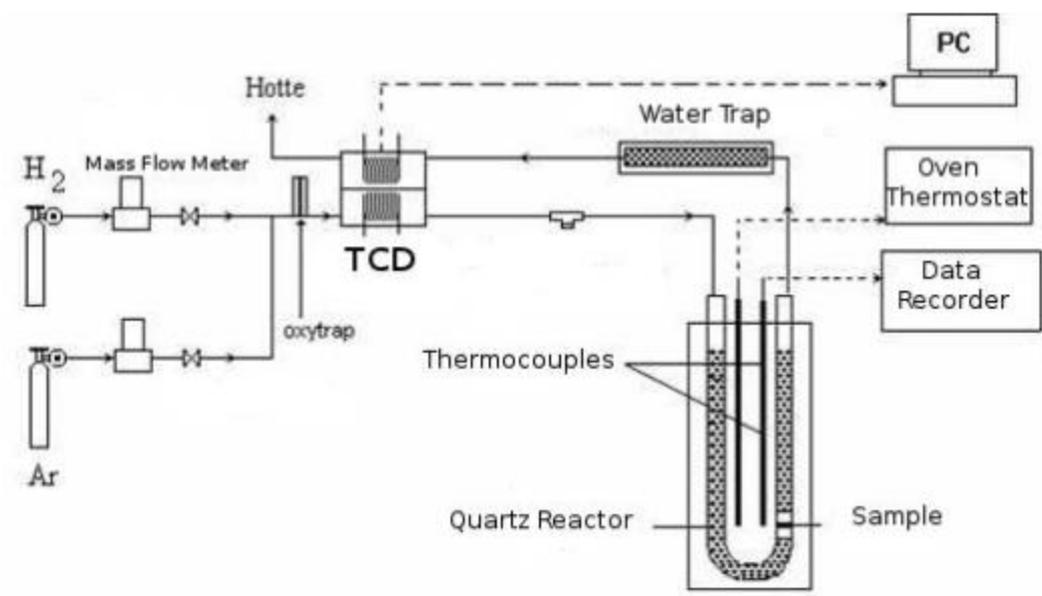


Figure II.4. Schéma représentatif de la technique TPR (Nizio, 2016)

II.3.5 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier : FTIR *in-situ*

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet l'identification des fonctions chimiques présentes dans le matériau par détection de vibrations. Lorsque l'énergie apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise est enregistrée. Le domaine IR entre 4000 et 400 cm^{-1} correspond au domaine d'énergie de vibrations des molécules.

Dans cette étude, deux molécules sondes sont utilisées :

- Le monoxyde de carbone pour évaluer la dispersion du métal
- La pyridine pour évaluer l'acidité des catalyseurs

Les poudres de catalyseur sont pressées ($\sim 2 \cdot 10^3$ mbar) sous forme des pastilles ayant une masse entre 15 et 20 mg maximum, et une surface de 2 cm^2 . La pastille est placée à l'intérieur de la cellule IR sous vide partiel ($1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar). Puis elle est activée à 450 °C pendant 6 h (rampe de 3 °C/min) et sous vide secondaire, puis réduites sous 133 mbar H_2 à 500 °C lors de deux séquences de 30 min chacune, séparées par une étape de dégazage sous vide primaire. La pré-réduction sous H_2 permet de caractériser la dispersion du nickel (ou

nickel-cobalt) et son effet sur l'acidité du support à l'état réduit (métallique). La pastille est ensuite refroidie à la température ambiante. Un spectromètre Nicolet FTIR équipé d'un détecteur MCT a été utilisé. L'activation thermique sert essentiellement à désorber l'eau de la pastille et d'éventuelles impuretés. La pastille est ensuite déplacée vers la partie inférieure de la cellule pour l'acquisition d'un spectre. Les spectres sont enregistrés en mode absorbance lors de l'analyse des pastilles supportées. L'acquisition d'un spectre avant l'envoi de la molécule sonde sert à confirmer la désorption de toute la quantité d'eau initialement adsorbé sur le catalyseur. Un détecteur Tellure de mercure-cadmium (MCT) ayant une résolution de 4 cm^{-1} pour 128 scans a été utilisé. La Figure II.5 montre un schéma représentatif de ce montage.

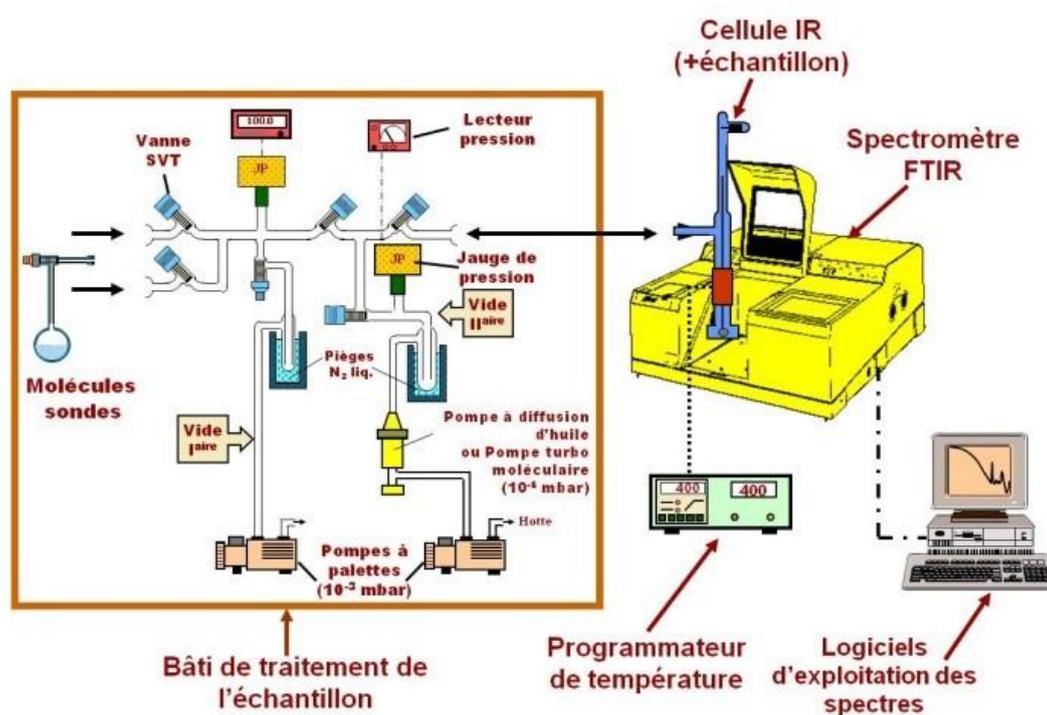


Figure II.5. Schéma représentatif de système IR in situ (Source : LCS website)

II.3.5.1 Adsorption de CO suivie par FTIR

Après activation et réduction, la pastille est refroidie à température ambiante, l'adsorption du CO aura lieu à 25 °C . Le but de cette caractérisation est de déterminer la composition et la structure des composés de la surface, les divers types de composés de surface et d'espèces actives, ainsi, de la dispersion du métal sur la surface du support et sa

quantité accessible à la réaction. Le CO va s'adsorber sur le catalyseur et créer des liaisons particulières, selon la nature du métal (Nickel ou Cobalt dans notre cas), leur degré d'oxydation, leur interaction avec le support ou avec d'autres atomes métalliques en cas de formation de clusters (Peri, 1984; Yates and Garland, 1961).

D'abord des petites doses de 1,57 cm³ de volume de CO sont envoyées dans la cellule équipée avec des fenêtres KBr, et pour chaque dose un spectre infrarouge est enregistré jusqu'à saturation de l'échantillon. Pour s'assurer que le système est bien à la saturation, la cellule est mise sous une pression de 1,33 mbar de CO. Plusieurs espèces CO-métal peuvent être formées suite à l'interaction entre le CO et le métal (Ni ou Ni-Co), ce qui permet d'identifier si le métal est bien ou mal dispersé. Deux états d'adsorption de CO sur Ni sont identifiés : carbonyles linéaire mono- ou multiples carbonyles pontés. Chaque espèce correspond à un état de dispersion.

II.3.5.2 Adsorption de la pyridine suivie par FTIR

Après l'adsorption CO, la pastille est ré-activée pendant 1 h 30 min à 150 °C pour dégazer tout le CO adsorbé à la surface. La caractérisation par adsorption de pyridine a lieu à 150 °C afin de désorber toute la pyridine physisorbée. La pyridine est une molécule basique qui s'adsorbe sur les sites acides du catalyseur (Lewis dans notre cas), pour former des espèces détectables par spectroscopie infrarouge. La pyridine est généralement utilisée comme molécule sonde pour les recherches sur l'acidité en raison de la simplicité d'utilisation expérimentale (N. Kondo et al., 2010). La pyridine entre en coordination avec les sites acides de Lewis de l'alumine et forme une espèce EDA (electron-donor-acceptor) détectable par IR.

D'abord des petites doses de pyridine de 1,57 cm³ de volume sont envoyées dans la cellule, et pour chaque dose un spectre est acquis. Puis la saturation est garantie en maintenant une pression de 2,66 mbar de pyridine dans la cellule. Après la saturation, la pyridine est évacuée en chauffant la pastille sous vide secondaire. D'abord la pastille est chauffée à 150 °C pendant 15 min, puis pour chaque température pendant 5 min. Les températures programmées sont : 200, 250, 300, 350, 400 et 450 °C. Cette étape de désorption de la pyridine sert à évaluer la force acide des catalyseurs au nickel.

Les sites acides de Lewis sont ensuite quantifiés en intégrant le pic à environ 1452 cm^{-1} après thermodésorption de la pyridine physisorbée à 150 °C et sous vide secondaire ($1,33\cdot 10^{-6}\text{ mbar}$).

Les résultats obtenus après application de toutes les techniques décrites dans ce chapitre sont présentés dans le chapitre 3.

Chap. III Caractérisation des catalyseurs

Malgré les nombreuses utilisations des catalyseurs à base de Ni supporté sur l'alumine, des études complètes de ces catalyseurs restent peu nombreuses. Une étude qui tient compte de la préparation du support et sa mise en forme pour des potentielles applications industrielles, et qui définit en même temps l'effet des différents paramètres lors de la préparation (température de calcination, la teneur en nickel...) sur les caractéristiques des catalyseurs est nécessaire.

En effet, les catalyseurs bimétalliques Ni-Co sont des catalyseurs étudiés en majorité pour la réaction de reformage du méthane. Les auteurs qui ont adapté ce type de catalyseurs ont justifié l'addition du cobalt par une augmentation de la stabilité des catalyseurs lors des tests catalytiques de longue durée. Toutefois, ces catalyseurs manquent de caractérisations pour justifier l'effet du cobalt sur la structure des catalyseurs à base de Ni, sur leur réductibilité et sur la dispersion du métal, ce qui pose un débat dans la bibliographie (Chapitre I).

Dans ce chapitre, les résultats des caractérisations des différents catalyseurs préparés à base de Ni et Ni-Co sont présentés. Les effets de la température de calcination et de la teneur en nickel sont d'abord examinés par DRX, BET, H₂-TPR et adsorption de CO et de pyridine suivie par FTIR *in-situ*. Ensuite, les caractérisations des catalyseurs bimétalliques Ni-Co sont présentées, et les effets de l'ajout du cobalt sur la dispersion du métal et la réductibilité des catalyseurs sont clarifiés.

III.1 Catalyseurs monométalliques à base de nickel

Dans cette partie, les caractérisations de la série de catalyseurs Ni/ γ -Al₂O₃ seront détaillées. Toutes les caractérisations ont été faites sur des catalyseurs non utilisés. La charge en Ni a été variée de 5 à 25 % et deux températures de calcination ont été utilisées : 450 °C et 600 °C.

III.1.1. Diffraction des rayons X

D'abord, les catalyseurs ont été caractérisés par diffraction des rayons-X pour examiner leur cristallinité et estimer la taille des particules de NiO à la surface de l'alumine. Les diffractogrammes des catalyseurs nickel calcinés à 600 °C et à 450°C sont représentés sur les Figure III.1 et Figure III.2 respectivement. A noter que les diffractogrammes sont décalés verticalement pour la lisibilité des courbes. Leurs allures sont typiques de la structure cristalline de l'alumine avec trois pics caractéristiques à $2\theta = 37,4^\circ$; $46,03^\circ$ et $66,9^\circ$ (Song et al., 2017). La présence de l'oxyde de nickel est bien identifiée. Les pics de diffraction à $2\theta = 37,4^\circ$; $43,5^\circ$ et $63,1^\circ$ correspondent à l'oxyde de nickel NiO. Ils sont attribués aux plans (111), (200) et (220) respectivement (Cai et al., 2011). Les spinelles NiAl₂O₄ peuvent être identifiés d'abord avec l'oxyde de nickel à $2\theta = 37,4^\circ$; puis avec l'alumine à $2\theta = 36,03^\circ$ et $66,9^\circ$. Les pics d'oxyde de nickel deviennent de plus en plus intenses lorsque la teneur en nickel augmente. Ainsi, les pics les plus intenses sont ceux du catalyseur 25Ni pour les deux températures de calcination. Le pic à $37,4^\circ$ est caractéristique à la fois pour l'alumine, le spinelle et l'oxyde de nickel. Son évolution avec la quantité de nickel est clairement visible.

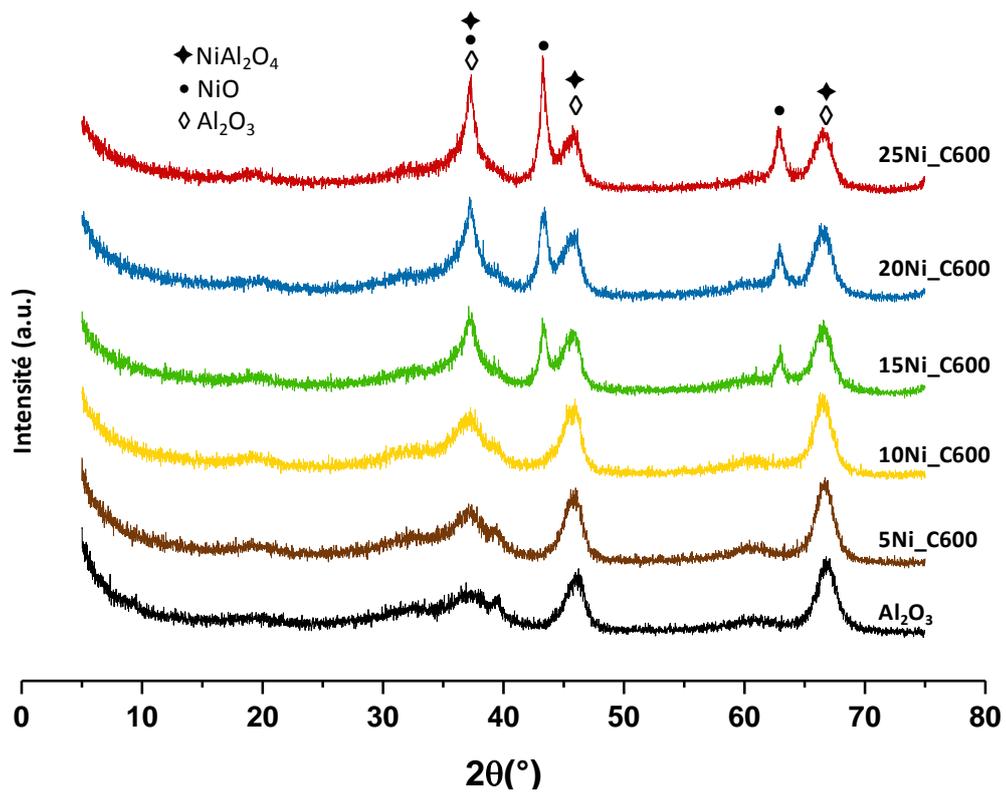


Figure III.1. Diffractogrammes des catalyseurs calcinés à 600 °C

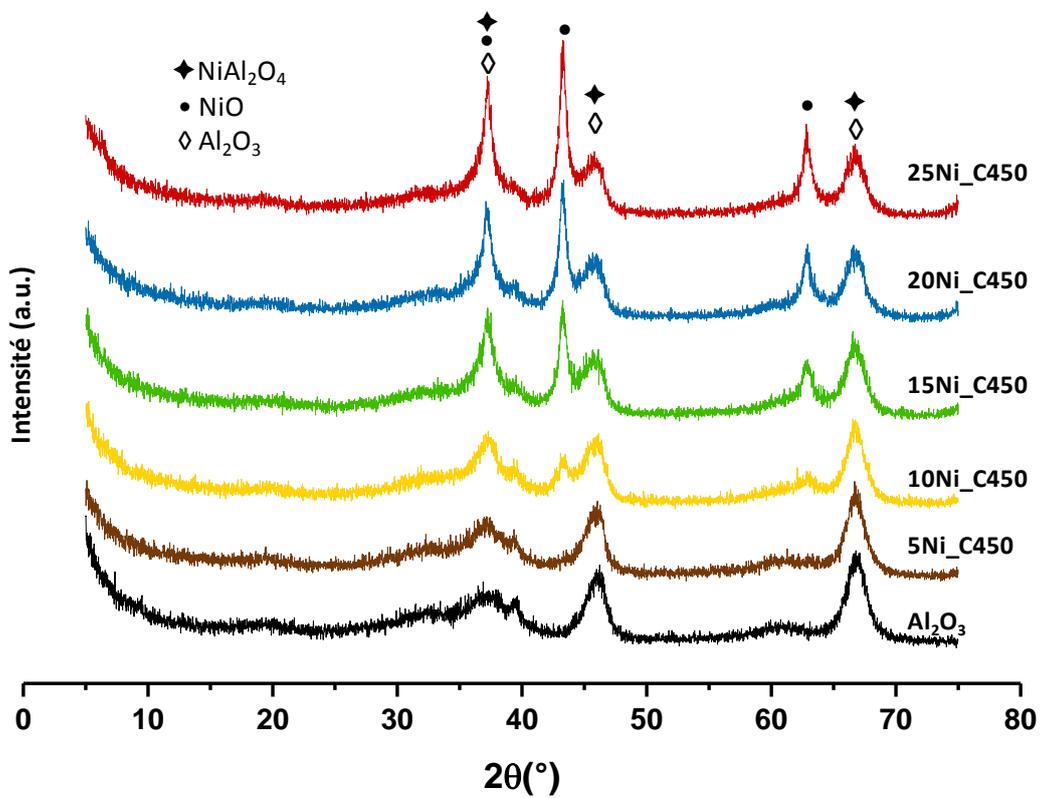


Figure III.2. Diffractogrammes des catalyseurs calcinés à 450°C

Pour les catalyseurs calcinés à 600 °C (Figure III.1), pour une faible teneur en nickel (<15 %), seuls les pics de diffraction de l'alumine sont visibles: le plan (111) de Ni interfère avec l'alumine et est totalement occulté. Les pics à 43,5° et 63,1° ne semblent apparaître qu'à partir de 15 % en nickel. Cela s'explique par le fait qu'à moins de 15 % de Ni, les particules d'oxyde de nickel sont trop petites et bien dispersées et donc non détectables par la diffraction des rayons-X.

Pour les catalyseurs calcinés à 450 °C (Figure III.2), le pic de diffraction à 43,5° apparaît sur le diffractogramme de catalyseur 10Ni_C450. Comme indiqué précédemment, il n'apparaît pas avec un catalyseur à 10 % de Ni calciné à 600 °C (Figure III.1). De même, les pics de diffraction de NiO semblent plus intenses dans le cas des catalyseurs calcinés à 450 °C. Ceci indique que la diminution de la température de calcination de 600 °C à 450 °C favorise la formation des particules d'oxyde de nickel. Les particules d'oxyde de nickel du plan (111) ont été estimées à l'aide de l'équation de Scherrer (Patterson, 1939) et présentées dans le Tableau III.4. D'abord, la taille des particules NiO augmente avec la teneur en nickel, la taille la plus grande est observée avec le catalyseur 25Ni-C450. Ensuite, cette taille montre une légère augmentation lorsque la température de calcination passe de 600 °C à 450 °C.

III.1.2. Adsorption de N₂

Ensuite, l'adsorption d'azote a été utilisée pour estimer la surface spécifique, la taille et le volume des pores. La surface BET ainsi que le volume et la taille des pores, montrées dans le Tableau III.4, diminuent avec l'augmentation de la quantité de nickel pour les deux températures de calcination. Cette diminution peut être attribuée à l'augmentation de la quantité de nickel qui occupe les pores de l'alumine (Rahmani et al. 2014; Daroughegi et al. 2017). Le Tableau III.4 montre que la surface spécifique BET est plus élevée dans le cas des catalyseurs calcinés à 450 °C que des catalyseurs calcinés à 600 °C. Une diminution de 15 % a été observée lorsque la quantité de Ni a été variée de 5 % à 25 % pour les catalyseurs calcinés à 450 °C. La surface a diminué de 166 (5Ni_C450) à 140 m².g⁻¹ (25Ni_C450) pour ces derniers, tandis que pour les catalyseurs calcinés à 600 °C, la diminution de la surface spécifique était plus importante (22 %), elle est passée de 134 (5Ni_C600) à 104 m².g⁻¹ (25Ni_C600). Une surface BET plus grande peut amener à une meilleure dispersion du nickel, ce qui améliore l'activité du catalyseur et la sélectivité en méthane.

Le volume des pores est quasi identique entre les deux températures de calcination. Ce volume a également été affecté par la teneur en nickel, il a diminué de 25 %, de $0,4 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ à $0,28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ lors de l'augmentation de la teneur en nickel de 5 à 25 %.

La taille des particules de nickel estimée avec l'équation de Scherrer varie entre 8 et 9 nm ; et le diamètre des pores est de l'ordre de 11 nm, donc une partie des particules de nickel peut occuper les pores et les bloquer lorsque la teneur en nickel augmente. L'hypothèse de l'augmentation de la quantité de nickel qui occupe les pores a été aussi défendue par Rahmani et al. (2014) et Daroughegi et al. (2017).

Une comparaison de ces résultats avec des données de la bibliographie, Rhamani et al. (2014) par exemple, qui ont préparé des catalyseurs Ni/Al₂O₃ calcinés à 450°C, montre que les mêmes catalyseurs préparés dans notre étude sont moins sensibles à l'augmentation de la teneur en nickel. La surface spécifique dans l'étude de Rhamani a diminué de 31 % lors de l'augmentation de la teneur de nickel de 1 à 25 % contre 15 % dans notre étude. Ainsi, la taille des particules NiO rapportée par Rahmani, entre 12 et 24 nm, est plus grande que celle trouvée avec les catalyseurs étudiés, ce qui présuppose une meilleure dispersion du métal. Le volume des pores est légèrement plus grand dans le cas de Rahmani ($0,47\text{-}0,33 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

III.1.3. Réduction en température programmée

Afin d'évaluer la réductibilité des catalyseurs et d'identifier l'effet de la teneur en nickel et de la température de calcination sur cette réductibilité, une analyse H₂-TPR a été effectuée. Les profils de consommation d'hydrogène en fonction de la température pour les catalyseurs au nickel calcinés à 600 °C et à 450 °C sont présentés sur les Figures III.3 et III.4 respectivement. Les flèches noires montrent l'emplacement des épaulements sur le profil TPR. La consommation d'H₂ est tracée en fonction de la température pour tous les catalyseurs. Différents pics de réduction peuvent être identifiés. Les espèces pouvant être trouvées à la surface de l'alumine sont les oxydes de nickel (NiO) et les spinelles NiAl₂O₄. Pour réduire les spinelles il faut une très haute température (plus de 600 °C) alors que la réduction des oxydes commence en théorie à 300 °C. L'oxyde de Nickel NiO peut être soit faiblement, soit fortement lié au support. Par exemple, si les particules sont hémisphériques, 30 % de la phase d'oxyde de nickel sera en contact avec la surface d'alumine. Un tel contact intime entre les deux phases

se traduirait par une interaction forte et pourrait conduire à une réductibilité difficile de l'oxyde de nickel (Li and Chen, 1995).

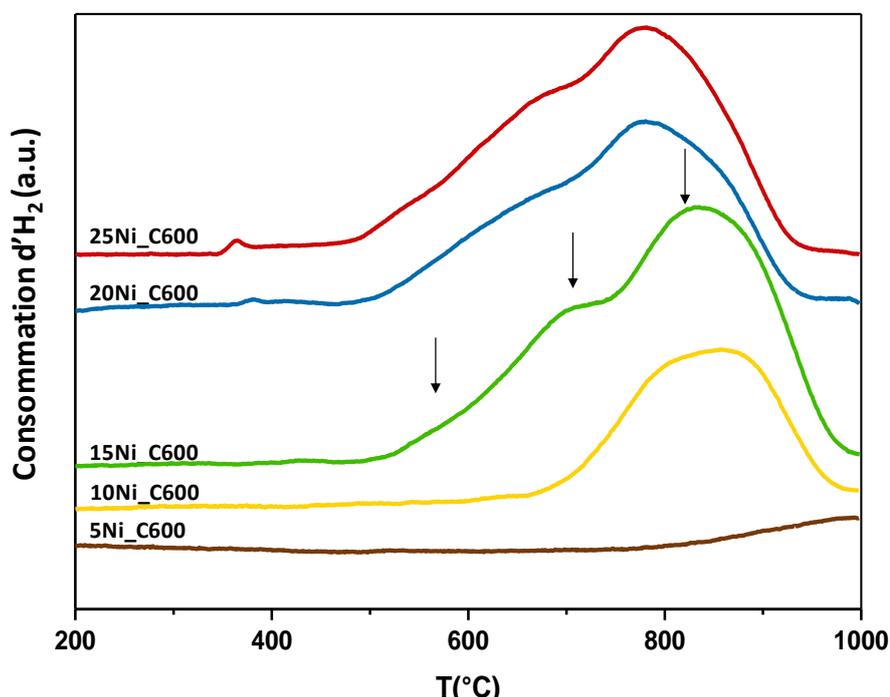


Figure III.3. Profils TPR des catalyseurs calcinés à 600°C

Pour tous les catalyseurs calcinés à 600°C, aucune réduction n'est détectée avant 480°C. Les profils TPR montrent au maximum 3 épaulements autour de 500°C, 680°C et 800°C ce qui est caractéristique de trois formes de nickel différentes. La réduction de 5Ni_C600 a commencé à partir de 800 °C ce qui indique que tout le nickel est sous forme NiAl_2O_4 . Pour des teneurs plus fortes de nickel, une réduction a été observée à partir de 500 °C. À cette température, le NiO avec une interaction faible avec l'alumine est réduit (Darouhegi et al. 2017). L'épaulement à 680 °C est attribué à la réduction de l'oxyde de nickel (NiO) à forte interaction avec l'alumine. Avec tous les catalyseurs calcinés à 600 °C, le plus grand pic de réduction est autour de 800 °C, et donc le nickel existe en majorité sous forme de spinelle NiAl_2O_4 . Parmi les catalyseurs étudiés dans les travaux de Garbarino et al. (2014), la réduction du catalyseur 16 % Ni calciné à 600 °C a montré un grand pic autour de 750 °C, ce qui indique que presque tout le nickel est sous forme de spinelle.

L'augmentation de la teneur en nickel induit un déplacement du pic de réduction vers des températures plus basses. Elle induit une consommation d'hydrogène plus forte puisque

le nickel est présent en plus grandes quantités, mais parallèlement, la formation de particules de nickel avec une taille plus grande diminuerait la surface offerte et donc défavoriserait la réduction. Il est clair que plus la teneur en nickel est élevée, plus des espèces NiO sont formées. Il s'agit d'abord des espèces fortement liées au support puis des espèces faiblement liées. Ceci favorise la réductibilité des catalyseurs à cause de la faible interaction entre le métal et le support.

La Figure III.4 montre les profils TPR de catalyseurs calcinés à 450 °C. La réduction de ces catalyseurs commence à des températures plus basses que celles des catalyseurs calcinés à 600 °C. Ceci révèle la présence d'espèces plus facilement réductibles. Le grand pic de réduction autour de 600 °C indique que la plus grande partie du nickel se trouve sous forme de NiO à forte interaction avec le support. La réductibilité à 500 °C (en %) des catalyseurs calcinés à 450 °C est indiquée dans le Tableau III.4.

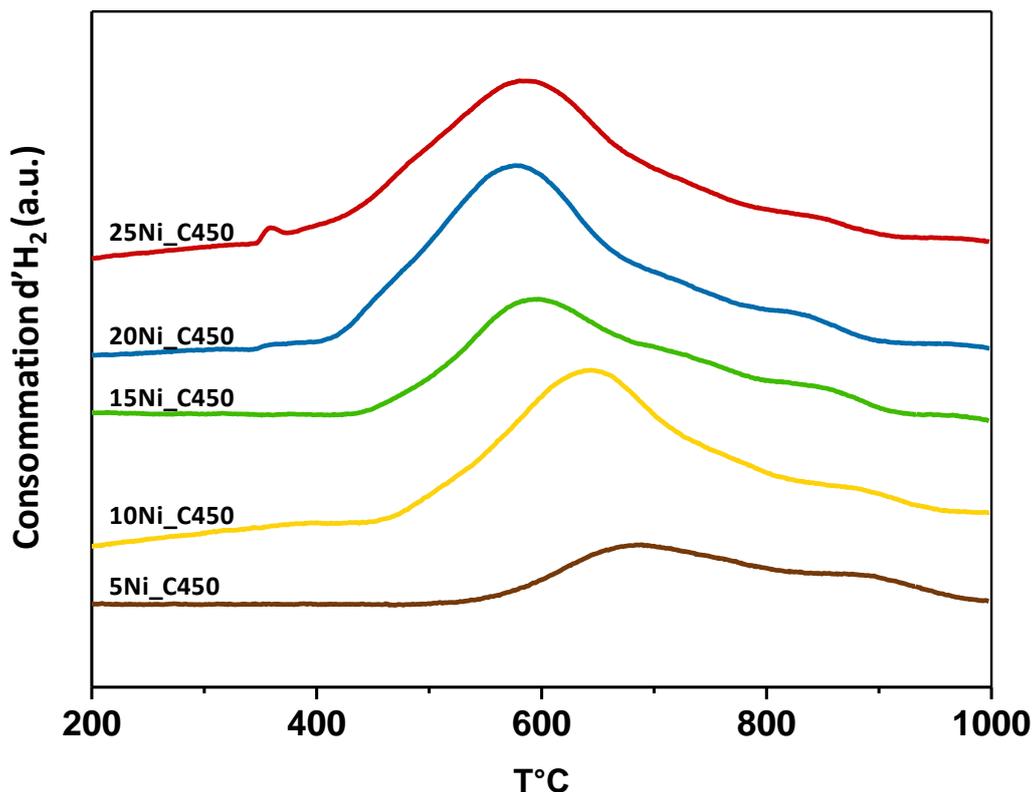


Figure III.4. Profils TPR des catalyseurs calcinés à 450°C

La réductibilité *in situ* a été calculée de la même façon mais avec les intensités du spectromètre de masse à 450 °C. Ces valeurs montrent que la réductibilité des catalyseurs à base de nickel augmente avec la teneur en nickel de 5 % à 20 % de nickel, puis diminue pour le catalyseur 25Ni, qu'il soit réduit à 600 °C ou à 450°C. Le catalyseur 20Ni_C450 présente la réductibilité la plus élevée avec un pourcentage de 6,2 %. Le catalyseur 20Ni_C600 présente aussi la meilleure réductibilité dans la série calcinée à 600 °C, mais avec un pourcentage de 3 %.

Ces résultats sont en parfait accord avec les observations suivantes : plus la teneur en nickel est élevée plus la quantité d'espèces oxydées de Ni à réduire est importante, mais les particules étant plus grosses, les sites sont moins accessibles. Il y a donc bien un optimum à trouver sur la teneur en nickel et celui-ci semble être autour de 20 %. En dessous de 15 % pour les catalyseurs calcinés à 600 °C et 10 % pour ceux calcinés à 450 °C, la réductibilité à 500 °C n'est pas estimable car la quantité de nickel est trop faible et principalement sous forme de spinelle NiAl_2O_4 .

Par conséquent, l'augmentation de la teneur en Ni implique une augmentation de la taille des particules de NiO et rend l'interaction entre NiO et l'alumine plus faible. Cela a été observé avec les deux températures de calcination. La faible interaction métal-support a amélioré la réductibilité du catalyseur, ce qui a été confirmé par TPR (Figures III.3 et III.4).

L'augmentation de la température de calcination a favorisé la formation d'espèces de NiAl_2O_4 difficiles à réduire, et donc la réductibilité du catalyseur a diminué. En plus, cela a diminué la surface BET, les volumes et les dimensions des pores. Pourtant, la diminution de la température de calcination de 600 à 450 °C a favorisé la formation d'oxyde de nickel. Cela a conduit à la formation de particules de NiO légèrement plus grosses avec une faible interaction avec le support, ce qui a amélioré la réductibilité du catalyseur.

III.1.4. Adsorption CO suivie par FTIR *in-situ*

La Figure III.5 montre un exemple des spectres d'adsorption de CO avec une déconvolution pour les catalyseurs 20Ni_C450 à titre d'exemple. Les bandes attribuées à l'adsorption de CO sont comprises entre 1900 cm^{-1} et 2200 cm^{-1} .

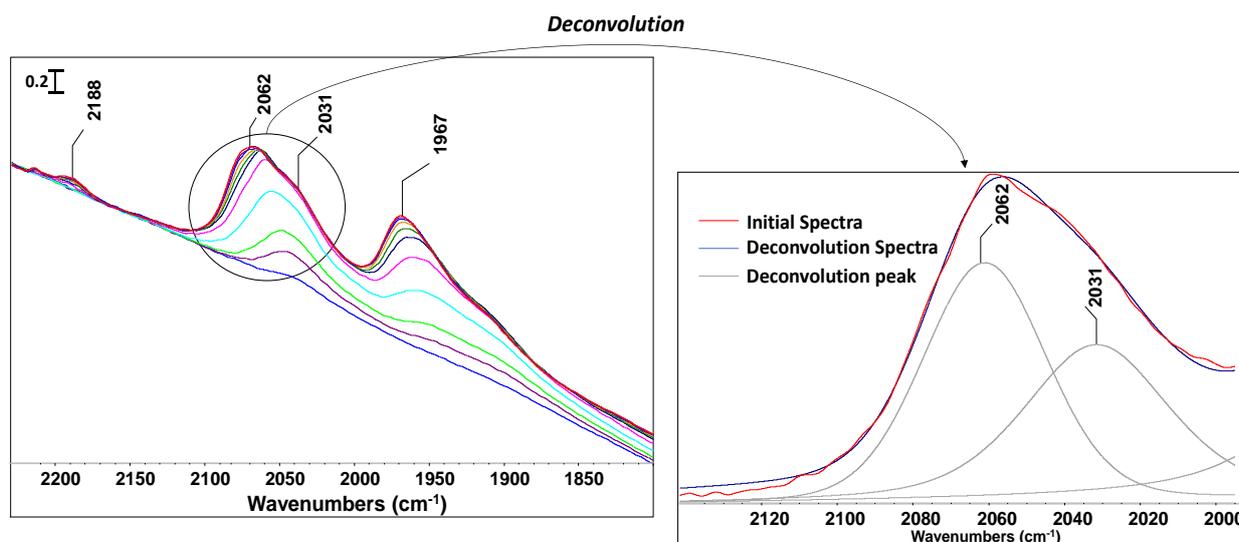


Figure III.5. Spectre IR de l'adsorption du CO et la déconvolution correspondante

Chaque spectre de la Figure III.5 correspond à une dose de CO de 1,57 cm³ ajoutée. Plusieurs doses sont envoyées jusqu'à atteindre la saturation. La quantité nécessaire à la saturation (l'équilibre d'adsorption) de la surface de catalyseur en CO est ensuite estimée.

D'abord, pour chaque dose, la surface totale des pics est intégrée pour estimer la quantité totale de CO adsorbé à la surface de la pastille. La Figure III.6 montre l'aire du pic global (entre 1850 et 2100 cm⁻¹) en fonction de la quantité de CO injectée ramenée à la masse de catalyseur. L'intersection entre les deux droites, celle de la montée et celle de la saturation représente la quantité de CO adsorbée à la saturation par chimisorption, au-delà de cette valeur, le CO est physisorbé sur la surface du catalyseur.

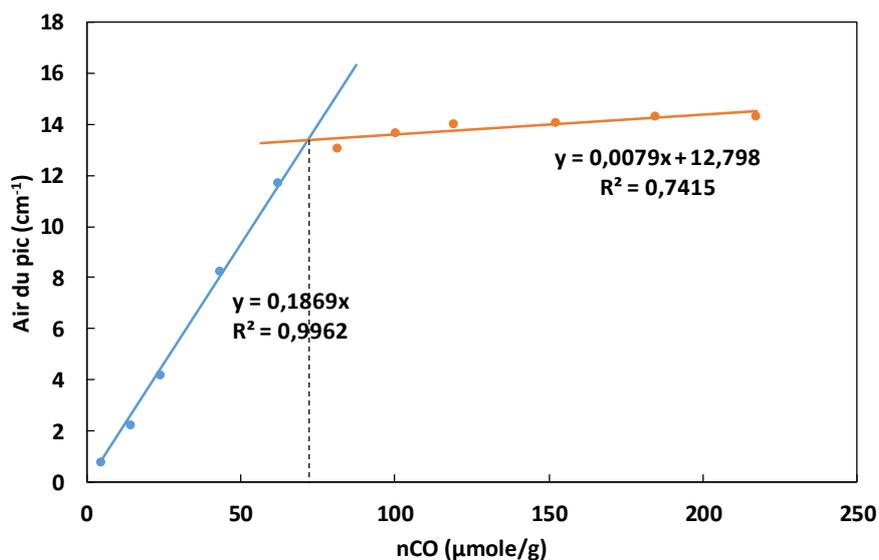


Figure III.6. Estimation de la quantité de CO nécessaire à la saturation du catalyseur 20Ni/Al₂O₃_C450

La quantité de CO adsorbé à l'équilibre est ainsi calculée pour tous les catalyseurs. Cette quantité est présentée en fonction de la teneur en nickel sur la Figure III.7, pour les catalyseurs calcinés à 450 °C et 600 °C. La quantité de CO adsorbé a augmenté avec la teneur en nickel comme on peut s'y attendre. Par contre, le ratio CO/Ni a diminué, ce qui peut s'expliquer par l'augmentation de la taille des particules de nickel. Ceci est cohérent avec les résultats de Bartholomew et al. (1980) et Yates et al. (1961) mais en contradiction avec Hardeveld et al. (1972) qui ont trouvé une augmentation de ce ratio lors de l'augmentation de la taille des particules de nickel.

La Figure III.7 montre que la quantité adsorbée du CO par les catalyseurs calcinés à 450 °C est plus grande que celle adsorbée à 600 °C, ce qui signifie que le nickel est mieux dispersé et que plus de nickel est disponible pour la réaction de méthanation quand le catalyseur est réduit à 450 °C.

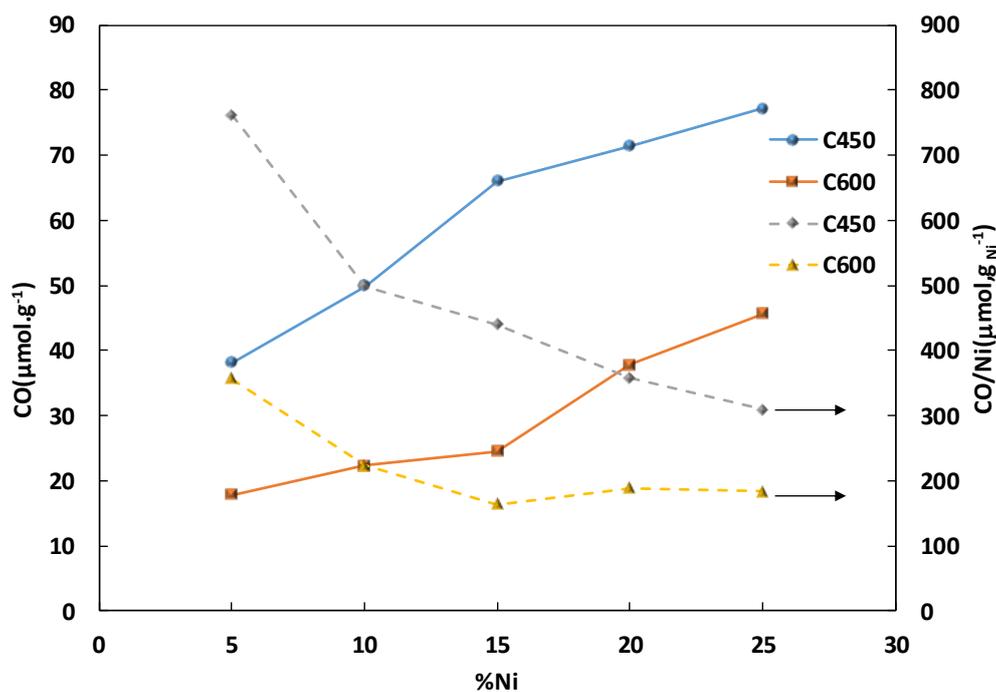


Figure III.7. Quantité de CO adsorbée à la saturation en fonction de la teneur en nickel

Ensuite, il s'agit d'identifier pour chaque pic du spectre IR le composé nickel-CO correspondant. Plusieurs études ont été faites pour identifier le type de liaison entre le CO et le nickel (Peri, 1984; Primet, 1976; Rochester and Terrell, 1977). Le type de liaison CO avec le métal dépend de la dispersion du métal et de l'interaction métal-support (Poncelet et al. 2005). La force de la liaison dépend de l'orientation cristallographique de la surface et de l'emplacement géométrique de la molécule de CO, ainsi que de la nature du métal (Vannice, 1982). Généralement, deux états d'adsorption de CO sur Ni sont identifiés: carbonyles linéaires mono- ou multiples entre 2100 et 2000 cm^{-1} et des carbonyles pontés au-dessous de 2000 cm^{-1} (Poncelet et al. 2005). Le Tableau III.1 présente les différentes espèces qui se forment lors de l'adsorption de CO sur Ni et les bandes IR correspondantes (nombres d'ondes).

En terme de dispersion, les bandes ayant des nombres d'ondes inférieurs à 2050 cm^{-1} correspondent à une mauvaise et moyenne dispersion du nickel, alors que celles supérieures entre 2050-2100 cm^{-1} montrent une bonne dispersion du nickel. Les nombres d'ondes supérieurs à 2100 cm^{-1} correspondent au CO adsorbé sur l'oxyde de nickel (Damyanova et al. 1996; Peri 1984).

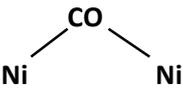
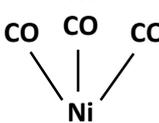
Espèces	Dispersion	Nombre d'onde (cm ⁻¹)
	Ni Mal dispersé	1940-1990
	Dispersion modérée	2020-2065 2080-2120
	Ni Bien dispersé	2050-2080 2080-2120
	Ni non réduit	2130-2160 2190-2200
		

Tableau III.1. Différentes formes de l'adsorption du CO sur le nickel et les bandes infrarouge correspondantes

Comme montré sur la Figure III.5, quatre pics peuvent être observés: le premier à 2188 cm⁻¹ correspond au nickel non réduit et/ou à l'aluminate de nickel NiAl₂O₄ (Kubelkova' et al., 1993), le deuxième à 2062 cm⁻¹ correspond au nickel bien dispersé, le troisième à 2031 cm⁻¹ au nickel moyennement dispersé et le dernier à 1967 cm⁻¹ au nickel mal dispersé (Bartholomew and Pannell, 1980).

Afin d'identifier le pourcentage de chaque type de CO adsorbé, une déconvolution a été réalisée pour les spectres de l'équilibre d'adsorption (Figure III.5) à l'aide du logiciel OMNIC. Ensuite, le pourcentage de chaque composant a été calculé comme le pourcentage de la surface de chaque pic (le rapport de la surface du pic à la surface totale de tous les pics). Les Tableaux III.2 et III.3 présentent le pourcentage de chaque composant de surface formé par adsorption de CO sur Ni et NiO. La quantité de nickel mal dispersée est majoritaire pour les deux températures de calcination. Pour les catalyseurs calcinés à 600 °C (Tableau III.2), l'augmentation de la teneur en nickel a entraîné une diminution de la quantité de nickel bien dispersé de 26,3 % à 6 %. Par contre, pour les catalyseurs calcinés à 450 °C le pourcentage de nickel bien dispersé diminue de 14 % pour le 5Ni_C450 à 5,7 % pour le 15Ni_C450, puis passe par un maximum de 18,4 % pour le 20Ni_C450 et re-diminue à 14,3 % pour le 25Ni_C450. Ce comportement des catalyseurs calcinés à 450 °C est très différent des autres catalyseurs calcinés à 600 °C. Ainsi, il est remarqué que les catalyseurs calcinés à 600 °C, à faible teneur en nickel, ont une meilleure dispersion que les mêmes catalyseurs calcinés à 450 °C. Par

contre, lorsque ces teneurs augmentent, c'est la calcination à 450 °C qui gagne en termes de dispersion du métal. Il n'y a que le catalyseur 15Ni_C450 qui présente un pourcentage de Ni bien dispersé inférieur à celui du catalyseur 15Ni_C600. Par contre, le pourcentage de Ni à dispersion modérée de ce catalyseur est élevé (31,2 %). Plus de Ni à dispersion modérée est formé avec les catalyseurs calcinés à 450 °C ayant une teneur en nickel entre 5 et 15 %. Ainsi, on suppose que la calcination à 450 °C améliore la dispersion du nickel lorsque la quantité de ce dernier est importante. Parmi les catalyseurs calcinés à 450 °C, le 20Ni_C450 a le pourcentage de nickel bien dispersé le plus élevé.

Composé de surface				
	1900-1960	2030-2040	2060-2070	2190
5Ni_C600	56,0%	16,3%	26,3%	1,48%
10Ni_C600	77,3%	9,6%	11,8%	1,32%
15Ni_C600	58,0%	20,6%	19,9%	1,57%
20Ni_C600	62,0%	22,2%	15,2%	0,64%
25Ni_C600	62,7%	30,7%	6,0%	0,52%

Tableau III.2. Pourcentage des différents types du CO adsorbé sur le nickel pour les catalyseurs calcinés à 600°C

Composé de surface				
	1900-1960	2030-2040	2060-2070	2190
5Ni_C450	55,4%	29,8%	14,0%	0,80%
10Ni_C450	57,2%	28,3%	12,8%	1,80%
15Ni_C450	63,0%	31,2%	5,7%	0,15%
20Ni_C450	65,0%	15,9%	18,4%	0,60%
25Ni_C450	62,2%	23,4%	14,3%	0,20%

Tableau III.3. Pourcentage des différents types du CO adsorbé sur le nickel pour les catalyseurs calcinés à 450°C

III.1.5. Adsorption pyridine suivie par FTIR *in-situ*

L'intérêt de cette caractérisation se manifeste dans la nécessité d'avoir un support acide pour pouvoir disperser le nickel, mais en même temps pas trop acide pour que le CO₂ puisse s'adsorber. Comme l'alumine est utilisée comme support, les sites acides de Lewis devraient être essentiellement présents selon différents auteurs (Parry 1963; Medema et al. 1972). Azzolina-Jury a rapporté que des sites acides de Lewis pourraient se former lors de la dihydroxylation à haute température (Azzolina-Jury, 2019). La pyridine se coordonne avec les sites acides de Lewis de l'alumine et forme une espèce électron-donneur-accepteur (EDA).

La Figure III.8 montre, à titre d'exemple, les spectres IR de l'adsorption de la pyridine pour le catalyseur 20Ni_C450. Chaque courbe correspond à une dose de pyridine ajoutée. Les liaisons entre la pyridine et les espèces adsorbées (et notamment les sites acides) sont visibles entre 1400 cm⁻¹ et 1700 cm⁻¹. Les bandes à 1452 et 1612 cm⁻¹ correspondent aux sites acides de Lewis (Basila et al. 1964). Les coefficients d'extinction sont calculés en traçant la quantité de pyridine adsorbée en fonction des aires des pics à 1452 cm⁻¹, ces coefficients sont comparés à ceux de la bibliographie (Emeis, 1993).

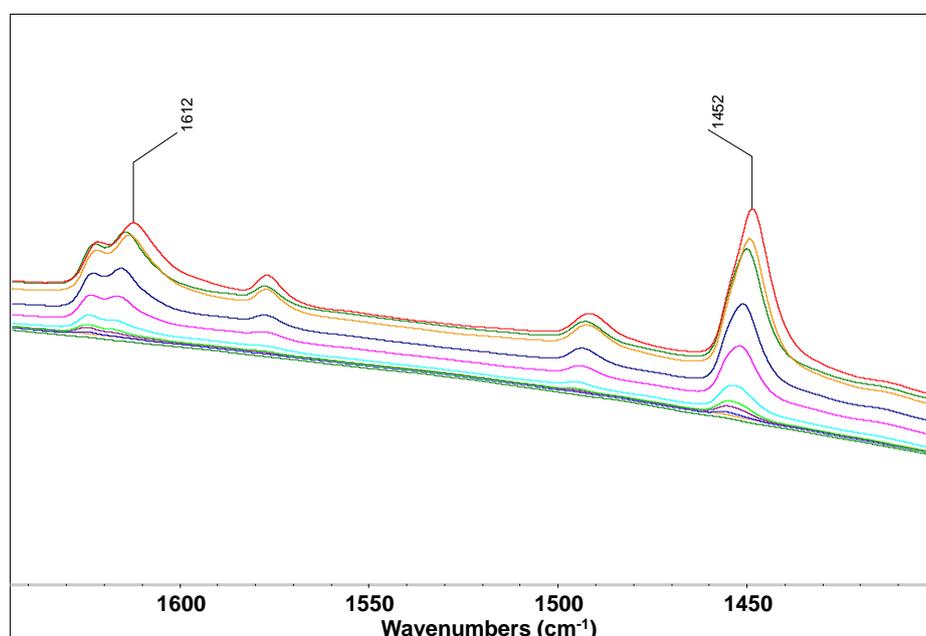


Figure III.8. Spectres IR de l'adsorption de pyridine pour le catalyseur 20Ni_C450

La Figure III.9 montre la quantité de sites acides de Lewis en fonction de la teneur en nickel. Cette quantité est exprimée en μmol de pyridine adsorbée par gramme de catalyseur, qui est directement proportionnelle à la concentration en sites de Lewis.

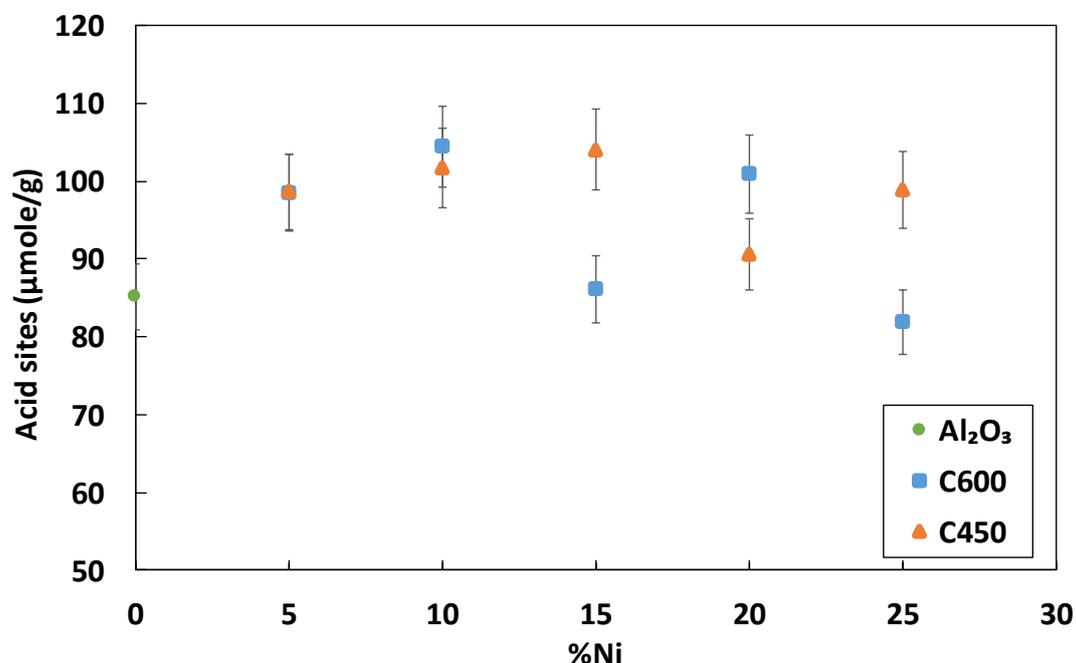


Figure III.9. Concentration en sites acides de Lewis des catalyseurs à base de Ni

Dans les deux cas, on constate que le nickel n'affecte pas beaucoup l'acidité de l'alumine. Compte tenu des incertitudes de la mesure représentée ici par les barres d'erreur, on peut dire que l'acidité des catalyseurs ne varie pas trop en augmentant la teneur du nickel.

Les résultats montrent que la quantité de pyridine chimisorbée sur la surface des catalyseurs fluctue entre 80 et 100 $\mu\text{mol.g}^{-1}$ pour tous les catalyseurs préparés. Pour les catalyseurs calcinés à 600 °C, l'addition de 15 % et 25 % de Ni a entraîné une diminution de l'acidité de Lewis de 13 % et 17 % respectivement. Cette diminution est calculée par rapport au catalyseur à 5 % Ni. Pour les autres catalyseurs calcinés à la même température, cette diminution n'était pas détectable. Pour les catalyseurs calcinés à 450 °C, la diminution de l'acidité de Lewis était moindre. Cependant, ce résultat tend à montrer que l'acidité des catalyseurs au Ni calcinés à 450 °C est légèrement supérieure à celle des catalyseurs calcinés à 600 °C. Ce qui peut être la cause de la dispersion métallique favorisée dans le cas des catalyseurs calcinés à 450 °C.

Après l'adsorption, la pyridine est désorbée en plusieurs étapes en augmentant la température jusqu'à 400 °C sous vide secondaire ($P \approx 1,33 \cdot 10^{-6}$ mbar). Les sites acides les plus forts sont les sites qui ont pu retenir la pyridine jusqu'à cette température. La Figure III.10 montre la variation de la quantité de pyridine adsorbée en fonction de la température pour les catalyseurs calcinés à 450 °C.

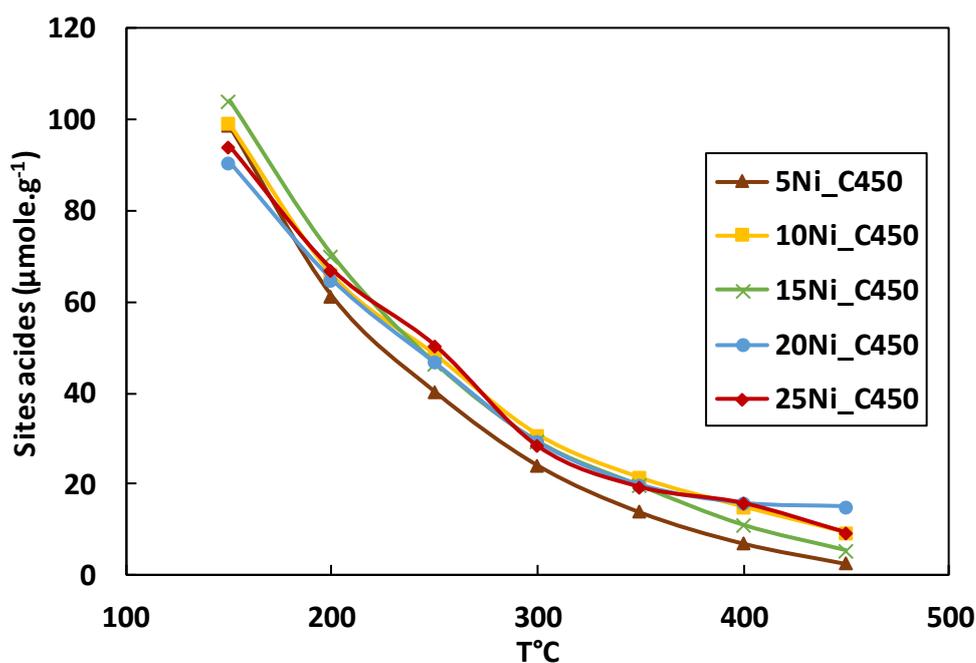


Figure III.10. Force acide des catalyseurs calcinés à 450°C

Les catalyseurs ont un comportement similaire à ce qui était attendu car l'ajout du nickel n'a pas trop affecté leur acidité. Plus la température de désorption est élevée plus la proportion de sites acides de Lewis est faible. Les catalyseurs qui ont permis l'adsorption de pyridine à haute température sont les plus forts. Or, une relation entre la température de calcination et la force acide peut s'établir. En augmentant la température de calcination, la force acide diminue, et donc les particules de nickel tendent à s'agréger, et ceci a été justifié par la faible dispersion obtenue lors de l'adsorption du CO. Par contre, la diminution de la force acide en augmentant la température augmente la capacité du catalyseur à adsorber et activer la molécule du CO₂ ayant un caractère acide.

Catalyseur	Surface BET (m ² /g)	Volume des pores ^a (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm) ^a	Taille des particules NiO ^b (nm)	Réductibilité à 500°C ^c (%)	Réductibilité in-situ 450°C ^d (%)	CO adsorbé (μmole/g)	Pyridine adsorbé à 150°C (μmole/g)
5Ni_C600	134	0,39	8,7	3	-	-	17,8	98,6
10Ni_C600	129	0,38	8,6	3	-	-	22,3	104,4
15Ni_C600	116	0,34	8,6	5	-	0,2	24,5	86,2
20Ni_C600	113	0,32	8,4	7	-	3,0	37,8	100,9
25Ni_C600	104	0,28	8,3	7	-	1,6	45,7	81,9
5Ni_C450	166	0,4	9,7	2	-	-	38,1	98,6
10Ni_C450	153	0,36	9,4	4	2	-	49,9	101,7
10Ni10Co	141	0,32	8,9	-	31	-	48,5	-
15Ni_C450	144	0,32	9,0	6	2	-	66,6	104,1
15Ni5Co	143	0,32	8,9		-	-	53,0	-
20Ni_C450	141	0,30	8,5	8	6	-	71,5	90,6
20Ni3Co	-	-	-		-	-	52,0	82,1
20Ni5Co	134	0,3	9,0		13	-	63,1	78,9
20Ni8Co	137	0,29	8,6		28	-	-	-
20Ni10Co	132	0,28	8,6		28	-	52,2	69,5
25Ni_C450	141	0,29	8,3	8	4	-	77,2	98,8
15Co_C450	137	0,32	7,9		23	-	9,52	78,5

Tableau III.4. Synthèse des différentes caractérisations des catalyseurs Ni et Ni-Co

^a Méthode BJH.

^b Taille des particules NiO du plan (220) calculée en utilisant l'équation de Scherrer.

^c pourcentage de Ni/Co réduit à 500 °C calculé à partir des profils TPR.

^d pourcentage de Ni/Co réduit à 450 °C calculé lors de la réduction in-situ en utilisant les analyses de spectromètre de masse.

III.2 Catalyseurs bimétallique Ni-Co/ γ -Al₂O₃

Plusieurs études ont été faites dans le but d'améliorer les catalyseurs au nickel. Le cobalt est parmi les promoteurs testés dans le but d'améliorer leur performance et leur résistance au cokage et au frittage à haute température (Koh et al. 2007; Foo et al. 2010; Nifantiev et al. 2013; San José-Alonso et al. 2013). Par contre, les études faites jusqu'à ce jour ne donnent pas une réponse claire sur l'effet du cobalt sur les catalyseurs à base de Ni, surtout que ces études tendent principalement à optimiser le support, et ne traitent pas vraiment de l'effet de ce métal sur les catalyseurs au nickel. Aussi, une haute température est toujours nécessaire pour activer ces catalyseurs.

Dans cette section, l'effet de l'addition de cobalt sur le catalyseur au nickel a été étudié en utilisant les caractérisations DRX, BET, TPR et adsorption CO et pyridine suivie par FTIR. Tous les catalyseurs ont été calcinés à 450 °C car il est prouvé qu'il est plus avantageux de calciner à cette température dans la section précédente en termes de surface spécifique, de réductibilité et de dispersion des métaux.

Les diffractogrammes des différents catalyseurs Ni-Co/Al₂O₃ présentés sur la Figure III.11 montrent les pics de diffraction des oxydes de nickel, de cobalt et de l'alumine. Ils sont utilisés pour identifier la composition de surface des catalyseurs préparés.

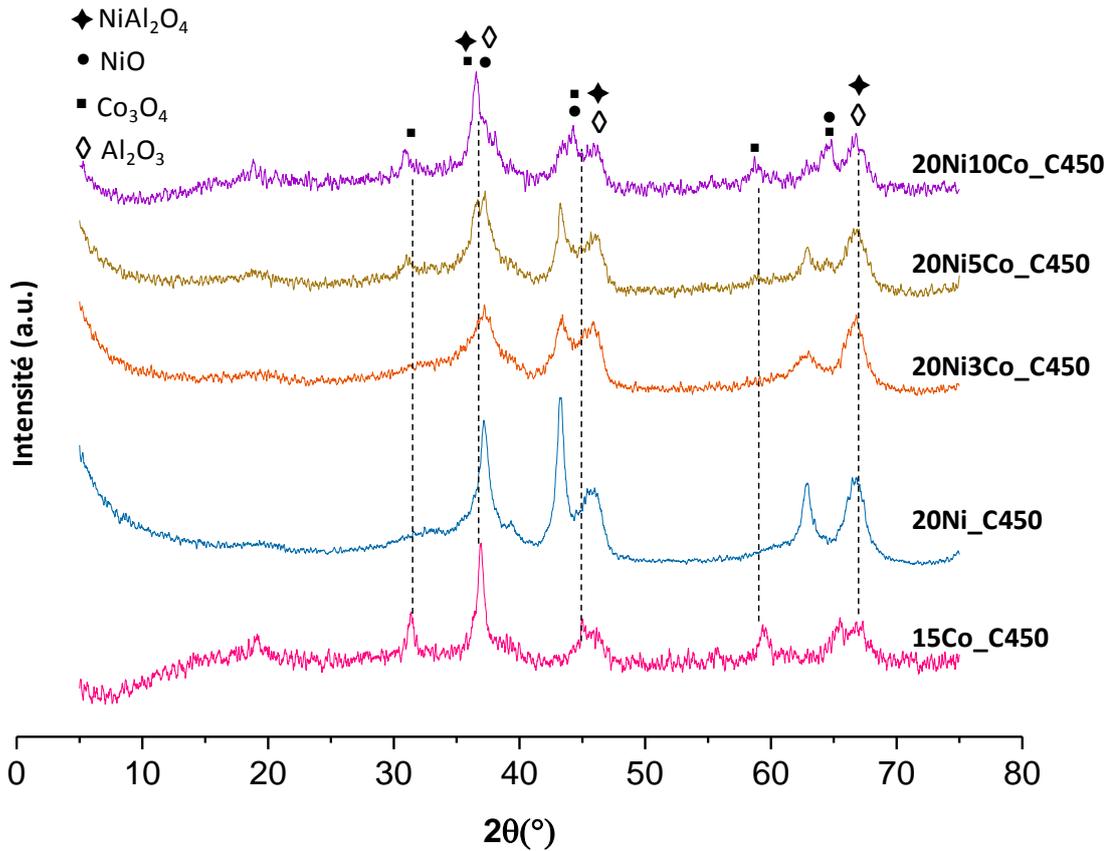


Figure III.11. Diffractogrammes rayon X des catalyseurs Ni-Co/ Al_2O_3

Le cobalt peut se trouver sous forme de Co_3O_4 ou de CoAl_2O_4 à la surface de l'alumine (Arnoldy and Moulijn, 1985). Comme les deux espèces ont une structure spinelle, elles ont presque les mêmes pics de diffraction (You et al., 2014). La Figure III.11 montre que les pics de diffraction à $2\theta = 37,4^\circ$, $43,5^\circ$ and $63,1^\circ$ attribués à l'oxyde de nickel sont devenus plus petits lorsque la teneur en Co a augmenté. Les pics à $43,5^\circ$ et $63,1^\circ$ sont décalés vers 2θ plus grand proche de celui du cobalt. Le pic de diffraction à $66,9^\circ$ attribué à l'alumine et l'aluminate de nickel NiAl_2O_4 a diminué lors de l'ajout du cobalt au catalyseur. Cette diminution de l'intensité du pic de NiAl_2O_4 indique que le cobalt peut limiter la formation de spinelle de nickel. Les pics de diffraction de CoO n'ont pas été distingués. Ils ont été identifiés à $42,7^\circ$ et $61,9^\circ$ dans les travaux de Vosoughi et al. (2017).

Les catalyseurs bimétalliques Ni-Co ont été caractérisés par **adsorption d'azote** afin d'évaluer l'effet de l'addition de cobalt sur la surface BET et le volume de pores du catalyseur. Les résultats résumés dans le Tableau III.4, montrent que l'ajout du Co au catalyseur implique

une légère diminution de la surface BET de 6 %. Pour les catalyseurs 20Ni_C450 avec différentes quantités de cobalt, la surface spécifique BET a diminué de $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à $132 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. De même, pour les catalyseurs 10Ni_C450 et 15Ni_C450, leur surface BET est passée de 153 et $144 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ à 141 et $143 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement. Les volumes et les diamètres des mésopores sont compris entre $0,3$ et $0,28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et entre $8,5$ et $8,9 \text{ nm}$. Le volume et le diamètre des pores ont été moins affectés par l'addition de cobalt. En comparaison avec le 20 % Ni seul, qui a un volume de pore de $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et un diamètre de $8,5 \text{ nm}$, on trouve que le volume des pores n'a pas diminué significativement lors de l'addition de cobalt. Il a diminué à $0,28 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour le 10 % Co, alors que le diamètre des pores est resté identique.

La Figure III.12 présente les profils TPR des catalyseurs 20Ni avec et sans cobalt. Le but est d'évaluer l'effet du cobalt sur la réductibilité de catalyseurs. Les résultats présentés sur cette figure montrent d'abord que le pic de réduction large qui correspond au spinelle NiAl_2O_4 et à l'oxyde de nickel ayant une forte interaction avec le support est devenu moins important après l'ajout du cobalt.

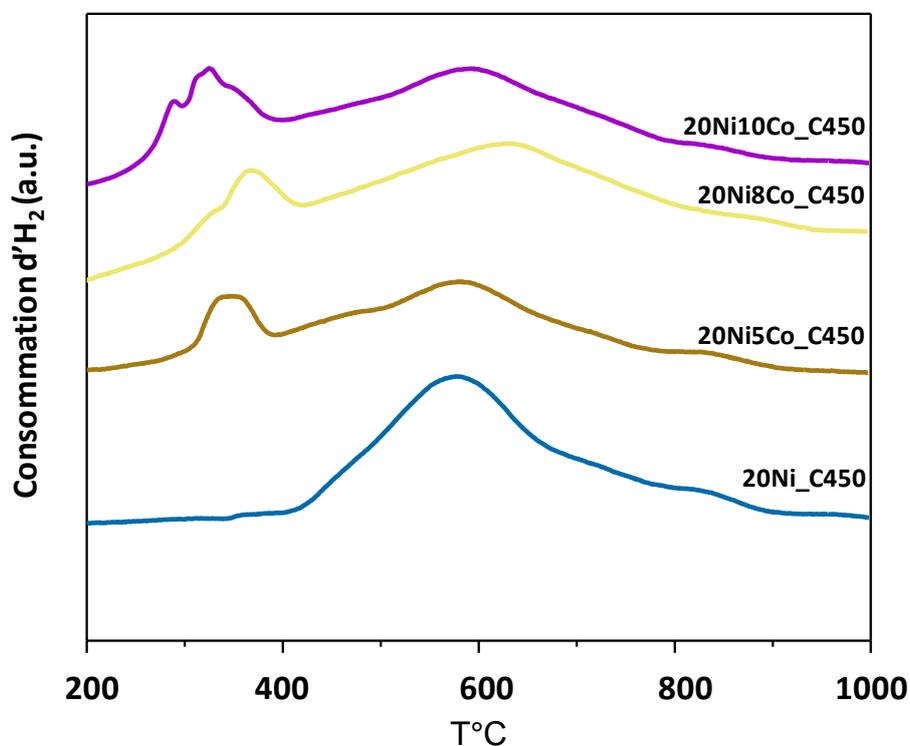


Figure III.12. Profils TPR des catalyseurs Ni-Co

De plus, un pic de réduction à basse température (<400 °C) est apparu, il est attribué à la réduction des espèces Co_3O_4 et NiO . Ces résultats sont cohérents avec les résultats de DRX, ce qui prouve que l'ajout du Co limite la formation de NiAl_2O_4 . En outre, les résultats H_2 -TPR ont montré une amélioration de la réductibilité des catalyseurs bimétalliques Ni-Co par rapport aux catalyseurs 20Ni_C450. La formation d'un alliage Ni-Co pendant la réduction du catalyseur a été rapportée dans la bibliographie. Il a été supposé que la formation de cet alliage est la raison de l'amélioration du catalyseur (You et al., 2014).

Sur la Figure III.12, un seul pic est visible entre 350 °C et 400 °C pour le catalyseur 20Ni5Co. Pour le catalyseur 20Ni8Co, deux pics de réduction peuvent être identifiés. Ces pics sont plus visibles sur le profil de réduction de 20Ni10Co. Sur ce dernier profil, on constate la présence d'un troisième pic. Il est signalé dans la bibliographie la présence de deux étapes de réduction de Co_3O_4 : la première de Co^{3+} à Co^{2+} suivant la réaction II.1, la deuxième de Co^{2+} à Co^0 suivant la réaction II.2 (Paryjczak et al. 1980; Brown et al. 1982).



D'autres ont révélé que la réduction simultanée de NiO et de Co_3O_4 peut également être à l'origine de plusieurs pics de réduction (Takanabe et al., 2005). La présence de plus de deux pics sur le profil de réduction de catalyseur 20Ni10Co prouve que les deux hypothèses de la bibliographie coexistent lors de la réduction de catalyseurs bimétalliques Ni-Co conduisant à la formation d'alliages métalliques. L'apparition d'un pic pour le catalyseur 20Ni5Co pourrait s'expliquer par une répartition homogène de cobalt dans la matrice de nickel en raison de sa faible quantité par rapport à la quantité de nickel.

La réductibilité des catalyseurs Ni-Co est calculée en termes de quantité totale de métaux réduite (nickel et cobalt), elle est présentée dans le Tableau III.4. Pour les catalyseurs à 20 % Ni on voit que la réductibilité à 500 °C a bien augmenté en passant de 5 % Co à 8 % Co puis elle a légèrement diminué avec le 10 % Co. Le catalyseur à 10Ni10Co présente une réductibilité de 31 % à 500 °C. On sait déjà qu'à cette température on réduit les oxydes de nickel NiO , et dans ce cas on réduit en plus les oxydes de cobalt Co_3O_4 . La réductibilité de catalyseurs à 15 % cobalt seul est de 22,67 % contre 2 % pour le catalyseur avec 15 % Ni seul. Il apparait que l'addition de cobalt améliore la réductibilité des catalyseurs au nickel.

Les catalyseurs bimétalliques Ni-Co ont été caractérisés par **adsorption in situ de CO** suivie par FTIR afin d'étudier l'effet de l'addition de Co sur la dispersion du métal. Un exemple des spectres IR obtenus lors de l'envoi de petites doses de CO dans la cellule contenant la pastille est montré sur la Figure III.13. Les spectres ont la même forme que ceux du catalyseur 20Ni_C450 présentés dans la section précédente, et il est donc difficile de distinguer les pics d'adsorption de CO sur le Co de ceux sur le Ni. Cela confirme la formation d'alliages Ni-Co et, en raison de la dominance du Ni, le spectre FTIR ressemble à celui de Ni.

Le même calcul a été fait sur ces spectres pour avoir une quantité totale de CO adsorbé. Seule la quantité de CO totale adsorbé a été comparée entre ces catalyseurs. Les résultats sont présentés dans le Tableau III.4.

D'abord, le catalyseur 15Co_C450 n'a adsorbé que $9,5 \mu\text{mol.g}^{-1}$ de CO, contre $66,6 \mu\text{mol.g}^{-1}$ pour le 15Ni_C450. On suppose donc que la quantité de CO qui peut s'adsorber sur un catalyseur ayant une teneur plus forte de Co soit beaucoup plus faible. L'addition de 5 % Co sur le catalyseur à 15 % Ni a entraîné une diminution de la quantité de CO adsorbé de $66,6 \mu\text{mol.g}^{-1}$ à $53 \mu\text{mol.g}^{-1}$. Ceci indique que la dispersion du métal sur ce catalyseur a diminué.

Ainsi, la quantité de CO adsorbé a diminué de $71,5 \mu\text{mol.g}^{-1}$ pour le catalyseur 20Ni_C450 à $52 \mu\text{mol.g}^{-1}$ pour les catalyseurs 20Ni3Co et 20Ni10Co. Et donc la dispersion du métal a encore diminué avec cette série de catalyseurs à 20 % Ni.

Pourtant, les deux catalyseurs 10Ni_C450 et 10Ni10Co ont adsorbé presque la même quantité de CO. Donc avec plus de métal, presque la même quantité du CO a été adsorbée. Prenons le 15Co_C450 comme référence, on peut dire que la quantité de CO que 10 % Co peut adsorber sera très faible ($< 9 \mu\text{mol.g}^{-1}$), et donc on suppose que la dispersion du métal n'a pas été vraiment affectée par l'addition de Co en comparaison avec des teneurs en Ni plus fortes (15 % et 20 %).

Cette variation de la quantité de CO qui s'est montrée dépendante de la teneur en nickel, signifie qu'une quantité optimale de nickel et de cobalt doit être trouvée afin d'améliorer la dispersion du métal.

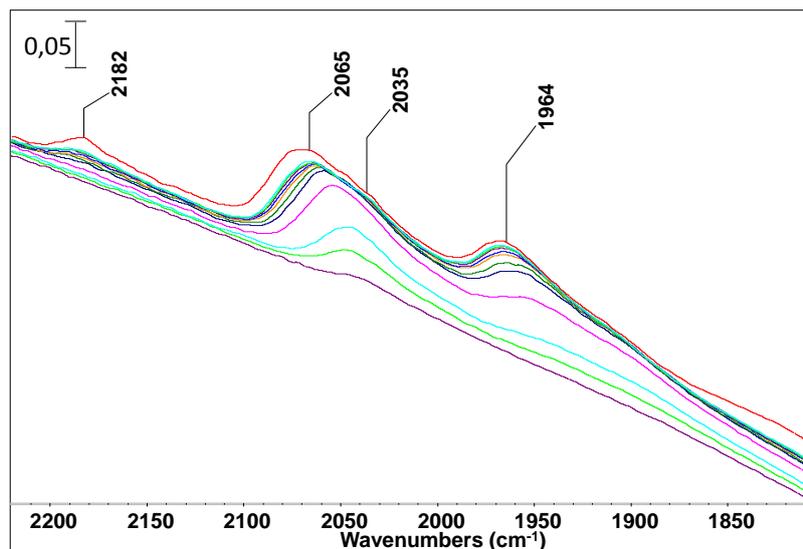


Figure III.13. Exemple des spectres IR de l'adsorption du CO sur le catalyseur 20Ni5Co

Après l'adsorption CO, les catalyseurs Ni-Co ont été caractérisés par l'**adsorption de la pyridine** suivie par FTIR afin d'étudier l'effet du cobalt sur l'acidité des catalyseurs. Les résultats sont présentés dans le Tableau III.4. L'addition de cobalt aux catalyseurs a diminué leur acidité. La quantité de pyridine adsorbée sur 20Ni_C450 diminue de 90,61 $\mu\text{mole.g}^{-1}$ à 82,08 $\mu\text{mole.g}^{-1}$ avec le catalyseur 20Ni3Co. Cette quantité a diminué progressivement avec l'augmentation de la teneur en Co du catalyseur pour atteindre 69,51 $\mu\text{mole.g}^{-1}$ pour le catalyseur 20Ni10Co. La diminution de l'acidité des catalyseurs en augmentant la teneur en cobalt est expliquée par le fait que le cobalt est plus électronégatif que le nickel, et donc l'oxyde de cobalt Co_3O_4 s'adsorbe sur les sites acides de l'alumine ce qui limite le nombre de ces sites disponibles pour la pyridine. La diminution de l'acidité du catalyseur peut entraîner une amélioration de l'absorption de CO_2 à cause de son caractère acide.

III.3 Conclusion

Des catalyseurs à base de nickel et nickel-cobalt ont été préparés sous forme d'extrudés et caractérisés par différentes techniques tels que DRX, BET, H₂-TPR, et adsorption CO et pyridine suivi par FTIR *in-situ*. Les résultats des caractérisations de tous les catalyseurs préparés sont présentés dans ce chapitre.

Premièrement, le fait que la réduction des catalyseurs commence à plus faible température à forte teneur en nickel, indique la présence d'espèces NiO à faible interaction avec le support et facilement réductibles. La réductibilité est donc améliorée par l'augmentation de la teneur en nickel de catalyseurs.

La diminution de la température de calcination de 600 °C à 450 °C a montré des effets bénéfiques sur les catalyseurs à base de nickel en termes de surface spécifique, de réductibilité et de dispersion du métal. Pour la même teneur en Ni, il a été constaté que la diminution de la température de calcination résulte en une surface spécifique plus grande et une réductibilité plus élevée du catalyseur. L'adsorption de CO suivi par FTIR *in situ* a confirmé l'amélioration de la dispersion des catalyseurs au nickel calcinés à 450 °C, ce qui signifie que plus de nickel est disponible pour la réaction.

Comme résultat préliminaire de la caractérisation, une charge de nickel de 20 % et une température de calcination de 450 °C ont été considérées comme étant la charge de nickel et la température de calcination optimales. Ces résultats sont à confirmer dans les essais catalytiques de méthanation du CO₂.

L'effet de l'ajout du cobalt sur les catalyseurs 10Ni_C450, 15NiC450 et 20NiC450 a été étudié. La synergie entre le nickel et le cobalt résulte en un effet opposé sur la réductibilité et sur la dispersion : la réductibilité du catalyseur a augmenté avec l'addition du cobalt, quelle que soit la teneur de nickel déposée sur le catalyseur, par contre, la dispersion a diminué pour les fortes teneurs en nickel après addition de cobalt. De plus, une perte en acidité du catalyseur été détectée après l'addition de cobalt. Ceci permet une augmentation de la quantité de CO₂ adsorbée sur le catalyseur en raison des propriétés acides de ce dernier. Ces différents effets sur les caractéristiques des catalyseurs rendent difficile de décider dès

maintenant si le cobalt peut avoir un effet bénéfique sur la méthanation ou pas. Les essais catalytiques qui seront présentés ultérieurement pourront répondre à cette interrogation.

Chap. IV Méthanation du CO₂ à pression atmosphérique : Expériences et modélisation cinétique

Ce chapitre traite les deux études expérimentale et cinétique. Après une description du dispositif expérimental et des protocoles utilisés pour les tests catalytiques, les trois premières parties présentent les résultats des différents tests catalytiques réalisés et la 4^{ème} partie explicite l'étude cinétique abordée.

Dans la première partie, les performances des catalyseurs à base de Ni et Ni-Co caractérisés dans le chapitre III sont évaluées pour la réaction de méthanation du CO₂. L'influence de la température de calcination sur la production de méthane est évaluée. La teneur optimale en nickel qui permet un meilleur rendement en méthane est ensuite déterminée. L'effet de l'addition de cobalt sur la réaction de méthanation est expérimentalement évalué. La stabilité des catalyseurs est enfin démontrée par la réalisation de tests longs. Une comparaison de l'activité catalytique des catalyseurs étudiés avec ceux de la bibliographie est établie.

De manière générale, les modèles cinétiques sont utilisés dans la modélisation des procédés pour prédire les conditions opératoires à appliquer à l'échelle industrielle afin d'obtenir une production donnée. Un modèle cinétique est donc nécessaire pour le développement et l'optimisation d'un procédé de méthanation. Dans ce chapitre, les limitations diffusionnelles et thermiques sont d'abord examinées en utilisant des critères de la bibliographie, puis expérimentalement évaluées par des essais catalytiques utilisant différentes tailles de particules de catalyseur. La plupart des modèles cinétiques de la bibliographie sont des modèles établis à partir d'expériences réalisées en lits catalytiques isothermes, ou supposés isothermes. Mais vu la forte exothermicité de la méthanation, il est difficile de maintenir un lit isotherme pendant la réaction.

Les résultats expérimentaux utilisés pour l'étude cinétique ayant été obtenus dans un réacteur non isotherme, un modèle de réacteur adapté, tenant compte des phénomènes thermiques a été développé et ses paramètres estimés. Finalement, un modèle cinétique est proposé et ses paramètres sont évalués.

IV.1 Montage expérimental de la méthanation

Les essais catalytiques de méthanation sont réalisés à pression atmosphérique dans le dispositif expérimental illustré sur la Figure IV.1. A noter que la conception de cette installation faisait partie des objectifs principaux de cette thèse. Le montage a connu plusieurs optimisations pour arriver à l'installation finale de la Figure IV.1. Le choix d'une pression atmosphérique pour conduire les tests catalytiques alors que la réaction a été montrée favorisée à haute pression est justifiée par plus d'intérêt industriel envers un procédé à pression atmosphérique qu'à haute pression.

Les débits des réactifs sont contrôlés par trois débitmètres massiques (Brooks). Les mélanges de gaz sont introduits dans le réacteur, placé dans un four tubulaire, à travers un mélangeur constitué d'un lit de laine de quartz pour bien homogénéiser le flux de réactifs avant l'entrée dans le réacteur. À la sortie du réacteur, un condenseur permet de récupérer la majeure partie de la vapeur d'eau présente dans le flux de gaz sortant sous forme liquide. Le by-pass entre V_4 et V_5 est utilisé pour court-circuiter le réacteur et faire des étalonnages. Si V_4 est fermée et V_5 est ouverte, le gaz d'alimentation passe à travers le réacteur. Le débit massique sortant est ensuite mesuré à l'aide d'un débitmètre de type Coriolis (Bronkhorst ML120). Des capteurs-transmetteurs de pression piézorésistifs (Keller PR-23 et Corame PTX-5072) sont utilisés pour mesurer la pression dans l'installation à deux endroits différents du procédé, avant et après le réacteur.

Trois réacteurs différents sont utilisés selon le but recherché des expériences (Figure IV.2). Le premier réacteur R1 est utilisé pour effectuer des tests catalytiques avec de la poudre fine ($d_p < 1300 \mu\text{m}$) dans le but de comparer les performances des différents catalyseurs préparés, et de récupérer les données nécessaires à l'étude cinétique. Il est constitué d'un tube en acier inoxydable de 4 mm de diamètre interne et de 20 mm de longueur. Ce tube est rempli avec une masse précise de catalyseur (qui dépend de l'application). La laine de quartz est placée des deux côtés du lit catalytique pour assurer une bonne dispersion des gaz et pour maintenir le lit catalytique au centre du tube. Un thermocouple T_1 de type K, de diamètre 1,5 mm, est inséré au centre du lit de catalyseur pour mesurer la température au cours de la réduction et de la méthanation.

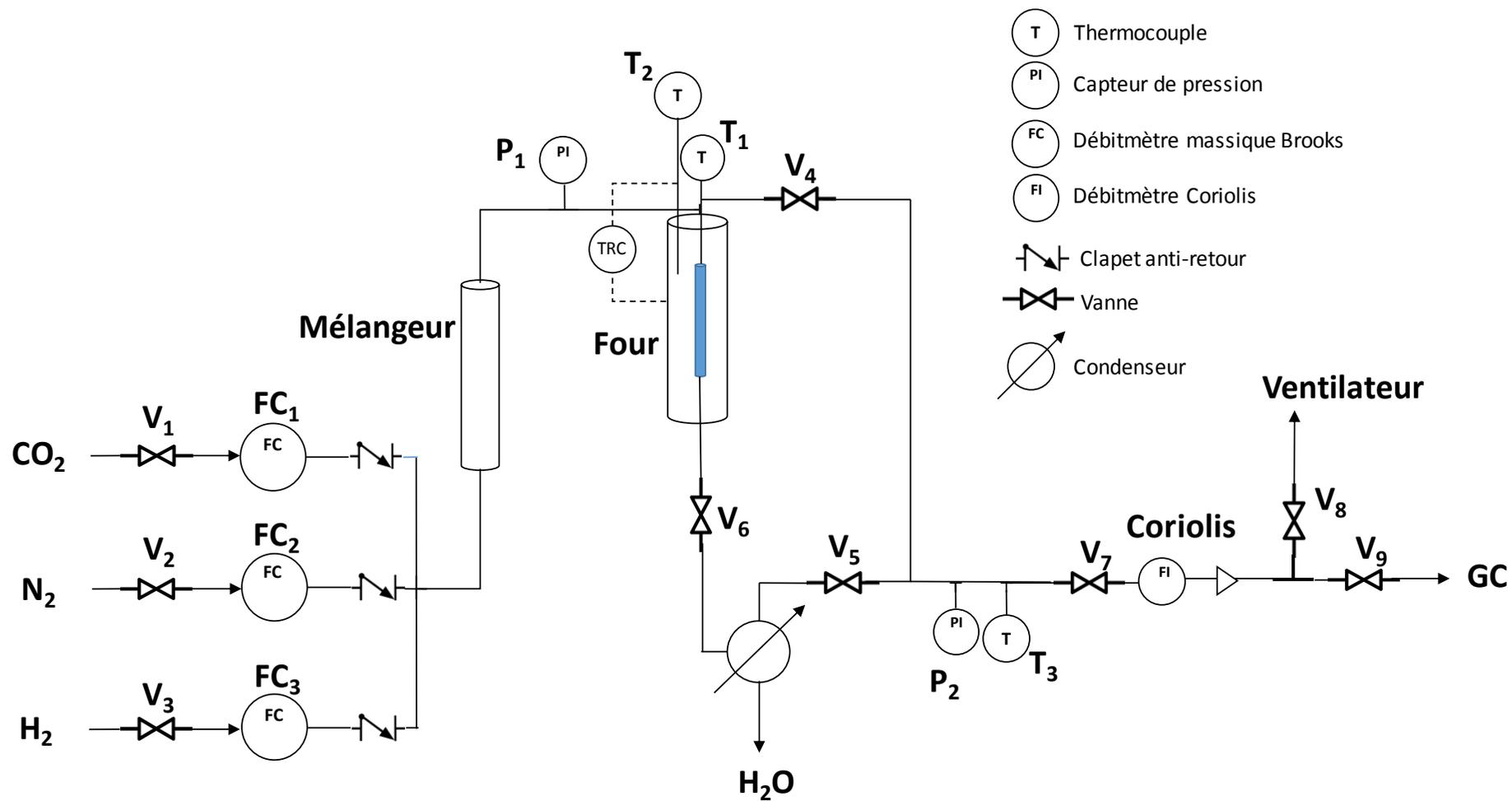


Figure IV.1. Schéma de l'installation de méthanation sous pression atmosphérique

Le deuxième réacteur R2 est utilisé pour évaluer l'activité catalytique des extrudés. Le diamètre de tube est de 25,4 mm. Dans ce réacteur le lit catalytique est supporté sur un fritté de porosité de 20 μm , la laine de quartz est introduite au-dessus du catalyseur pour améliorer la distribution de gaz dans le lit. Le thermocouple T₁ arrive jusqu'au centre du lit d'extrudés. Le troisième réacteur R3 est utilisé principalement pour mesurer un profil de température sur la longueur du lit de catalyseur. Ce réacteur est constitué d'un tube de 8 mm de diamètre interne. Le réacteur comprend 9 thermocouples, de diamètre 0,5 mm, insérés latéralement tous les 9 mm. Les thermocouples arrivent au centre du tube, ils sont fixés à 4 mm de profondeur. La taille des particules du catalyseur utilisé (25Ni_C450) dans ce réacteur est comprise entre 100 et 300 μm . Un débit total constant de 200 mL.min⁻¹ avec une composition molaire CO₂: H₂: N₂ = 1: 4: 5 sont utilisés.

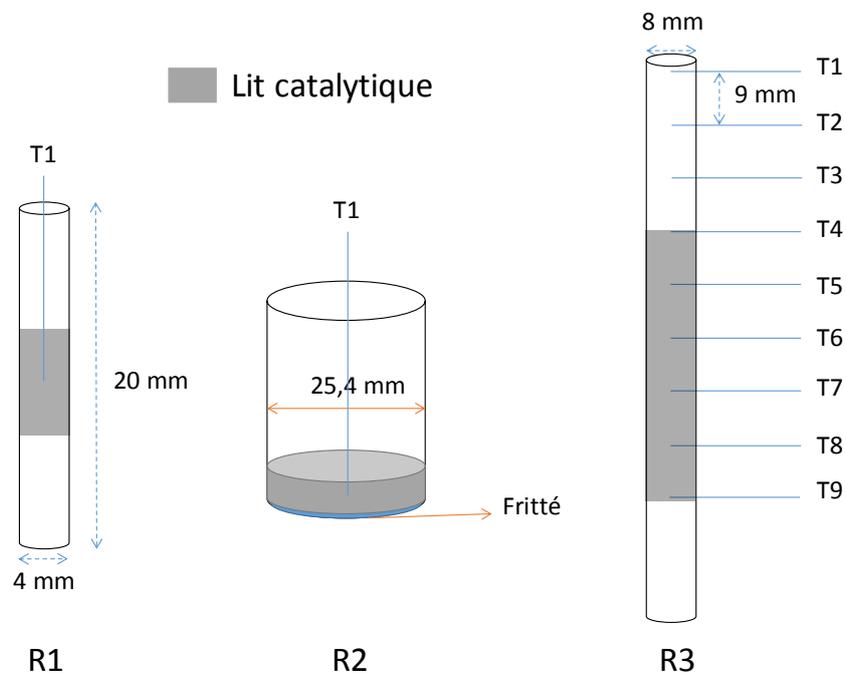


Figure IV.2. Les réacteurs utilisés dans les essais catalytiques

Le réacteur utilisé est ensuite placé dans le four tubulaire. Un deuxième thermocouple T₂ (Figure IV.1), placé à la paroi du four, est utilisé pour réguler sa température.

Le gaz à la sortie est analysé en utilisant un chromatographe en phase gazeuse en ligne (Perkin Elmer Clarus 590). Il est équipé de trois colonnes, d'un méthaneur et de deux détecteurs. Deux colonnes Hayesep sont utilisées pour séparer CO₂, H₂, N₂, CO et CH₄, et une

colonne MolSieve est utilisée pour quantifier H₂ et N₂. Le TCD est utilisé pour mesurer les concentrations de H₂ et de N₂ et le détecteur FID pour quantifier les concentrations de CO₂, de CO et de CH₄. Le détecteur FID est équipé d'un méthaniseur constitué d'un lit de catalyseur qui sert à réduire le CO et le CO₂ en méthane. Ces derniers peuvent donc être détectés et quantifiés par le FID. Les températures du TCD et du FID sont maintenues à 150 °C et à 400 °C respectivement. Les étalonnages sont effectués en utilisant des mélanges de gaz constitués à partir d'une bouteille étalon (20 % CO₂, 20% CH₄, 10 %CO et 50 % H₂, fournie par Lunde) dilués dans l'azote. Le débitmètre Coriolis donne une valeur précise du débit massique du gaz sortant. Cette valeur couplée aux résultats de l'analyse chromatographique, conduit à la composition du gaz sortant. La conversion (*X*) de CO₂ ou d'H₂, la sélectivité (*S*) et le rendement (*Y*) en CH₄ et en CO sont estimés à l'aide des équations IV.1 à IV.3:

$$X_i = 100 \times \frac{F_i^0 - F_i}{F_i^0} \quad \text{Équation IV.1}$$

$$S_j = 100 \times \frac{F_j}{F_{CO_2}^0 \times X_{CO_2}} \quad \text{Équation IV.2}$$

$$Y_j = 100 \times \frac{F_j}{F_{CO_2}^0} = S_j \times X_{CO_2} \quad \text{Équation IV.3}$$

Avec *i* qui est soit le CO₂ soit l'H₂, et *j* qui est soit le CH₄ soit le CO, F_i^0 est le débit entrant de composé *i*, F_i est le débit de composé *i* à la sortie du réacteur.

Les performances (activité et sélectivité en méthane) des catalyseurs sont évaluées en suivant la conversion du CO₂, la sélectivité et le rendement en méthane. Le bilan matière global est vérifié pour chaque analyse : un écart au bilan maximal de ± 5 % molaire a été constaté. Il a été remarqué qu'aucun autre produit n'est détecté et que les conversions du CO₂ et d'H₂ sont identiques, dans la gamme de l'erreur expérimentale de ± 5 %.

IV.2 Protocoles expérimentaux

IV.2.1 Remplissage du réacteur et réduction du catalyseur

La procédure de remplissage de réacteur R1 est détaillée car ce réacteur est le plus utilisé dans les essais catalytiques. Les extrudés sont d'abord broyés et tamisés, puis les particules sont chargées dans le réacteur sur un lit de laine de quartz déjà mis en place. Un autre lit de laine de quartz est inséré pour maintenir le lit de particules. Le réacteur est soumis à des vibrations pour bien tasser le catalyseur, puis il est assemblé. La hauteur du lit de catalyseur est mesurée pour toutes les expériences. Un test d'étanchéité de l'installation est réalisé pour éviter toute fuite d'hydrogène.

Le remplissage de réacteur R2 est simple. Après pesée des extrudés, ils sont placés dans le réacteur, sur le fritté, puis un lit de laine de quartz est placé au-dessus pour éviter toute passage préférentiel du gaz à travers le lit de catalyseur.

Avant la réduction, l'installation est purgée avec un flux d'azote pour éliminer l'air qui occupe les tubes. Ensuite, le catalyseur est réduit in-situ sous un débit continu de 5 % v/v de H₂ dans N₂, avec un débit total de 200 mL.min⁻¹ (soit un débit massique total de 9,74 g.h⁻¹ réglé à pression atmosphérique et température ambiante), à 400 °C et sous pression atmosphérique. Cette étape de réduction sert à transformer l'oxyde de nickel en nickel métallique nécessaire pour la méthanation. Le mélange de 5 % H₂/N₂ est utilisé car la réduction de l'oxyde de nickel est une réaction exothermique et une teneur élevée en hydrogène induit une augmentation de la température des grains ce qui risque de provoquer un frittage ou une autre forme de désactivation pendant la réduction.

IV.2.2 Procédure de tests catalytiques

Après la phase de réduction, l'installation est purgée de nouveau avec un flux d'azote pour s'assurer de l'absence d'oxygène. La composition du mélange gazeux d'entrée est d'abord vérifiée par analyse chromatographique en passant le flux par le by-pass avant d'être introduit dans le réacteur. La réaction de méthanation est menée sous pression atmosphérique, à plusieurs températures obtenues par augmentation ou diminution successive. Pour chaque température, des analyses chromatographiques sont effectuées toutes les dix minutes jusqu'à ce que l'état stationnaire soit bien établi. Une fois l'état stationnaire établi, trois analyses sont enregistrées. Après l'analyse, la température du four

est ajustée à la valeur suivante pour obtenir un nouveau point de fonctionnement. Dans le réacteur R1, une montée puis une descente de la température sont réalisées : pendant la montée, la température est variée de 100 °C à 400 °C, puis elle est redescendue à 100 °C pour détecter les possibles phénomènes d'hystérésis.

Le mélange gazeux d'alimentation contenant CO₂ et H₂ est envoyé en continu à travers le lit de catalyseur avec une composition molaire standard CO₂: H₂: N₂ = 1: 4: 5. A noter que cette composition est parfois variée surtout lors de l'étude cinétique. Le ratio CO₂: H₂ = 1: 4 a été choisi en tenant compte des résultats de Goa et al. (2012), et de Sahebdehfar et al. (2015) qui ont constaté qu'un ratio égal à ¼ est optimal pour la conversion du CO₂ et la sélectivité en méthane. Ils ont rapporté dans leurs études qu'un ratio CO₂/H₂ égal ou inférieur à ¼ permet d'éviter les dépôts de carbone. Le mélange CO₂/H₂ est dilué avec N₂ pour s'assurer de bonnes conditions hydrodynamiques dans le réacteur et d'un transfert externe suffisamment efficace. Ainsi, cette dilution permet d'éviter une augmentation brutale de la température dans le lit catalytique en raison de la forte exothermicité de la réaction.

Pour l'arrêt de l'installation, le CO₂ est d'abord coupé pour éviter tout dépôt de carbone sur le catalyseur. Puis l'hydrogène est arrêté avec le four. Le débit d'azote est laissé pendant que le lit se refroidit et pour qu'il soit inerté.

IV.3 Performance des catalyseurs Ni/γ-Al₂O₃ et Ni-Co/γ-Al₂O₃

Les différents catalyseurs à base de nickel préparés et caractérisés au Chapitre III sont testés.

Les essais catalytiques de cette partie sont faits dans le réacteur R1 à pression atmosphérique entre 100 et 400 °C. Une masse de catalyseur de 0,92 g et un débit total de 200 mL.min⁻¹ d'un mélange CO₂: H₂: N₂ = 1: 4: 5 sont utilisés. Avant les tests catalytiques, tous les catalyseurs sont broyés et tamisés. La taille des particules retenue pour cette étude est comprise entre 1000 et 1400 µm. Une analyse granulométrique est réalisée sur les catalyseurs utilisés afin de mesurer avec précision le diamètre moyen des particules. Pour chaque catalyseur, la mesure est répétée cinq fois, et le diamètre moyen en volume D [4,3] (diamètre

moyen de Brouckere) (Rawle) est enregistré. Tous les catalyseurs testés ont un diamètre moyen de 1350 μm .

IV.3.1 Résultats préliminaires des tests catalytiques

IV.3.1.1 Produits de la réaction

L'analyse chromatographique permet de détecter les sous-produits susceptibles de se former pendant la méthanation, tels que le monoxyde de carbone et les hydrocarbures C1-C3. Lors de l'évaluation des performances des différents catalyseurs à base de Ni et Ni-Co, seul le méthane a été détecté durant toutes les analyses chromatographiques. Aucun autre hydrocarbure de masse molaire supérieure n'a été observé. Une faible quantité de monoxyde de carbone est détectée lors de l'étude de l'effet des conditions opératoires. Enfin, on rappelle que le bilan matière est vérifié sur chaque analyse à $\pm 5\%$.

IV.3.1.2 Comportement de la réaction en fonction de la température

Quel que soit le catalyseur utilisé, aucune conversion (de CO_2 ou d' H_2) n'est observée en dessous de 150 $^\circ\text{C}$. Les résultats catalytiques sont ensuite présentés à partir de 150 $^\circ\text{C}$.

La Figure IV.3 montre des résultats typiques de la conversion du CO_2 et de DeltaT en fonction de la température du four pour tout catalyseur Ni ou Ni-Co. DeltaT est la différence de température entre le centre du lit (T_{centre}) et la température du four (T_f) (DeltaT = $T_{\text{centre}} - T_f$). Les courbes présentées sur cette figure sont obtenues avec le catalyseur 20Ni5Co_C450.

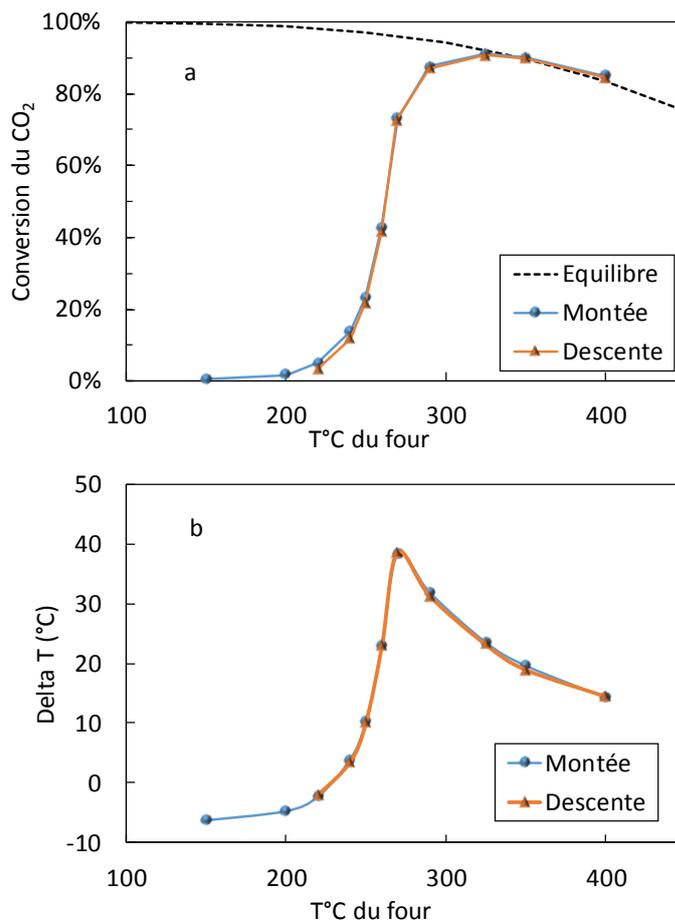


Figure IV.3. Conversion du CO₂ (a) et DeltaT (b) obtenues avec le catalyseur 20Ni_C450, GHSV = 13043 mL.g⁻¹.h⁻¹

Sur la Figure IV.3 (a), la conversion obtenue avec le catalyseur 20Ni_C450, et l'équilibre thermodynamique de la réaction obtenu par simulation en utilisant la méthode SRK (Annexe 3) sont présentés. La réaction commence à 200 °C environ, et la conversion du CO₂ augmente avec l'augmentation de la température du four. La forme de la courbe de conversion indique une forte accélération de la vitesse de réaction autour de 250 °C, ce qui correspond au passage de l'état du lit dit « éteint » à un état dit « allumé ». Lorsque le lit est éteint, la méthanation se produit progressivement tout au long du lit catalytique ; mais lorsque le lit passe à l'état allumé, l'essentiel de la réaction se produit dans une zone très étroite du lit catalytique, où la température est beaucoup plus élevée que celle du four (+ 40 °C dans ce cas), en raison de l'exothermicité de la réaction. Cet état allumé conduit à des conversions élevées (environ 80-90 %). Lorsque la température du four augmente au-delà de 350 °C, la conversion de CO₂ en sortie de réacteur diminue en raison de la limitation imposée par l'équilibre thermodynamique (ligne pointillée).

La différence de température entre le centre du lit et la température du four, appelée DeltaT, est montrée sur la Figure IV.3 (b). Un maximum de DeltaT peut être observé lorsque la température du four approche de 280 °C. La forme de cette courbe indique clairement que, pour chaque état stationnaire, la température n'est pas homogène et qu'un gradient de température existe tout au long du lit catalytique. La température du lit passe par une valeur maximale le long du lit, et la position où la température est maximale dépend des conditions opératoires. La position de ce pic de température est directement liée à l'activité du catalyseur. Plus il est actif, plus le pic est intense et placé près de l'entrée du lit. C'est la raison pour laquelle la courbe DeltaT, mesurée au centre du lit, passe également par un maximum lors de l'augmentation de la température du four. Il est également important de noter que DeltaT mesuré n'inclut évidemment pas le maximum réel. La valeur maximale de la température dans le lit catalytique n'est pas proprement mesurée, mais cette courbe donne un ordre de grandeur de l'augmentation de température dans le lit.

IV.3.1.3 Hystérésis

Comme l'hystérésis est une indication de la multiplicité des états stationnaires et a déjà été rapportée dans des réacteurs à lit fixe pour des réactions similaires (Sharma and Hughes, 1979; Subbotin et al., 2000), nous avons d'abord étudié ce phénomène dans notre système en réalisant des cycles d'augmentation et de diminution de la température. Comme le montre la Figure IV.3, aucune hystérésis n'est observée lors des expériences de montée et de descente de la température. Les courbes de conversion du CO₂ et de DeltaT sont rigoureusement les mêmes. Ces courbes prouvent également la bonne reproductibilité des expériences et l'absence éventuelle d'une désactivation, au moins après un essai aller-retour.

IV.3.2 Etude de l'effet de la température de calcination

Au Chapitre III, nous avons synthétisé deux types de catalyseurs obtenus à deux températures de calcination différentes : 450 °C et 600 °C. Les catalyseurs contenant 20 % de nickel, 20Ni_C450 et 20Ni_C600, sont utilisés dans cette étude. Le choix de cette teneur est

basé sur les résultats de caractérisations qui ont montré une meilleure réductibilité et dispersion du métal avec une teneur de 20 % en Ni.

La Figure IV.4 montre la conversion du CO₂ et la sélectivité en CH₄ des deux catalyseurs testés. Cette figure confirme la forte influence de la température de calcination sur l'activité des catalyseurs au nickel supporté sur alumine. La conversion du CO₂ ainsi que la sélectivité en CH₄ sont favorisées lors de la diminution de la température de calcination de 600 °C à 450 °C. En effet, la diminution de la température de calcination a entraîné une amélioration de la surface spécifique et de la réductibilité des catalyseurs. La surface spécifique a augmenté de 113 m²·g⁻¹ pour le 20Ni_C600 à 141 m²·g⁻¹ pour le 20Ni_C450 (Tableau III.4). De plus, la quantité de CO adsorbé a augmenté de 37,8 μmol·g⁻¹ à 71,5 μmol·g⁻¹, ce qui signifie une amélioration de la dispersion du nickel lors de la diminution de la température de calcination. Des catalyseurs calcinés à 450 °C seront donc utilisés pour la suite des études.

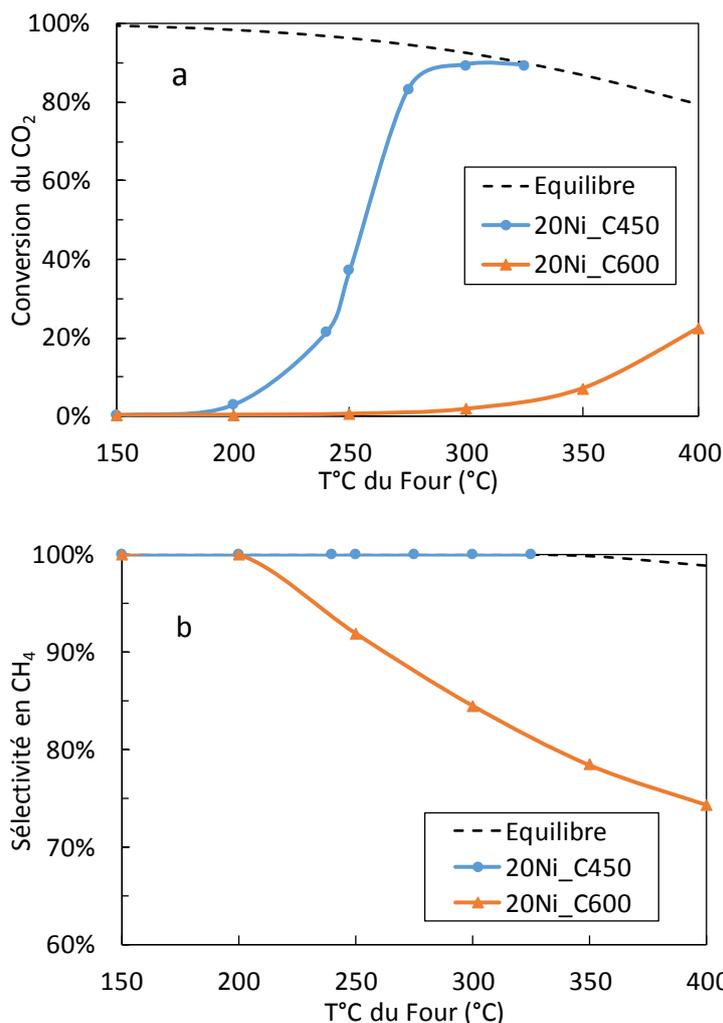


Figure IV.4. Conversion du CO₂ et Sélectivité en CH₄ des catalyseurs 20 % Ni calcinés à 450 °C ou 600 °C, GHSV = 13043 mL.gcat⁻¹.h⁻¹, H₂/CO₂=4/1

IV.3.3 Etude de l'effet de la teneur en nickel sur la production de méthane

Dans les chapitres précédents, la préparation et la caractérisation de la série de catalyseurs au nickel calcinés à 450 °C ont été détaillées (Chapitres II et III). L'activité de ces catalyseurs est comparée dans cette section pour définir une teneur optimale en nickel qui permet un maximum de production de méthane. Les conversions du CO₂ en fonction de la température du four des différents catalyseurs à base de nickel sont présentées sur la Figure IV.5.

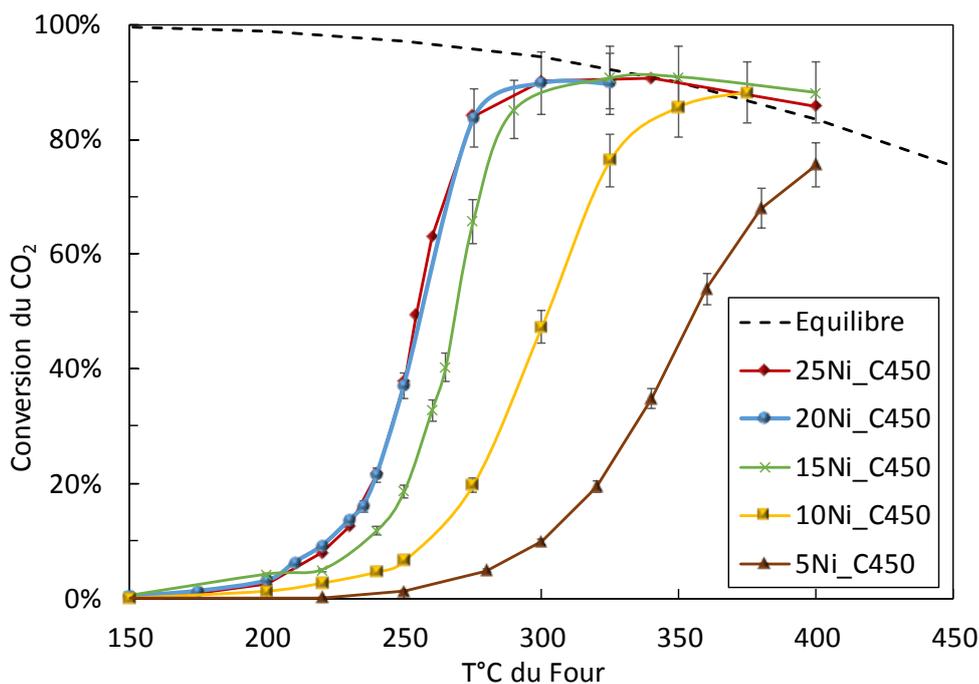


Figure IV.5. Effet de la teneur en nickel sur la conversion du CO_2 , $\text{GHSV} = 13043 \text{ mL STP} \cdot \text{gcat}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2=4/1$

Seul le méthane est détecté comme produit de réaction et quantifié lors de ces tests catalytiques. Le CO est détecté, mais en quantités extrêmement faibles (<0,0001 % molaire). La sélectivité en CH_4 est donc de 100 % avec tous les catalyseurs et son rendement est égal à la conversion du CO_2 .

La Figure IV.5 montre que la conversion du CO_2 augmente avec la température pour tous les catalyseurs. L'allumage du réacteur s'est produit à partir de 220 °C. L'allumage caractérise le passage d'un état où l'élévation de la température du réacteur est faible (et donc celle de la conversion est encore faible) à un état où une forte élévation de la température est observée (accroissement rapide de la conversion). Au-delà de cette température, la conversion augmente considérablement pour atteindre un maximum d'environ 90 % pour tous les catalyseurs ayant une teneur en Ni supérieure à 5 %. Ensuite, elle diminue avec l'augmentation de la température. Comme expliqué ci-dessus, la réaction a lieu essentiellement sur une zone limitée du lit de catalyseur, et le reste du lit est utilisé pour établir l'équilibre. Ceci est prouvé par la superposition des courbes de conversion avec la courbe d'équilibre à température élevée pour tous les catalyseurs (% Ni > 5 %). Pour les hautes températures du four, l'équilibre thermodynamique est atteint à la sortie du réacteur.

Dans le Chapitre I, il a été rapporté que la réaction de méthanation est accompagnée d'une production de CO par la réaction inverse du gaz à l'eau. Puisque la longueur du lit catalytique est suffisante dans ce cas, le CO a subi une méthanation selon la réaction montrée dans le Tableau I.2. Le CO formé dans la première partie du lit catalytique, est converti dans le reste du lit en méthane, ce qui peut être la raison pour laquelle la sélectivité en méthane est toujours de 100 %.

L'activité catalytique augmente avec l'augmentation de la teneur en nickel entre 5 et 20 % (Figure IV.5). Plus de Ni implique plus de sites catalytiques actifs disponibles pour la réaction de méthanation. Néanmoins, le catalyseur 25Ni_C450 montre une activité très similaire à celle du catalyseur 20Ni_C450. Cela indique qu'il n'y a aucun avantage à utiliser un catalyseur au Ni avec une teneur en Ni supérieure à 20 %. Cette tendance peut être expliquée par les résultats de caractérisation présentés dans le Chapitre III. Il a été démontré que la dispersion du métal diminue avec l'augmentation de la teneur en nickel. Les résultats de l'adsorption du CO suivie par FTIR (Tableau III.3) ont montré que la quantité de nickel bien dispersé à la surface du catalyseur 20Ni_C450 (18,4 %) est plus grande que celle du 25Ni_C450 (14,3 %).

En ce qui concerne la réductibilité des catalyseurs, les pourcentages de Ni réduit à 500 °C, indiqués dans le Tableau III.4, calculés à partir de profils H₂-TPR, augmentent jusqu'à 6 % pour le catalyseur 20Ni_C450, puis il diminue à 4 % pour le 25Ni_C450. Cela montre que la réductibilité du catalyseur augmente avec la charge en Ni de 5 % à 20 % Ni, mais diminue pour une teneur supérieure.

La Figure IV.6 montre l'évolution de DeltaT mesurée au centre du lit catalytique en fonction de la température du four, pour les tests catalytiques de comparaison des catalyseurs ayant différentes teneurs en nickel. L'augmentation de la température du four entraîne une augmentation de la conversion du CO₂, et à cause de l'exothermicité de la réaction, la température mesurée au centre du lit subit une augmentation progressive avec la conversion.

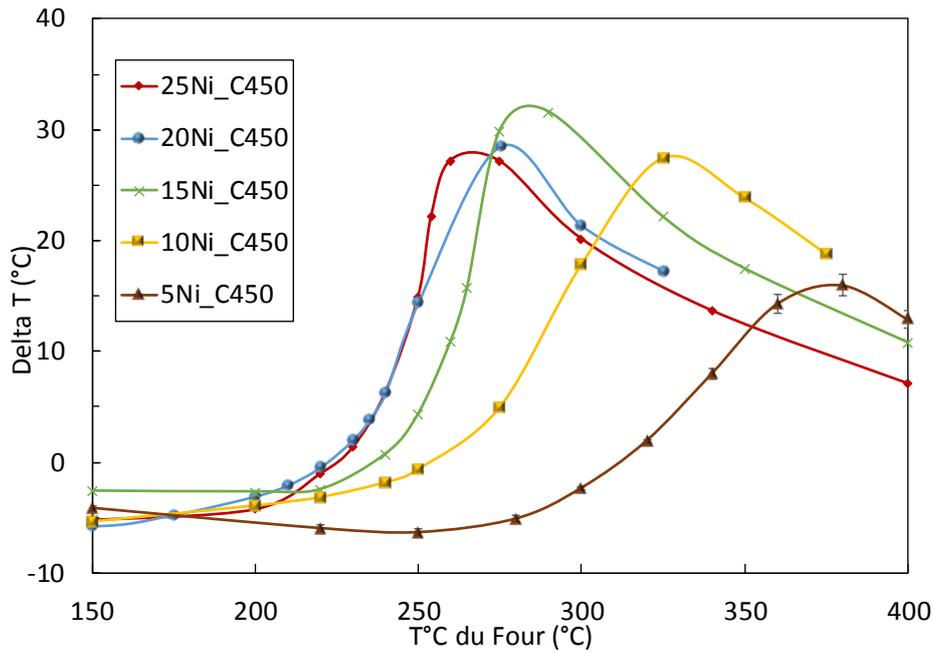


Figure IV.6. Augmentation de la température entre l'entrée et le centre du lit catalytique pour les catalyseurs à base de Ni calcinés à 450 °C

Les courbes de DeltaT traduisent la forte exothermicité de la réaction de méthanation. En raison des résistances thermiques, lorsque la réaction ne se produit pas assez ou qu'elle est très lente, DeltaT peut être négatif (le four est plus chaud que l'intérieur du réacteur); mais elle atteint un maximum de 34 °C avec le catalyseur 15Ni_C450 lorsque la température du four est de 290 °C. La température du four, pour laquelle DeltaT est maximum, n'est pas égale pour tous les catalyseurs. Plus le catalyseur est actif, plus le maximum de DeltaT est décalé vers une basse température du four. Ainsi, cette valeur maximale se déplace vers la droite, vers des températures élevées du four, au fur et à mesure que la teneur en Ni diminue. Cela signifie qu'avec moins de Ni, il est nécessaire d'augmenter la température du four à des valeurs assez élevées pour mener la réaction de méthanation, et obtenir une conversion significative du CO₂.

Comme déjà évoqué, les valeurs maximales, illustrées sur la Figure IV.6, ne correspondent pas nécessairement à la température maximale atteinte dans tout le lit catalytique. La température la plus élevée est atteinte dans la zone où le maximum de conversion du CO₂ se déroule. Cette zone chaude devient plus large lorsque la teneur en nickel est moindre. Lorsque la température du four et la teneur en nickel augmentent, le pic de conversion, et par conséquent la zone chaude sont déplacés vers l'entrée du réacteur. Le

thermocouple T1, placé au centre du lit, détecte l'augmentation et la diminution de la température car il sera traversé par la zone chaude lors de la variation de la température du four.

Puisque la stabilité est un paramètre critique lors du choix d'un catalyseur pour un réacteur industriel, la stabilité de catalyseur 20Ni_C450, considéré comme optimum dans cette série de catalyseur monométallique à base de nickel, a été ensuite évaluée (Section IV.3.5).

IV.3.4 Etude de l'effet de l'addition du cobalt

Dans cette section, le cobalt est testé en tant que second métal pour améliorer l'activité à basse température, et la stabilité des catalyseurs au Ni optimisés ci-dessus. D'abord, l'effet de l'addition du Co sur la réaction de méthanation est étudié en se basant sur la conversion du CO₂ et la sélectivité en CH₄. Les catalyseurs bimétalliques synthétisés du Tableau II.1 sont testés dans l'installation de méthanation de CO₂ à plusieurs températures de réaction sous pression atmosphérique, avec un rapport molaire CO₂: H₂: N₂ = 1: 4: 5.

L'effet catalytique du Co sur la méthanation du CO₂ est tout d'abord évalué en effectuant un essai avec un catalyseur ne contenant que du Co (15Co_C450), supporté sur γ -Al₂O₃.

Sur la Figure IV.7, les résultats sont comparés à ceux obtenus avec le 15Ni_C450 et avec un troisième catalyseur contenant 15 % Ni, 5 % Co.

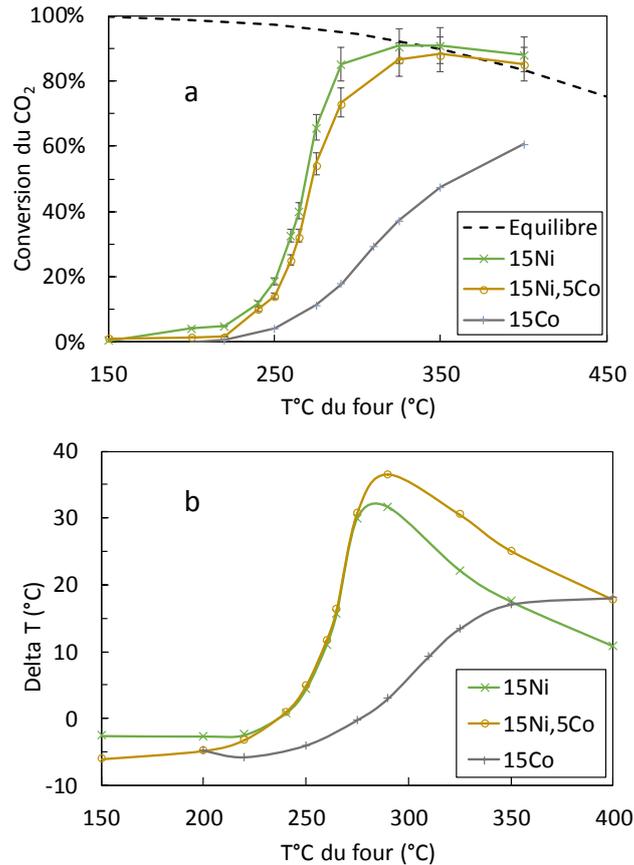


Figure IV.7. Conversion de CO₂ (a) et Delta T (b) pour les catalyseurs 15Co_C450, 15Ni_C450 et 15Ni5Co; GHSV = 13043 mL.gcat⁻¹.h⁻¹, H₂/CO₂=4/1

La Figure IV.7 (a) démontre que le Co est un métal actif pour la réaction de méthanation du CO₂, qui est partiellement converti en méthane. Par contre, le Co est beaucoup moins actif que le nickel pour la méthanation. Par exemple, à 300 °C, une conversion de 25 % est obtenue avec le catalyseur 15Co_C450, contre 86 % avec le catalyseur 15Ni_C450.

L'incorporation du Co dans le catalyseur à 15 % Ni n'a fourni aucune amélioration de l'activité de catalyseur. La conversion du CO₂ a diminué de 8 % après addition de 5 % cobalt. Ceci peut être lié à la diminution de la dispersion du nickel après l'ajout du cobalt. La quantité de CO adsorbée a diminué de 66 à 53 μmol.g⁻¹ après l'addition de cobalt.

La Figure IV.8 (a) montre la conversion du CO₂ pour les catalyseurs à 20 % Ni avec plusieurs teneurs en cobalt. La conversion pour les cinq catalyseurs est presque la même et aucune différence entre les activités de ces catalyseurs n'a été observée. Les courbes de Delta T (Figure IV.8 (b)) sont également très similaires entre les différents catalyseurs. Cette

similarité entre les activités et les profils de DeltaT de ces catalyseurs indiquent que l'addition de cobalt sur un catalyseur à 20 % Ni n'a pas d'effet positif sur l'activité du catalyseur.

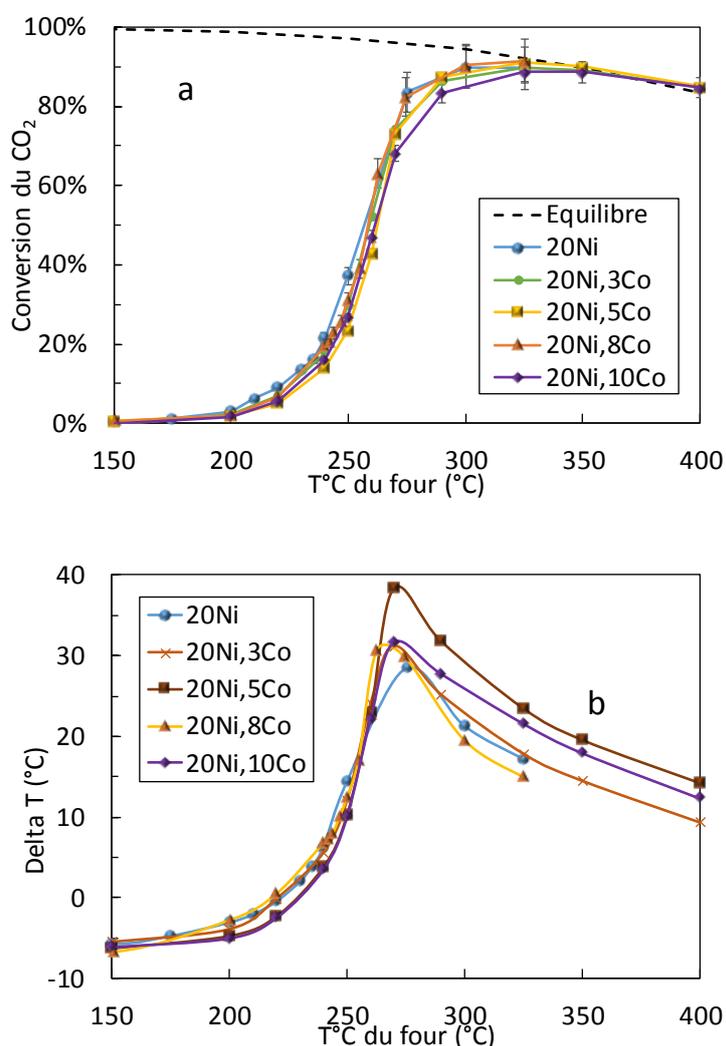


Figure IV.8. Conversion du CO₂ (a) et DeltaT (b) des catalyseurs 20NiCo; GHSV = 13043 mL·gcat⁻¹·h⁻¹, H₂/CO₂=4/1

Cependant, le catalyseur 10Ni10Co montre un comportement différent de celui des autres catalyseurs Ni-Co. Il présente une activité supérieure à celle du catalyseur 10Ni_C450 à basse température (Figure IV.9 (a) et (b)). À 300 °C, la conversion avec le catalyseur 10Ni_C450 est d'environ 47 %. Après ajout de 10 % Co à ce catalyseur, elle a augmenté à 75 %. DeltaT maximum de 10Ni10Co est également décalé vers une basse température du four.

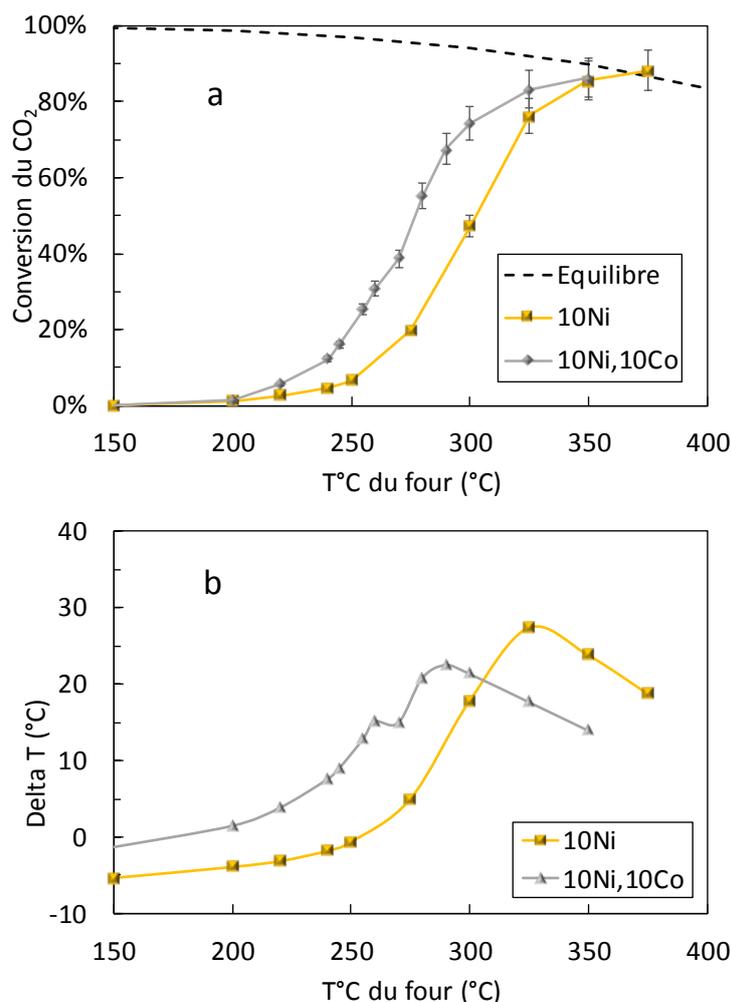


Figure IV.9. Conversion du CO₂ (a) et DeltaT (b) des catalyseurs 10Ni et 10Ni10Co; GHSV = 13043 mL·gcat⁻¹·h⁻¹, H₂/CO₂=4/1

Cette amélioration de l'activité du catalyseur lors de l'ajout du cobalt indique que pour une faible teneur en Ni, le cobalt peut jouer le rôle d'un promoteur pour améliorer la conversion à plus basse température, mais ce n'est pas le cas avec des teneurs plus élevées. Le catalyseur 10Ni10Co offre de bonnes performances en termes d'activité et sélectivité en méthane, permettant une utilisation moindre de nickel, et une conversion légèrement inférieure à celle du 20Ni_C450, ce qui en soit est un effet intéressant.

Les résultats des caractérisations détaillés dans le Chapitre III permettent une interprétation rigoureuse du comportement des catalyseurs bimétalliques Ni-Co. Il a été montré que l'addition de cobalt implique une amélioration de la réductibilité peu importe la teneur en nickel. Par contre, la dispersion a diminué avec tous les catalyseurs Ni-Co par rapport aux catalyseurs au nickel seul, sauf le 10Ni10Co qui a pu conserver une dispersion très

proche de celle du catalyseur 10Ni_C450. Il apparait que cet effet opposé du cobalt sur la réductibilité et la dispersion dicte l'activité des catalyseurs Ni-Co. Pour les catalyseurs avec une haute teneur en Ni, l'amélioration de la réductibilité est contrebalancée par la surcharge du catalyseur qui implique une mauvaise dispersion des espèces actives. Dans le cas des catalyseurs 15Ni5Co et 20Ni-yCo, l'augmentation de la réductibilité a compensé l'effet de la diminution de la dispersion, ce qui a conduit à une conversion quasi-identique du CO₂ avec les deux catalyseurs Ni et Ni-Co. Par contre, pour le 10Ni10Co, sa réductibilité est améliorée, sa dispersion n'est pas très affectée par l'addition du cobalt, et donc une amélioration de l'activité de ce dernier est obtenue.

Ces résultats sont en accord avec les études récentes de Liu et al. (2018) et Xu et al. (2018), qui ont également trouvé un effet de promotion de Co sur les catalyseurs à base de Ni ayant une teneur de 10 %.

IV.3.5 Comparaison de la stabilité des catalyseurs Ni et Ni-Co

La stabilité des catalyseurs constitue un facteur très important qui doit être examiné lors de la conception de nouveaux procédés catalytiques. Le test de désactivation des catalyseurs poursuit deux buts : vérifier la stabilité des catalyseurs préparés pendant la méthanation, et ensuite, confirmer cette stabilité pendant les expériences de récupération des données pour la modélisation cinétique. Dans la section précédente, il a été trouvé que les deux catalyseurs 20Ni_C450 et 10Ni10Co aboutissent à des résultats intéressants. Donc, il a été décidé de mener l'étude de stabilité avec ces deux catalyseurs, ainsi qu'avec le catalyseur 10Ni_C450 pour le comparer avec le catalyseur bimétallique Ni-Co.

Les différents paramètres qui peuvent intervenir sur la désactivation lors de la méthanation du CO₂ sont détaillés dans le Chapitre I. Le dépôt de carbone, le frittage des particules de nickel et la réoxydation progressive du nickel métallique sont les plus connus.

Le test de stabilité est mené pendant 200 h, dans le réacteur R1 avec 0,09 g de catalyseur non utilisé. Cette très faible masse de catalyseur est choisie afin de travailler sur un lit catalytique court (1,3 cm de longueur) pour d'une part, observer une conversion partielle des réactifs et ainsi détecter rapidement d'éventuels changements, et d'autre part, pour

concentrer les effets thermiques sur une zone catalytique peu large. Ainsi, si la désactivation se produit par surchauffe locale du lit, la zone inactive s'élargira vers la sortie du lit et la désactivation sera rapidement détectée. L'objectif est de limiter le test de durée de vie et de détecter toute désactivation potentielle.

Une température opératoire du four de 350 °C est choisie car selon les résultats des tests catalytiques, à cette température les activités catalytiques des deux catalyseurs 10Ni_C450 et 10Ni10Co sont très proches avec 0,92 g de catalyseur. Par ailleurs, à cette température, le catalyseur 20Ni_C450 offre un maximum de conversion. Les catalyseurs sont réduits selon le protocole décrit dans la section IV.2.1.

La Figure IV.10 montre la conversion du CO₂ et la sélectivité en CH₄ et en CO pendant les 200 h de la réaction. Les conversions initiales obtenues avec les catalyseurs 10Ni_C450, 10Ni10Co et 20Ni_C450 sont de 32 %, 61,5 % et 77 % respectivement. Ces conversions sont observées avec 0,09 g de catalyseur uniquement. Le CO est maintenant détecté et quantifié, la sélectivité en méthane n'est donc plus de 100 % (Figure IV.10 (b)). Le CO est le seul sous-produit détecté avec les trois catalyseurs. Dans cette configuration, le lit catalytique n'est pas assez long pour convertir complètement le CO₂ et transformer le CO en méthane, ce qui était le cas dans les expériences précédentes utilisant un lit de 10 cm de longueur.

La Figure IV.10 montre que les catalyseurs 10Ni et 10Ni, 10Co subissent une phase d'activation, pour laquelle la conversion du CO₂ et la sélectivité en méthane augmentent, alors que la sélectivité en CO diminue. Plus le catalyseur est actif, plus la phase d'activation est rapide. Cette dernière n'est même pas visible pour le catalyseur 20Ni_C450. Ce catalyseur maintient une conversion du CO₂ de 77 % et une sélectivité en CH₄ égale à 98 % pendant les 200 h de l'essai de stabilité. Pour le catalyseur 10Ni_C450, pendant les premières 80 h, la conversion du CO₂ augmente de 32 % à 56 % puis elle se stabilise. La sélectivité en méthane se stabilise également autour de 95 %. Au cours des 120 h suivantes, l'activité et la sélectivité du catalyseur sont maintenues et aucune désactivation n'est observée. Pour le catalyseur 10Ni10 Co, la conversion du CO₂ se stabilise à 67 %, et la sélectivité pour le CH₄ à 97 % après 20 h de réaction jusqu'à la fin du test.

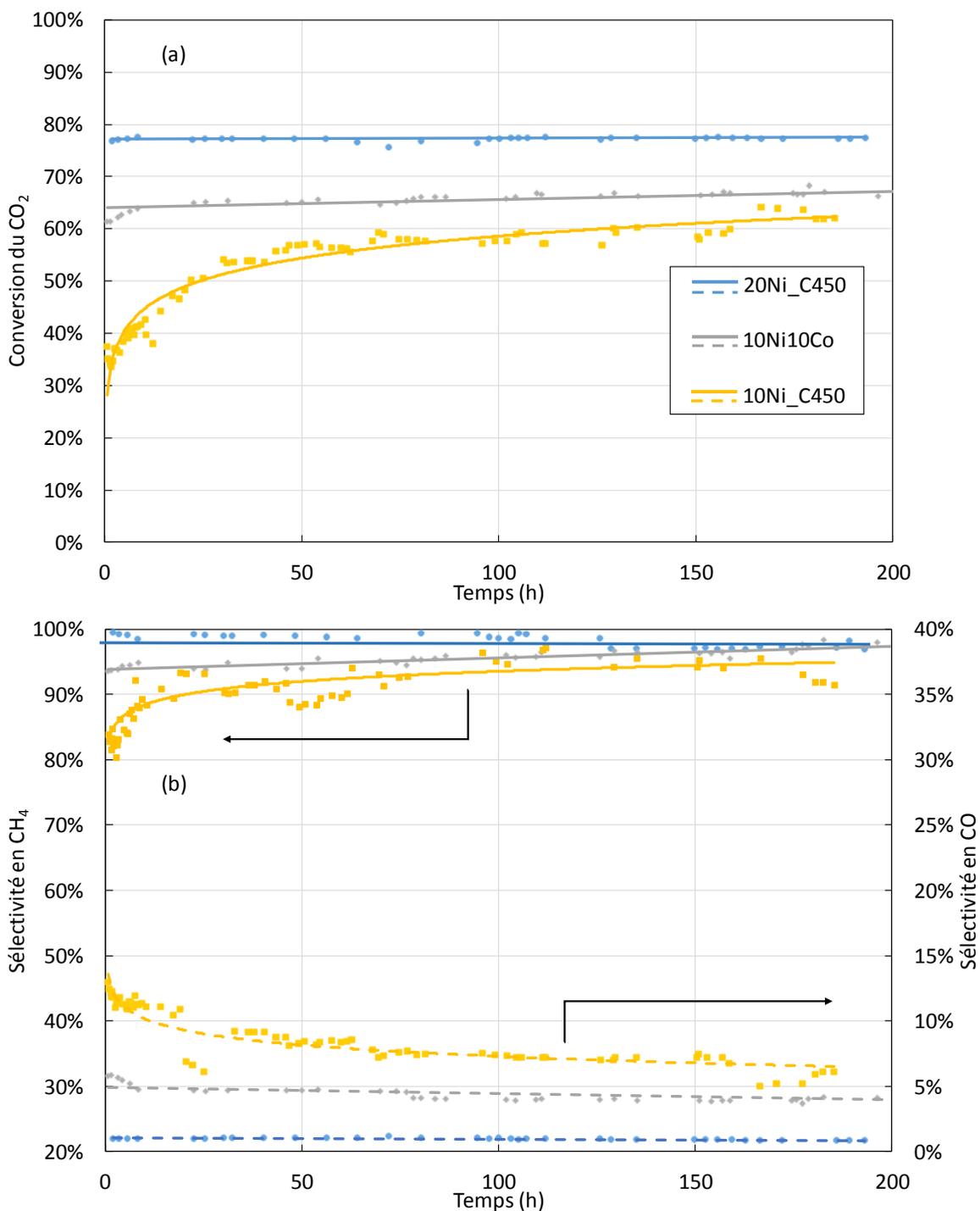


Figure IV.10. Conversion du CO₂ (a), Sélectivité en CH₄ et CO (b) pendant les 200 h de tests de stabilité, $GHSV = 133333 \text{ mL}\cdot\text{gcat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, $H_2/CO_2=4/1$, $T= 350 \text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{cata}}=0,09 \text{ g}$

En ce qui concerne la phase d'activation, une réduction supplémentaire des particules de NiO a probablement lieu au début de l'essai. La réduction préliminaire des catalyseurs, effectuée avant la méthanation, n'est peut-être pas assez longue pour réduire complètement

toutes les particules de NiO, en particulier celles qui ne sont pas bien dispersées. A cause de l'exothermicité de la réaction, la température du lit augmente de 350 à 390 °C pour le catalyseur 10Ni. Cette valeur est comparable à celle de la réduction de 400 °C, pouvant entraîner une réduction supplémentaire.

Les trois catalyseurs testés présentent une grande stabilité pendant 200 h de réaction. Ce résultat est remarquable et, à l'exception de Liu et al. (2012) qui ont rapporté une bonne stabilité d'un catalyseur à 15 % Ni supporté sur alumine et dopé avec 2 % de CeO₂ sur 120 h, de telles expériences de longue durée, sans désactivation sont rarement rapportées dans la bibliographie. Un test de stabilité de 60 h a été fait par Liu et al. (2018) sur trois catalyseurs : 10Ni/Al₂O₃, 10Ni3Co/Al₂O₃ et 10Ni3Co/OMA (Ordered Mesoporous Alumina). Leur catalyseur 10Ni/Al₂O₃ a subi une désactivation rapide de 14,8 % pendant les 60 h. Le catalyseur bimétallique 10Ni3Co/Al₂O₃ lui aussi a montré une diminution de 3,9 % de conversion après les 60 h. Le test de désactivation mené par Rahmani et al. (2014) sur le 20Ni/Al₂O₃ a montré une stabilité de la conversion du CO₂ pendant 600 min de réaction, mais une légère diminution de la sélectivité en méthane.

IV.3.6 Comparaison des performances des catalyseurs avec ceux de la bibliographie

Les catalyseurs synthétisés ont connu plusieurs phases d'optimisation passant par la température de calcination, la teneur en nickel, l'addition de cobalt comme promoteur et enfin un test pour vérifier leur stabilité. Comme les trois catalyseurs 10Ni_C450, 10Ni10Co, 20Ni_C450 ont montré en plus de leur performance catalytique, une stabilité remarquable sur 200 h de réaction à 350 °C, il est alors intéressant de les comparer aux autres catalyseurs de méthanation rapportés dans les travaux de la bibliographie. Seuls les catalyseurs comparables en termes de pourcentage de métal et de conditions de la méthanation sont comparés dans ce paragraphe aux trois catalyseurs.

D'abord, les deux catalyseurs 10Ni_C450 et 20Ni_C450 sont comparés à une série pertinente de catalyseurs à base de Ni, utilisés dans des conditions opératoires comparables à celles utilisées dans cette thèse. Ensuite, une autre série, considérant des catalyseurs bimétalliques à base de nickel et d'un autre métal promoteur, est extraite de la bibliographie

et comparée au catalyseur 10Ni10Co. La production de méthane par gramme de nickel en $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$ est utilisée comme critère principal pour la comparaison.

IV.3.6.1 Catalyseurs monométalliques Ni/ γ -Al₂O₃

Les taux de production de méthane en $\text{mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{Ni}}^{-1}$ calculés sont présentés dans le Tableau IV.1. Le catalyseur 10Ni_C450 présente un taux de production de méthane élevé, meilleur que la plupart des autres catalyseurs contenant 10 % de Ni et comparable au 10 % Ni/CeO₂ testé par Tada et al. (2012). Notre catalyseur au nickel supporté sur alumine donne des résultats comparables à ceux supportés sur CeO₂, avec comme principal avantage un prix plus bas et plus de disponibilité de l'alumine par rapport au cérium. Xu et al. (2018) ont préparé un catalyseur à base de nickel supporté sur alumine structurée. Même avec un apport énergétique plus fort (T = 400 °C), une conversion de 68 % est atteinte. La production obtenue avec le catalyseur 10Ni_C450 est égale à 2,7 fois leur production. Le catalyseur 10Ni/Al₂O₃ testé par Rahmani et al. (2014) a permis une production 4,5 fois inférieure à celle obtenue dans notre étude. Les autres catalyseurs du Tableau IV.1 démontrent que les catalyseurs synthétisés dans le cadre de cette thèse se distinguent positivement.

Auteurs	Catalyseur	Taux de production de méthane	GSHV	M_{cata}	H_2/CO_2	T	X_{CO_2}	S_{CH_4}	Y_{CH_4}	
		($mol \cdot h^{-1} \cdot g_{Ni}^{-1}$)								($mL \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$)
Cette étude	10Ni_C450	3,20	133000		0,09	4	350	56	95	53
Tada et al. (2012)	10Ni/CeO ₂	3,32		10000	0,30	4	350	90	100	90
Zhou et al. (2016)	10Ni/CeO ₂	0,90	22000		0,10	4,6	340	91,1	100	91
Xu et al. (2018)	10Ni/OMA	0,85	15000		0,10	4	400	68	97,5	66,3
Rahmani et al. (2014)	10Ni/Al ₂ O ₃	0,58	9000		-	3,5	350	70	91	63,7
Le et al. (2017)	10Ni/CeO ₂	0,27	60000		0,10	50	220	100	100	100
Liu et al. (2018)	10Ni/Al ₂ O ₃	0,16	10000		0,10	4	350	25	94	23,5
Cette étude	20Ni_C450	2,20	13043		0,92	4	325	90	100	90
Garbarino et al. (2015)	20Ni/Al ₂ O ₃	5,97		55000	-	5	400	80	78	62,4
Rahmani et al. (2014)	20Ni/Al ₂ O ₃	0,35	9000		-	3,5	350	78	98	76,5
Zhou et al. (2016)	6,17Ni/TiO ₂	24,27		60000	0,05	4	350	73,2	96	70,3
Aziz et al. (2014)	5Ni/MSN	11,75	50000		0,20	4	300	64,1	99,9	64
Aldana et al. (2013)	5Ni/SiO ₂	3,89	22000		0,15	4	400	35	88,3	31

Tableau IV.1. Comparaison de taux de production de méthane de deux catalyseurs 10Ni_C450 et 20Ni_C450 avec des catalyseurs de la bibliographie

Le catalyseur 20Ni_C450 présente également de bonnes performances : à 325 °C, le taux de production de méthane n'est que 2,7 fois inférieur à celui présenté par Garbarino et al. (2015). Cependant, ces auteurs ont rapporté des résultats obtenus à 400 °C avec un rapport H₂:CO₂ de 5:1, représentant des conditions plus favorables que les nôtres pour la réaction. Par contre, le catalyseur 20Ni_C450 a permis une production de méthane 6,3 fois supérieure à celle rapporté par Rahmani et al. (2014) avec la même teneur en nickel et le même type de support (Al₂O₃).

Certains catalyseurs au Ni, plus actifs encore, peuvent être trouvés dans la bibliographie (R. Zhou et al. 2016; M. A. A. Aziz et al. 2014; Aldana et al. 2013). Pourtant, ils utilisent tous des supports plus coûteux que l'alumine, parfois structurés, ce qui crée des coûts supplémentaires pour le procédé.

IV.3.6.2 Catalyseurs bimétalliques Ni-Co/ γ -Al₂O₃

Le Tableau IV.2 montre une comparaison des taux de production de méthane rapportés dans la bibliographie pour différents catalyseurs bimétalliques, ainsi que celui obtenu avec le catalyseur 10Ni10Co. Les études sur les catalyseurs bimétalliques Ni-Co trouvés dans la bibliographie ont principalement été menées sur des catalyseurs Ni-Co supportés sur de l'alumine mésoporeuse structurée. Les résultats ont montré une légère amélioration du taux de production de méthane après addition de cobalt au catalyseur à base de nickel.

Le catalyseur 10Ni10Co montre une activité catalytique supérieure aux autres catalyseurs Ni-Co rapportés dans la bibliographie, même ceux supportés sur de l'alumine mésoporeuse structurée (Liu et al., 2018; Xu et al., 2018) ou dopé au cérium (Liu et al., 2012), plus coûteux que le cobalt. Un taux de production de méthane de 0,325 mol·h⁻¹·g_{cata}⁻¹ est obtenu avec le catalyseur 10Ni10Co, 7,7 fois plus grand que celui obtenu avec le catalyseur Ni-Co de Liu et al. (2018), et 3,3 fois plus grand de celui obtenu avec Xu et al. (2018). Ce taux est beaucoup plus grand que les autres catalyseurs dopés avec des métaux nobles et non nobles. Dans l'étude de Liu et al. (2018), le taux de production de méthane a augmenté de 0,036 mol·h⁻¹·g_{cata}⁻¹ avec 10Ni/Al₂O₃ à 0,042 mol·h⁻¹·g_{cata}⁻¹ avec le catalyseur 10Ni3Co/Al₂O₃. Cependant, même avec l'utilisation d'un support structuré, ces catalyseurs ne sont encore actifs qu'à haute température (400 °C).

Il a été montré que Fe, Zr, Y et Mg ont presque le même effet sur le catalyseur au nickel. La production de méthane obtenue avec ces catalyseurs a légèrement diminué de 0,03 à 0,025 mol·h⁻¹·g_{cata}⁻¹. Mihet et al. (2018) ont étudié l'effet des métaux nobles sur le catalyseur au nickel. Trois métaux ont été utilisés : Pt, Pd et Rh. Comme le montre le Tableau IV.2, aucune amélioration de la production de méthane n'a été observée après l'addition des promoteurs aux catalyseurs au Ni. La production de méthane obtenue avec le catalyseur 10Ni10Co est supérieure à celle obtenue avec ces catalyseurs. L'addition de cérium semble intéressante, mais il s'agit toujours d'un métal coûteux par rapport à d'autres métaux non nobles. De plus, la production de méthane du catalyseur 10Ni10Co est 3 fois celle du catalyseur contenant le cérium.

Auteurs	Catalyseur	Taux de production de méthane		GHSV	m_{cata}	H_2/CO_2	P	T°C	X_{CO_2}	S_{CH_4}	Y_{CH_4}
		($mol.h^{-1}.g_{cata}^{-1}$)	($mol.h^{-1}.gNi^{-1}$)								
Cette étude	10Ni10Co	0,325	3,25	133000	0,09	4	1	350	61,5	95	58,5
Hwang et al. (2012)	35Ni5Fe/Al ₂ O ₃ Xerogel	0,03	0,085	9600	0,05	4	10	220	63,4	99,5	63,1
Hwang et al. (2012)	35Ni5Zr/Al ₂ O ₃ Xerogel	0,029	0,082	9600	0,05	4	10	220	61,6	99,1	61
Hwang et al. (2012)	35Ni5Y/Al ₂ O ₃ Xerogel	0,027	0,078	9600	0,05	4	10	220	58,4	99,5	58,1
Hwang et al. (2012)	35Ni5Mg/Al ₂ O ₃ Xerogel	0,025	0,072	9600	0,05	4	10	220	54,2	99,5	53,9
Mihet et Lazar (2018)	10Ni/Al ₂ O ₃	0,016	0,16	5800	0,3	4	1	300	90	98,7	89
Mihet et Lazar (2018)	10Ni0,5Pt/Al ₂ O ₃	0,015	0,15	5800	0,3	4	1	300	83,4	98,7	82,3
Mihet et Lazar (2018)	10Ni0,5Pd/Al ₂ O ₃	0,016	0,16	5800	0,3	4	1	300	90,5	98,7	89,3
Mihet et Lazar (2018)	10Ni0,5Rh/Al ₂ O ₃	0,011	0,11	5800	0,3	4	1	300	64,7	98,7	63,9
Liu et al. (2018)	10Ni/Al ₂ O ₃	0,036	0,36	10000	0,1	4	1	400	60	95	58
Liu et al. (2018)	10Ni3Co/Al ₂ O ₃	0,042	0,42	10000	0,1	4	1	400	70	96	68
Liu et al. (2018)	10Ni/OMA	0,041	0,41	10000	0,1	4	1	400	70	95	66
Liu et al. (2018)	10Ni3Co/OMA	0,049	0,49	10000	0,1	4	1	400	78	99	77
Xu et al. (2018)	10Ni/OMA	0,085	0,85	15000	0,1	4	1	400	68	97,5	66,3
Xu et al. (2018)	8Ni2Co/OMA	0,098	1,22	15000	0,1	4	1	400	80	97,5	78
Liu et al. (2012)	15Ni2CeO ₂ /Al ₂ O ₃	0,11	0,71	1000	0,1	4	1	350	85	94	80

Tableau IV.2. Comparaison des taux de production de méthane du catalyseur 10Ni10Co avec des catalyseurs bimétalliques de la bibliographie

IV.3.7 Performance des extrudés en tests catalytiques

Comme mentionné au Chapitre II, les catalyseurs ont été préparés sous forme d'extrudés dans le but d'avoir un catalyseur facilement utilisable pour une application industrielle. L'utilisation des catalyseurs sous forme de particules ayant une grande taille est nécessaire pour limiter les pertes de charge dans un réacteur industriel. Pourtant, l'utilisation de ces extrudés ayant un diamètre de 3 mm et une longueur de 5 mm va certainement créer des limitations diffusionnelles dans le réacteur ce qui limite la conversion du CO₂ et diminue la sélectivité en méthane, car une partie du CO formé va sortir du réacteur avant de pouvoir passer par une méthanation.

La dernière partie des tests catalytiques consiste à effectuer un essai catalytique pour évaluer les performances (activité et sélectivité) des extrudés dans un réacteur de plus grande taille. Dans ce but, le réacteur R2 avec un diamètre 6 fois plus gros que le réacteur R1 est utilisé pour pouvoir déposer un lit d'extrudés. La même vitesse volumique par gramme de catalyseur ($13043 \text{ mL}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$) est utilisée dans l'essai catalytique pour pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus sur des particules broyées et tamisées, et identifier l'effet des limitations en passant de la poudre aux extrudés. En effet, garder cette vitesse constante permet un rapport constant entre la quantité de réactif entrant dans le lit et la quantité de catalyseur présente. A noter qu'il a été impossible de garder un temps de résidence constant entre les deux réacteurs à cause de la faible capacité des débitmètres utilisés.

Donc, 0,92 g d'extrudés de 20Ni_C450, trouvé le plus performant dans la série préparée, est chargé dans le réacteur R2. La composition des réactifs ($\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 4/1/5$) est conservée ainsi que le débit volumique entrant.

La Figure IV.11 présente une comparaison de la conversion du CO₂ entre les extrudés (R2) et la poudre de 1300 μm (R1) (a), ainsi que la sélectivité en CH₄ et en CO obtenues avec les extrudés.

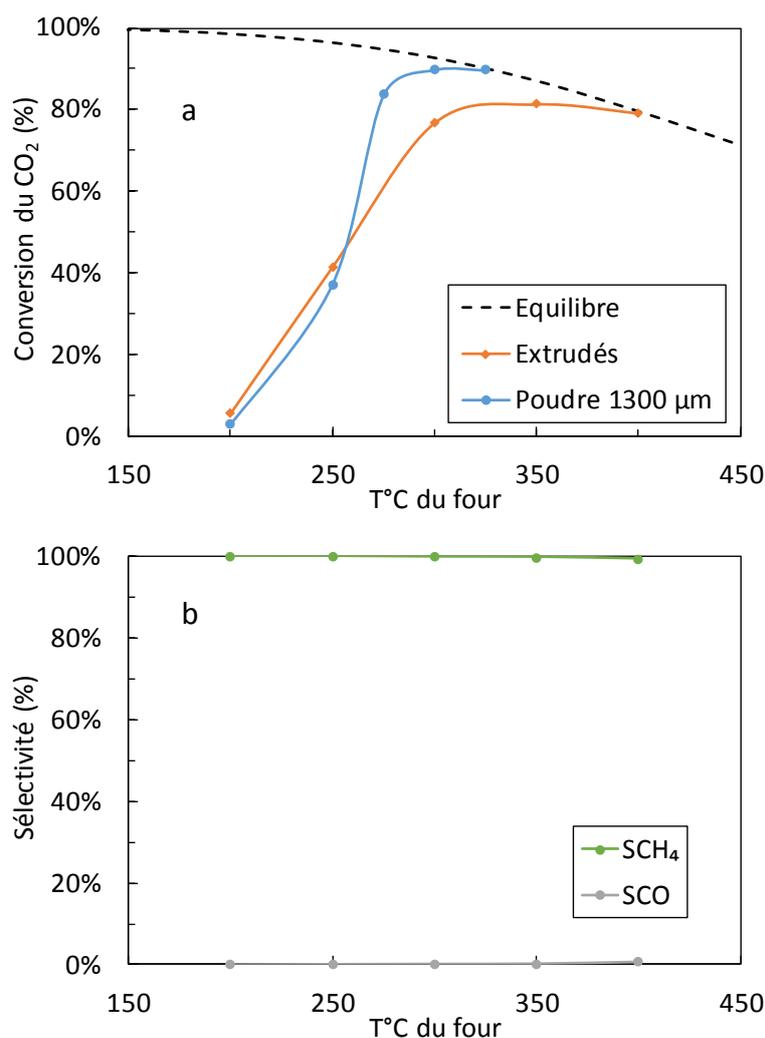


Figure IV.11. Evolution de la conversion du CO₂ (a) et de la sélectivité en CH₄ et CO dans le réacteur R2, 20Ni_C450, GHSV=13043 mL.g_{cat}⁻¹.h⁻¹, H₂/CO₂=4

A basse température (<250 °C), la même conversion est obtenue dans les deux réacteurs R1 et R2. Au-delà de 250 °C, une diminution de la conversion est détectée lors de cet essai catalytique. La conversion du CO₂ dans R2 a atteint l'équilibre thermodynamique à 400 °C, alors que ce dernier a été atteint à 325 °C lors de l'essai catalytique avec la poudre dans R1. En effet, l'influence des limitations diffusionnelles sur la conversion du CO₂ est claire, mais elle n'a pas abouti à une diminution énorme de la conversion. A 300 °C, la conversion a diminué de 12 % lors du passage de la poudre aux extrudés. La sélectivité en méthane n'est pas affectée par la forme de catalyseur. Une sélectivité entre 99 et 100 % est trouvée même à haute température (400 °C).

Le facteur d'efficacité η_{pr} est défini comme le ratio entre l'activité apparente du grain en présence de limitations diffusionnelles et l'activité sans limitation. Sa valeur est égale à 1 en absence de limitations internes. Cette efficacité peut être calculée en rapportant la vitesse de la réaction obtenue avec limitations à celle obtenue sans limitation diffusionnelle. Dans le cadre de cette étude, le rapport entre la vitesse de réaction obtenue avec les extrudés et celle de la poudre de 1300 μm pour une température de 300 °C est estimé à 0,79.

Ces résultats démontrent la possibilité de l'utilisation des extrudés dans un procédé industriel, vu le taux de conversion obtenu, qui, à 300 °C atteint le 80 %, et le facteur d'efficacité élevé.

Une modélisation cinétique est une étape nécessaire pour toute extrapolation vers un réacteur à plus grande échelle. La partie qui suit décrit le développement d'un modèle cinétique couplé à un modèle de réacteur dans le but de prédire les conversions dans un réacteur de méthanation.

IV.4. Développement d'un modèle cinétique

Le but est de mener une étude cinétique sur le catalyseur sélectionné pour son efficacité, soit le 20Ni_C450. Cependant, nous nous sommes trouvés limités par les quantités de catalyseur disponibles, et le besoin de l'utiliser dans d'autres études telle que la méthanation sous plasma. Pour les expériences de cinétique, le catalyseur 25Ni_C450 a donc été choisi. En effet, ce catalyseur a montré une activité et sélectivité très similaire à celle obtenue avec le 20Ni_C450 (Figure IV.5). Nous supposons donc que la cinétique obtenue avec le 25Ni_C450 restera valable pour le catalyseur 20Ni_C450.

Les extrudés de catalyseur 25Ni_C450 sont broyés et tamisés, et les particules les plus fines sont gardées afin de s'affranchir au maximum de limitations diffusionnelles, ce qui sera vérifié au préalable.

Afin de collecter les données nécessaires à la modélisation cinétique de la réaction de méthanation sur notre catalyseur, des expériences sont réalisées en variant la composition

initiale du mélange CO₂/H₂/N₂. Les ratios H₂/CO₂ et N₂/CO₂ varient de 1 à 9, et de 10 à 2 respectivement, en conservant le débit total à 200 mL·min⁻¹.

IV.4.1. Etude préliminaire

Le réacteur R1, de diamètre interne (d_r) égal à 4 mm, est utilisé pour les essais catalytiques nécessaires à cette étude. Un lit catalytique constitué de grains de catalyseur de taille comprise entre 100 et 300 μm , et ayant une hauteur de 13 mm est utilisé. Une faible masse de catalyseur de 0,05 g est utilisée pour s'éloigner de l'équilibre thermodynamique. Le catalyseur est dilué à 50 % avec la poudre d'alumine (celle utilisée pour la synthèse de nos catalyseurs) ayant une granulométrie rigoureusement identique entre 100 et 300 μm . Cette dilution a pour but de travailler avec un lit de taille identique à celui utilisé dans les essais précédents (longueur 1,3 cm) tout en utilisant moins de catalyseur. Cela permet de répartir la chaleur produite par la réaction de méthanation et donc d'éviter la formation de points chauds dans le réacteur. L'alumine choisie est le support utilisé dans le catalyseur, et donc, a exactement les mêmes propriétés que le catalyseur (porosité, conductivité thermique en particulier).

Le lit catalytique est dimensionné de façon à avoir un écoulement de type piston. Les deux paramètres pris en compte pour assurer un écoulement piston sont le diamètre des particules de catalyseur (d_p) et la hauteur du lit (L). Les critères à respecter pour un écoulement piston sont (selon Villermaux 1993) :

$$\frac{L}{d_p} \geq 50 \quad \text{Équation IV.4}$$

$$\frac{d_r}{d_p} \geq 10 \quad \text{Équation IV.5}$$

Si on considère une taille moyenne de particules de 200 μm , le premier critère est égal à 65 le deuxième à 20. Les deux critères pour avoir un écoulement piston sont donc satisfaits.

IV.4.1.1. Evaluation des limitations diffusionnelles

La vitesse d'une réaction chimique en présence de catalyseur est influencée par la présence des limitations au transfert de la matière et de la chaleur. Ces limitations peuvent être externes entre le flux de gaz et les grains de catalyseur, ou internes au niveau des pores du catalyseur.

Les limitations au transfert de masse externe (au niveau des grains du catalyseur) et interne (dans les pores) sont évaluées en utilisant des critères de la bibliographie (Mears 1971, Weisz et Prater 1954). De plus, une étude expérimentale avec plusieurs tailles de particules est conduite pour confirmer l'absence des limitations diffusionnelles internes.

D'abord, pour définir la taille des particules permettant d'éviter **les limitations diffusionnelles internes**, des essais catalytiques avec différentes tailles de particules entre 100 et 1250 μm sont effectués. Ces essais sont faits avec une masse de catalyseur de 0,05 g, dilué avec la même masse d'alumine de même taille. La Figure IV.12 montre la variation de la conversion du CO_2 en fonction de la température pour les cinq tailles testées en plus des extrudés.

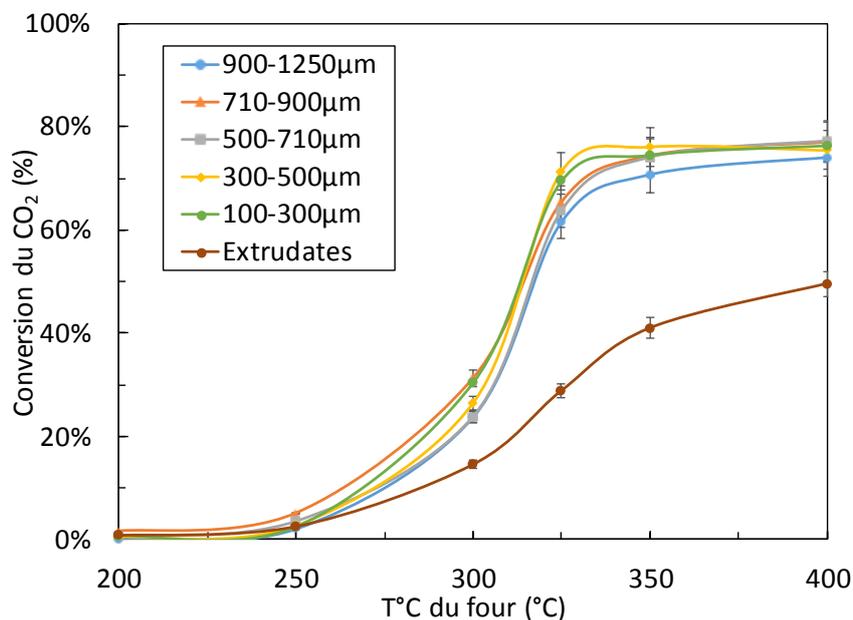


Figure IV.12. Effet de la taille des particules sur la conversion du CO_2 , 25Ni_C450, $\text{GHSV} = 240000 \text{ mL}\cdot\text{gcat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$, $\text{H}_2/\text{CO}_2 = 4/1$, $m_{\text{cata}} = 0,05 \text{ g} + m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 0,05 \text{ g}$

La différence d'activité entre les extrudés et le catalyseur broyé est bien claire. A 350 °C, la conversion obtenue avec les extrudés (41 %) a augmenté pour atteindre 74,6 % avec les particules les plus fines. Peu de différence est observée entre les classes de particules

inférieures à 900µm, dans la limite de l'incertitude expérimentale. La limitation interne disparaît pour les tailles de particules entre 100 et 500 µm. De ce fait, il est décidé de choisir la taille la plus fine pour continuer l'étude cinétique. Cette taille assure l'absence de toute limitation interne dans le lit selon les résultats de la Figure IV.12.

Comme mentionné plusieurs fois dans cette thèse, le but final est de pouvoir utiliser les extrudés dans un réacteur à grande échelle. La présence de limitation de transfert interne, confirmée par les essais présentés sur la Figure IV.12, rend la diffusion effective plus lente résultant en un gradient de concentration en réactif dans le grain de catalyseur avec un minimum au cœur du grain. Dans ce cas, le facteur d'efficacité η_{pr} pour une température de 400 °C, qui représente le rapport entre la vitesse de méthanation obtenue avec les extrudés et celle obtenue avec la poudre de 100-300 µm est égal à 0,62.

Il est possible d'évaluer l'existence des limitations diffusionnelles externes en variant la masse de catalyseur utilisée (m_{cata}) et le débit molaire entrant F_T^0 tout en conservant un rapport F_T^0 / m_{cata} constant. Les activités catalytiques doivent être comparées en s'éloignant de l'équilibre thermodynamique. Néanmoins, à cause de la faible quantité de catalyseur disponible pour nos études, il n'a pas été possible d'effectuer ces essais.

Lors de l'évaluation des critères de limitation, et pour s'assurer de leur validation pour l'ensemble des catalyseurs, les réactions les plus favorables et une conversion maximale sont prises en compte dans ce calcul. La Figure IV.12 montre qu'une conversion maximale de 80 % est obtenue avec la taille de particule la plus petite. Cette conversion est donc utilisée lors de l'évaluation des critères de limitations ($CO_2 : H_2 : N_2 = 1 : 4 : 5$, débit total = 200 mL.min⁻¹, $m_{cata} = 0,05 \text{ g} + m_{Al_2O_3} = 0,05 \text{ g}$).

Le critère de **Weisz** est utilisé pour évaluer les résistances au transfert de la matière (Weisz and Prater, 1954) :

$$\varphi_{s,CO_2}^2 = \frac{(r_p/3)^2 \times r}{D_e \times C_{CO_2}} \quad \text{Équation IV.6}$$

Avec r_p le rayon de la particule de catalyseur, r la vitesse apparente de réaction, D_e le coefficient de diffusion effectif dans les pores du catalyseur, C_{CO_2} la concentration de CO_2 dans la phase gazeuse.

Le critère de Weisz est en effet une représentation du rapport entre le flux de CO₂ consommé, et le flux maximal de diffusion interne dans les pores du catalyseur. Donc si $\phi_{s,CO_2}^2 < 1$; le critère est vérifié, et la réaction est conduite sans limitation diffusionnelle interne.

Pour calculer le coefficient de diffusion du CO₂, un régime de diffusion de Knudsen est supposé dans le réacteur. Le choix de ce régime de diffusion est justifié par une taille de pore très faible ($d_{pore} < 9$ nm). Le coefficient de diffusion effectif est donc calculé selon la formule suivante :

$$D_{ke} = \frac{\varepsilon_p}{\tau} \times 1,534 \times d_{pore} \sqrt{\frac{T}{M_i}} \quad \text{Équation IV.7}$$

Un coefficient de diffusion effectif du CO₂ de $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a été calculé pour une fraction de vide de 0,4 (Annexe 2), une tortuosité arbitraire de 2 et une température de 350 °C. M_i est la masse molaire du constituant i (le CO₂ dans notre cas).

La concentration du CO₂ dans le fluide est calculée pour une forte conversion de 80 % (Figure IV.12). Pour cette valeur de conversion, le débit volumique total à la sortie (Q_v) et le débit molaire de CO₂ (F_{CO_2}) sont respectivement $168 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ et $1,66 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$. Une concentration de CO₂ de $0,99 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ est obtenue ($C_{CO_2} = F_{CO_2} / Q_v$). Ainsi, la vitesse de réaction est estimée à $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Pour récapituler, le calcul numérique du critère de Weisz pour une taille de particules moyenne de 150 μm est égal à 0,56; ce qui constitue une confirmation de ce qui est obtenu expérimentalement en terme d'absence de limitation diffusionnelles interne..

Ensuite, une validation de l'absence de limitation de transfert de chaleur est nécessaire. Les critères de **Mears** et de **Prater** sont parmi les plus utilisés (Mears 1971, Trambouze et Euzen 2004).

Le critère de Mears est défini en supposant que la dépendance de la cinétique chimique en température suit la loi d'Arrhenius. Selon ce critère, l'absence de gradient de température entre le fluide circulant et les particules de catalyseur est vérifiée si la condition suivante est respectée :

$$\frac{|\Delta_r H| \times r \times r_p}{h T_F} < 0,15 \frac{R \times T_F}{E_a} \quad \text{Équation IV.8}$$

Où r est la vitesse de la réaction par unité de volume de la particule ($\text{mol.m}^{-3}.\text{s}^{-1}$), T_F est la température de fluide (K), h est le coefficient de transfert de chaleur fluide-solide ($\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$). La valeur de l'énergie d'activation est celle déterminée par Lunde et al. (1973) pour la réaction de méthanation.

Les propriétés des composés purs et des mélanges réactionnels tenant compte d'une conversion de 80 % à 400 °C ont été estimées selon les équations détaillées dans le Chapitre I. Les paramètres calculés pour ce mélange sont montrés dans le Tableau IV.3.

Paramètre	Valeur	Unité
M	22,85	g.mol^{-1}
μ_F	$261,10^{-7}$	Pa.s
ρ_F	0,414	kg.m^{-3}
C_{PM}	1,51	$\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$
V_F	0,22	m.s^{-1}
λ_F	0,0729	$\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Tableau IV.3. Paramètres utilisés pour l'évaluation des limitations

Le calcul du coefficient de transfert de chaleur fluide-grain de catalyseur h est détaillé dans l'Annexe 2. Un coefficient de transfert de chaleur de $244 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$ est estimé.

Le calcul de ce critère pour plusieurs tailles de particules de catalyseur est présenté dans le Tableau IV.4.

d_p	$\frac{ \Delta_r H \times r \times r_p}{h T_F}$		$0,15 \frac{R \times T_F}{E_a}$
100	0,008	<	0,011
200	0,017	>	0,011
300	0,025	>	0,011
500	0,043	>	0,011
700	0,060	>	0,011
900	0,077	>	0,011
1250	0,1078	>	0,011

Tableau IV.4. Application de critère de Mears sur les différentes tailles de grains

Seule la taille la plus petite (100 μm) satisfait au critère de Mears. Pour les tailles supérieures, une légère limitation commence à apparaître. Toutefois, pour des tailles entre 100 et 300 μm , ces limitations paraissent très faibles vu la différence entre les deux termes du critère.

La dernière étape dans l'évaluation des limitations est la validation de l'absence de gradient de température à l'intérieur des grains de catalyseur. Le critère de **Prater** est largement utilisé dans ce but. Ce critère traduit la différence maximale de température entre le centre du grain du catalyseur et la température à sa surface.

$$\frac{D_i \times C_{F,i} \times (-\Delta_r H)}{\lambda_p \times T_{surf}} = \frac{(T_{centre} - T_{surf})_{\max}}{T_{surf}} \quad \text{Équation IV.9}$$

Avec λ_p la conductivité thermique de la particule ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), T_{centre} la température au centre du grain de catalyseur et T_{surf} la température à sa surface (en K). Puisque l'on ne dispose que de deux mesures de la température (celle du four et celle au centre du lit), nous assimilerons la température de surface du catalyseur à celle mesurée au centre du lit. La conductivité thermique du catalyseur est celle déterminée par Try (2018), qui a utilisé le même type de catalyseur. Sa valeur est de $0,56 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Un écart de température de 0,44 K est calculé, validant l'absence de limitation de transfert de chaleur interne au niveau des grains de catalyseur.

Donc, les essais effectués avec plusieurs tailles de particules confirment l'absence de limitation de transfert de matière interne. Le critère de Prater valide à son tour l'absence de limitation de transfert de chaleur interne. Le transfert de chaleur externe entre le fluide et les grains de catalyseur est trouvé limitant lors de l'application du critère de Mears pour des tailles de grains supérieures à 100 μm . Il est difficile de dire donc que la réaction se passe en régime chimique et qu'une modélisation cinétique intrinsèque peut être réalisée.

IV.4.1.2. Effet de la pression partielle des réactifs

Après évaluation des limitations diffusionnelles dans le lit catalytique et de la stabilité des catalyseurs, les données nécessaires pour la modélisation cinétique sont obtenues en réalisant des expériences dans le réacteur R1 de 4 mm de diamètre rempli d'un lit de 0,05 g

de catalyseur 25Ni_C450, dilué dans la même masse d'alumine. Les conditions opératoires sont présentées dans le Tableau IV.5.

H ₂ /CO ₂	$F_{CO_2}^0$	$F_{H_2}^0$	$F_{N_2}^0$
	(mL·min ⁻¹)	(mL·min ⁻¹)	(mL·min ⁻¹)
1	50	50	100
1,5	40	60	100
2,33	30	70	100
4	20	80	100
9	10	90	100

Tableau IV.5. Conditions expérimentales testées lors de l'étude cinétique

Pour chaque condition de débit présentée ci-dessus, six températures sont testées : 275, 300, 310, 325, 350 et 400 °C. Cette plage de température est utilisée pour que le modèle puisse prendre en compte différents états du lit (éteint, allumé). La vitesse spatiale GHSV est maintenue constante à 240 000 mL·g_{cat}⁻¹·h⁻¹.

L'effet du ratio H₂/CO₂ sur R_{CH₄}, débit de production du méthane (défini par le débit molaire de méthane produit par quantité de catalyseur utilisée est montré sur la Figure IV.13. A basse température (275 °C), le rapport H₂/CO₂ n'a aucune influence sur le débit de production du méthane, qui est très faible à cette température. A plus haute température, il semble qu'un rapport de 4 soit le meilleur, il permet une production maximale de méthane. Un ratio H₂/CO₂ optimal égal à 4 et correspondant à la stœchiométrie de la réaction, est déjà cité dans la bibliographie par plusieurs auteurs (Gao et al. 2012; Sahebdehfar et Ravanchi 2015).

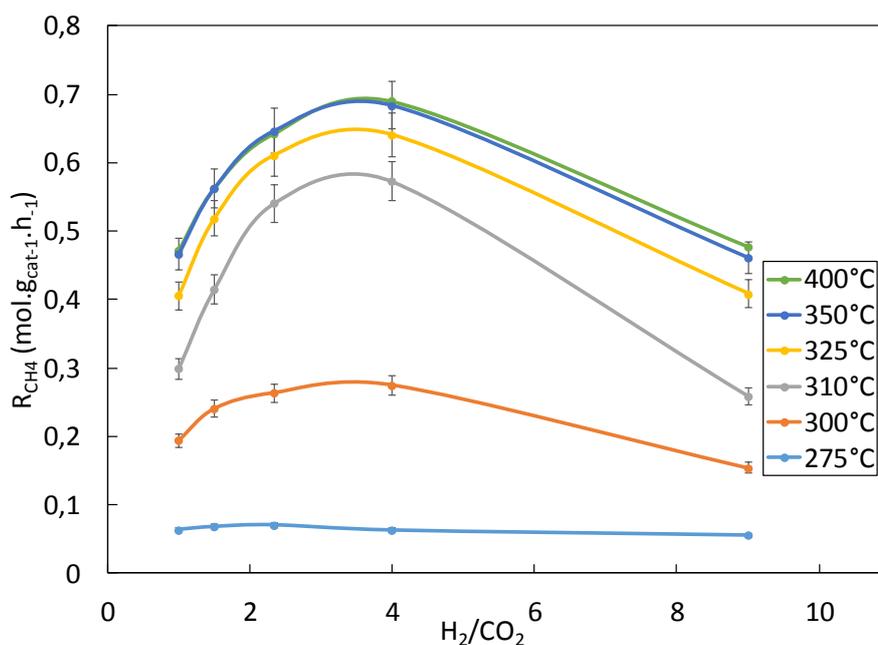


Figure IV.13. Effet du ratio H_2/CO_2 sur le débit de production du méthane, 25Ni_C450, réacteur R1, $GHSV = 240000 \text{ mL}\cdot\text{gcat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$,

Lors de ces tests catalytiques, la sélectivité en méthane n'est plus égale à 100 %, à cause d'une plus grande vitesse spatiale GHSV utilisée ($240\ 000 \text{ mL}\cdot\text{gcat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$). En effet, la longueur du lit et la faible quantité de catalyseur n'ont pas permis de convertir le CO formé en CH_4 à la sortie du lit, ce qui est le cas des tests comparatifs des performances catalytiques. Par contre, cette sélectivité est toujours supérieure à 90 %, observée entre 93 % et 100 % selon le ratio H_2/CO_2 .

DeltaT en fonction de la température du four est représenté sur la Figure IV.14. Il apparait que même avec un petit lit catalytique de 13 mm de longueur, dilué avec un ratio 1 :1 d'alumine, l'augmentation de la température est encore forte. Une élévation de 88 °C est enregistrée au centre du lit avec un ratio H_2/CO_2 égal à 4 et pour une température du four de 400 °C. A faible température du four, le phénomène est moins important. A cause de la petite taille de lit catalytique utilisé dans cette étude, il est plus probable d'effectuer une mesure de la température dans la zone de sensibilité, et donc d'avoir des valeurs élevées de DeltaT, ce qui explique des mesures supérieures à celles faites lors de l'évaluation des performances des catalyseurs.

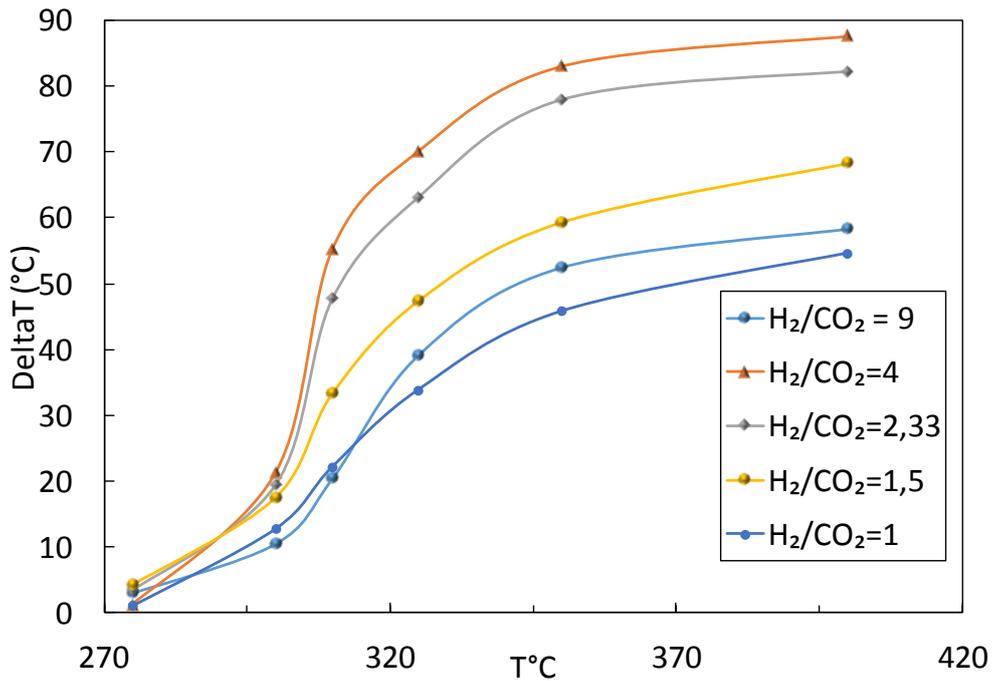


Figure IV.14. Elévation de la température dans le lit catalytique du réacteur R1, $GHSV = 240000 \text{ mL}\cdot\text{gcat}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$

Le gradient de la température au centre du lit en fonction de la température du four et de la composition de mélange réactionnel, ainsi que l'existence de la zone de sensibilité où la température peut monter à des valeurs très élevées, implique la nécessité d'inclure un modèle de réacteur qui permet de décrire le comportement thermique du lit catalytique.

IV.4.2. Modélisation cinétique

IV.4.2.1. Hypothèses et méthodologie

La figure IV.15 présente un réacteur continu de type piston de longueur L . Le flux d'entrée a un débit molaire total F_T^0 ($\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$), chaque composant a un débit molaire F_i^0 et une pression partielle P_i^0 (bar). T est la température dans le lit catalytique et T_p est la température à la paroi externe (en K). Toutes ces grandeurs dépendent de la coordonnée z , le long de l'axe longitudinal du réacteur.

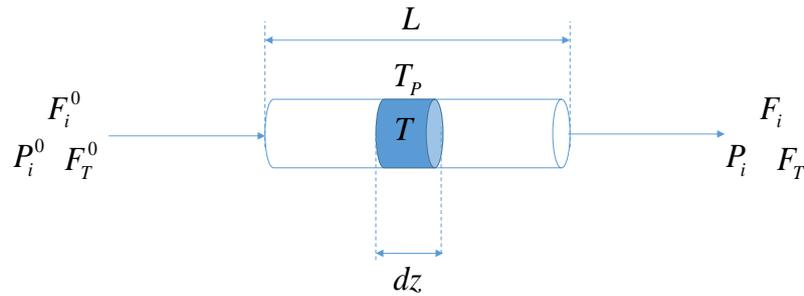


Figure IV.15. Schéma représentatif d'un réacteur piston

Les hypothèses faites pour l'étude cinétique sont les suivantes :

- Une seule réaction est prise en compte. D'après les résultats obtenus lors des tests catalytiques, et puisqu'aucun sous-produit, à l'exception de la faible quantité de CO, n'a été détecté à la sortie du réacteur, seule la réaction de méthanation du CO₂ est prise en compte lors de développement de la loi cinétique et la réaction du gaz à l'eau inverse est négligée.



- Les diffusions axiales sont considérées négligeables car les deux conditions pour avoir un réacteur piston sont satisfaites (paragraphe IV.4.1) (Villiermaux 1974, Froment et al. 2009).
- Le réacteur est non isotherme : puisque la réaction de méthanation a principalement lieu dans une zone limitée du réacteur, le lit est considéré non isotherme et on cherche à développer une cinétique intrinsèque couplée à un modèle de réacteur qui tient compte des phénomènes thermique ayant lieu dans le lit.
- La température à la paroi (T_p) est égale à la température du lit catalytique T .
- Le bilan énergétique tient compte de la chaleur dégagée par la réaction et d'un terme d'évacuation de chaleur global, qui tient compte de la convection et de la conduction radiale à travers le tube.

Méthodologie :

D'abord le bilan matière est écrit pour établir une équation qui décrit la variation de la conversion sur la longueur du lit catalytique. Suite à ce bilan, les pressions partielles des composants dans le lit sont exprimées en fonction de la conversion et de la pression totale.

Ensuite, le bilan énergétique est écrit. Ce bilan sert à exprimer la variation de la température en fonction de la position dans le réacteur, et donc, à tenir compte de cette variation axiale dans le modèle de réacteur.

La loi de vitesse utilisée dans cette étude cinétique est la loi développée par Lunde et Kester :

$$r_{CO_2} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \left[P_{CO_2}^a P_{H_2}^{4a} - \frac{P_{CH_4}^a P_{H_2O}^{2a}}{K_{eq}^a} \right] \quad \text{Équation IV.10}$$

Le modèle développé par Lunde et Kester a montré sa validité pour une température entre 200 °C et 360 °C à pression atmosphérique, et pour un ratio H₂/CO₂ compris entre 1,9 et 3,9. Ces conditions couvrent une partie de nos conditions en termes de pression et du ratio H₂/CO₂, ainsi qu'une partie de la plage de température utilisée. Dans notre étude, on a essayé d'élargir la gamme de température et de ratio H₂/CO₂ pour évaluer la validité de ce modèle à plus forte conversion.

La constante d'équilibre K_{eq} est calculée par deux voies différentes : à partir de l'équation de Van't Hoff (Equation IV.11) et à partir de la formule empirique de Lunde et Kester (1973) (Equation IV.14). Elle est aussi comparée à celle calculée par le logiciel ASPEN selon la méthode SRK (Annexe 3) afin de choisir la meilleure loi à utiliser dans la modélisation.

L'équation de Van't Hoff est donnée comme suit :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} \quad \text{Équation IV.11}$$

Et donc

$$K_{eq} = \exp\left(\ln K_{298} + \frac{\Delta_r H^0}{T} \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{298}\right)\right) \quad \text{Équation IV.12}$$

Avec

$$\ln K_{298} = \frac{-\Delta_r G_{298}}{298 \times R} \quad \text{Équation IV.13}$$

La formule empirique de Lunde et Kester (1973) est donnée comme suit :

$$K_{eq}(T) = \exp\left[\left(\frac{1}{1,987}\right)\left(\frac{56000}{T^2} + \frac{34633}{T} - 16,4 \times \ln T + 0,00557 \times T\right) + 33,165\right] \quad \text{Équation IV.14}$$

La Figure IV.16 montre une comparaison de K_{eq} entre les trois équations. Les valeurs de K_{eq} calculées en utilisant la formule empirique de Lunde sont presque les mêmes que celles trouvées avec la méthode SRK. Par contre, les valeurs calculées par la loi de Van't Hoff montrent un décalage par rapport à SRK et Lunde. L'écart entre la simulation et la loi de Van't Hoff peut être dû au fait que la méthode UNIFAC est utilisée en même temps que SRK pour estimer les coefficients d'interaction binaire entre les différents composants du mélange réactionnel. A contrario, la loi de Van't Hoff est une loi très générale qui ne tient pas compte des interactions binaires, ce qui peut expliquer le décalage par rapport à la simulation. Donc, dans la modélisation cinétique, la formule de Lunde est utilisée pour estimer les valeurs de K_{eq} à différentes températures du lit catalytique.

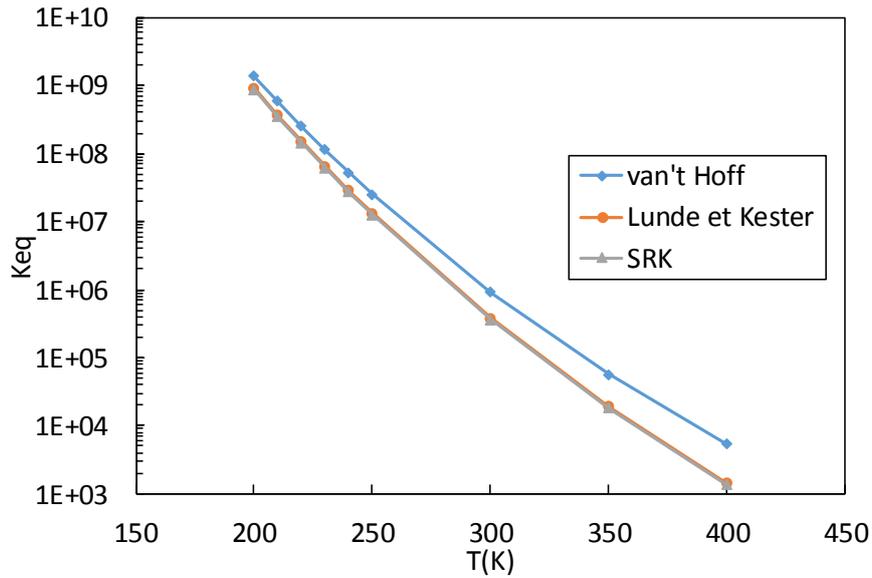
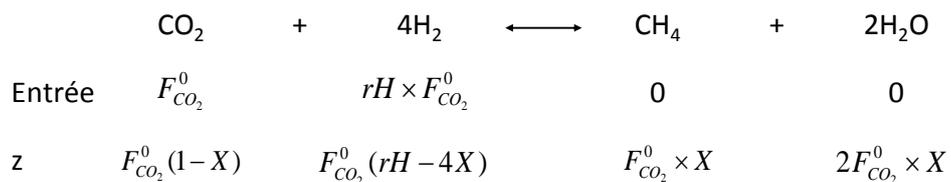


Figure IV.16. Constante d'équilibre de la méthanation du CO₂ calculée par plusieurs méthodes

Bilan matière

Puisque la composition du mélange est variable selon les expériences, deux paramètres sont définis et utilisés dans le bilan matière : rH défini comme le ratio molaire de H₂ sur CO₂, et rN défini comme le ratio molaire de N₂ sur CO₂ en entrée de réacteur. X est la conversion du CO₂ à une position donnée dans le réacteur.



Le bilan matière sur le CO₂ sur une tranche dz s'écrit :

Débit molaire entrant - Débit molaire sortant = Production

$$F_{CO_2,z} - F_{CO_2,z+dz} = -r_{CO_2} \frac{m_{cata}}{L} dz \quad \text{Équation IV.15}$$

Avec L est la longueur du lit catalytique en m, m_{cata} est la masse de catalyseur en g et r_{CO_2} est la vitesse de réaction en mol.g_{cata}⁻¹.h⁻¹ (Equation IV.10).

Pour exprimer la conversion en fonction de la position dans le réacteur, les débits molaires doivent être exprimés en fonction de la conversion du CO₂. La méthanation est une réaction réductrice qui transforme 5 moles de réactifs en 3 moles de produits, le débit molaire le long du réacteur n'est donc pas constant, et fonction de la conversion.

La conversion en z est d'abord exprimée comme suit :

$$X = \frac{F_{CO_2}^0 - F_{CO_2,z}}{F_{CO_2}^0} \quad \text{Équation IV.16}$$

L'équation IV.15 devient :

$$: \quad \frac{dX}{dz} = - \frac{r_{CO_2} \times m_{cata}}{F_{CO_2}^0 \times L} \quad \text{Équation IV.17}$$

Les débits molaires de chaque composant en fonction de la conversion sont :

$$F_{CO_2,z} = F_{CO_2}^0 (1 - X) \quad \text{Équation IV.18}$$

$$F_{H_2} = F_{CO_2}^0 (rH - 4X) \quad \text{Équation IV.19}$$

$$F_{CH_4,z} = F_{CO_2}^0 X \quad \text{Équation IV.20}$$

$$F_{H_2O,z} = 2F_{CO_2}^0 X \quad \text{Équation IV.21}$$

$$F_{N_2,z} = rN F_{CO_2}^0 \quad \text{Équation IV.22}$$

Le débit molaire total $F_{T,z}$ à une position z de lit sera donc :

$$F_{T,z} = F_{N_2,z} + F_{CO_2,z} + F_{H_2,z} + F_{CH_4,z} + F_{H_2O,z} = F_{CO_2,z} (1 + rH + rN - 2X) \quad \text{Équation IV.23}$$

La dernière étape est d'explicitier les pressions partielles en fonction de la conversion selon z :

$$P_{\text{CO}_2,z} = y_{\text{CO}_2,z} \times P_T = \frac{F_{\text{CO}_2,z}}{F_{T,z}} \times P_T = \frac{1-X}{1+rH+rN-2X} P_T \quad \text{Équation IV.24}$$

$$P_{\text{H}_2,z} = \frac{rH-4X}{1+rH+rN-2X} P_T \quad \text{Équation IV.25}$$

$$P_{\text{CH}_4,z} = \frac{X}{1+rH+rN-2X} P_T \quad \text{Équation IV.26}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O},z} = 2 \times \frac{X}{1+rH+rN-2X} P_T \quad \text{Équation IV.27}$$

En introduisant les équations IV.24 à IV.27 dans l'expression de la loi de vitesse (Equation IV.10), elle sera exprimée comme suit :

$$r_{\text{CO}_2} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \left[\left(\frac{1-X}{1+rH+rN-2X} \right)^a \left(\frac{rH-4X}{1+rH+rN-2X} \right)^{4a} - \frac{\left(\frac{X}{1+rH+rN-2X} \right)^a \left(2 \times \frac{X}{1+rH+rN-2X} \right)^{2a}}{K_{eq}^a} \right]$$

L'équation IV.17 à résoudre est donc au final une équation différentielle du premier ordre en X .

Bilan énergétique

Le bilan énergétique global traité dans cette section s'exprime par :

Flux de chaleur entrant- Flux de chaleur sortant + Flux de chaleur généré = évacuation

$$\sum \left(F_i C_{pi} \frac{dT}{dz} \right) + \Delta_r H F_i^0 \frac{dX}{dz} + q s = 0 \quad \text{Équation IV.28}$$

Avec $q s$ un terme de transfert global qui représente la chaleur évacuée par convection et par conduction à travers la paroi de réacteur, et s est la section du tube. q est exprimé comme suit (Trambouze et Euzen 2004):

$$q = \pi d_r \frac{U}{s} (T - T_f) \quad \text{Équation IV.29}$$

L'expression qui décrit la variation de la température tout au long de lit catalytique est donc la suivante :

$$\frac{dT}{dz} = \frac{-\Delta_r H F_{CO_2}^0 \frac{dX}{dz} - \pi d_r U (T - T_f)}{\sum (F_i C_{pi})} \quad \text{Équation IV.30}$$

Avec d_r le diamètre interne de tube, T_f la température du four et T la température dans le réacteur. U est le coefficient de transfert global exprimé par :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{e}{\lambda_{acier}} + \frac{1}{h_e} \quad \text{Équation IV.31}$$

Où h_i et h_e sont les coefficients de transfert de chaleur fluide-parois interne et externe. λ_{acier} est la conductivité thermique de l'acier. Le coefficient de transfert est fonction du nombre de Reynolds, et s'exprime pour un tube selon l'équation suivante (Yagi and Kunii, 1960) :

$$Nu = \frac{hd}{\lambda} = a Pr^b Re^c \quad \text{Équation IV.32}$$

Où λ est la conductivité thermique.

Des valeurs de a, b et c trouvées dans la bibliographie ont été essayées pour calculer le coefficient de transfert catalyseur-paroi du tube (h_i), et n'ont pas permis une estimation de ce coefficient dans les bons ordres de grandeurs. Ceci peut être dû à leur dépendance du lit catalytique utilisé (type de catalyseur et de la dilution). Il a été décidé donc de garder U parmi les paramètres à estimer par le modèle.

Pour récapituler, les équations différentielles décrivant les bilans dans le réacteur sont les suivantes :

$$\frac{dX}{dz} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \left[\frac{(1-X)^a (rH - 4X)^{4a}}{(1+rH+rN-2X)^{5a}} - \frac{2^{2a} X^{3a}}{(1+rH+rN-2X)^{3a} K_{eq}^a} \right] \times \frac{m_{cata}}{F_{CO_2}^0 L}$$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{-\Delta_r H F_{CO_2}^0 \frac{dX}{dz} - \pi d_r U (T - T_f)}{\sum (F_i C_{pi})}$$

Ce modèle est programmé sur Matlab. Une fonction de minimisation de la différence entre la conversion expérimentale en sortie de réacteur et celle modélisée est utilisée. Cinq paramètres devront être estimés : le facteur pré-exponentiel k_0 , l'énergie d'activation E_a , le facteur utilisé comme exposant a , le coefficient de transfert global U .

La fonction objectif à minimiser est définie comme suit :

$$C = \frac{1}{n} \sum (X_{\text{exp}} - X_{\text{model}})^2 \quad \text{Équation IV.33}$$

Avec n est le nombre de points expérimentaux, X_{exp} est la conversion en sortie de réacteur obtenue par expérience, et X_{model} est la conversion obtenue par modélisation.

La variation de la température sur la longueur du réacteur exprimée par l'équation IV.30 est fonction de la conversion. De ce fait, la fonction objectif inclut d'une manière indirecte la température.

IV.4.2.2. Résultats de la modélisation cinétique

Une première identification de 4 paramètres (k_0 , E_a , a , U) est réalisée tenant compte des 30 points expérimentaux obtenus lors de la variation des pressions partielles de réactifs et de la température (5 compositions différentes à 6 températures), avec le catalyseur 25Ni_C450 dont la taille de particules est entre 100 et 300 μm .

Différentes initialisations des paramètres sont utilisées en se basant d'abord sur la bibliographie puis sur les résultats de la modélisation. Les paramètres obtenus lors de l'étude de Lunde et Kester (1973), ainsi que ceux de Falbo et al. (2018) sont utilisés pour une première identification paramétrique [$k_0 = 18,26$ (Lunde), 9,37 (Falbo) $\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{gcata}^{-1}\cdot\text{bar}^{-5n}$; $E_a = 68,1$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Lunde), $a = 0,14$ (Lunde), 0,076 (Falbo)].

En effet, nous nous sommes heurtés à l'existence de plusieurs minima locaux de la fonction objectif, ce qui a compliqué l'estimation d'un groupe de paramètres qui permet une meilleure concordance entre le modèle et l'expérimental, surtout que Matlab n'a pas la capacité de dépasser ces minima locaux. Pour choisir le groupe de paramètres le plus adapté,

nous nous sommes basés d'abord sur la validité de l'énergie d'activation calculée en la comparant avec des valeurs de la littérature.

Après plusieurs initialisations, les paramètres qui ont permis la meilleure concordance des résultats en terme de conversion à la sortie du réacteur R1 sont les suivants :

Paramètre	Valeur	Unité
k_0	$1,45 \cdot 10^3$	$\text{mol.g}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{bar}^{-5a}$
E_a	73,2	kJ.mol^{-1}
a	0,35	
U	68,7	$\text{W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$
Objectif	0,0062	

Tableau IV.6. Paramètres estimés lors de la modélisation du réacteur R1

La Figure IV.17 montre une comparaison de la conversion obtenue par modélisation avec celle expérimentale obtenue lors des essais catalytiques dans le réacteur R1 avec 0,05 g de catalyseur 25Ni_C450 de taille 100 - 300 μm .

Les incertitudes sur ces paramètres ont été évaluées en variant chaque paramètre autour de valeur estimée dans le tableau IV.6. La variation de k_0 de $\pm 5\%$ a entraîné une variation de la fonction objectif de 8 %. Cette fonction a changé de 10 % lors de la variation de E_a de $\pm 0,5\%$, et a de $\pm 3\%$.

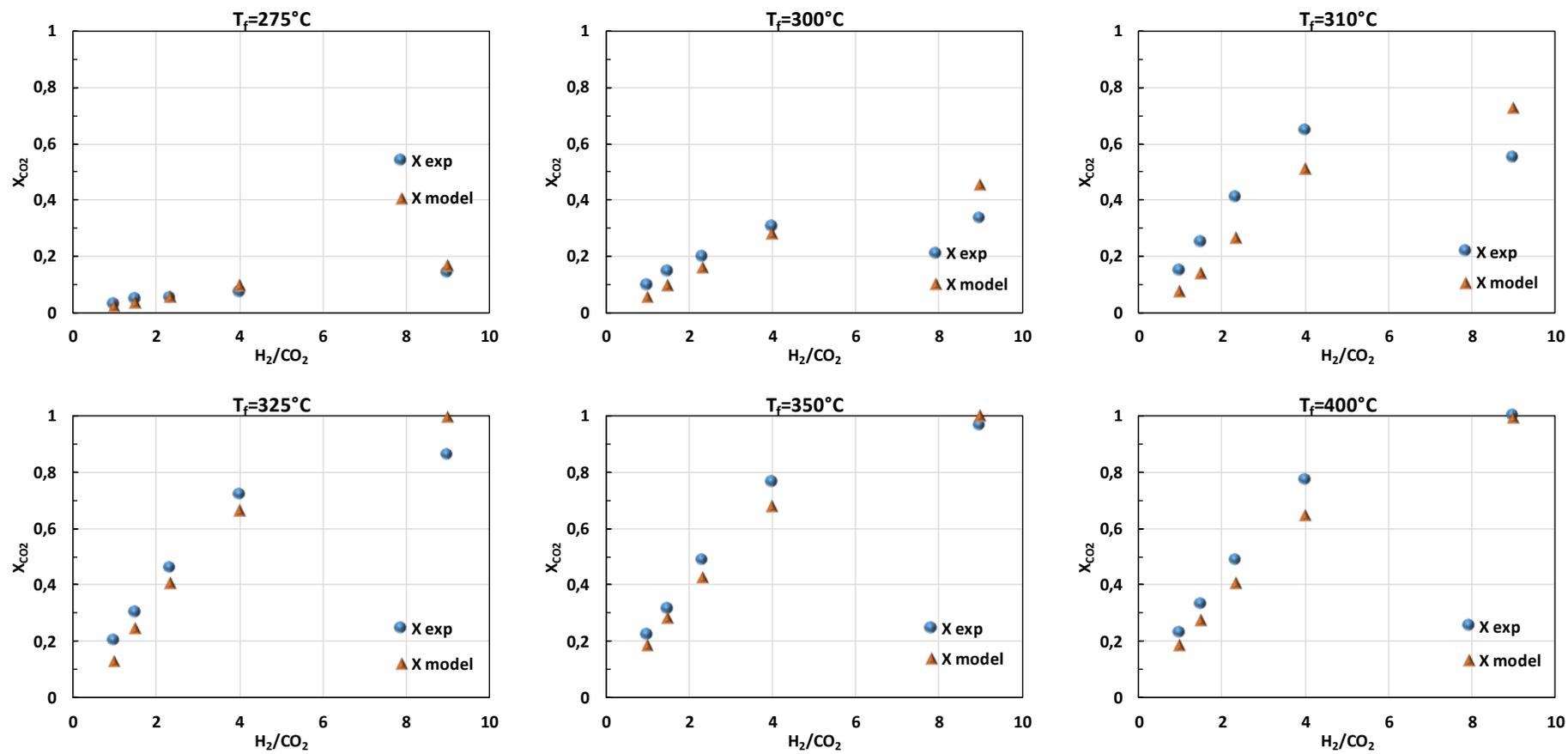


Figure IV.17. Evolution de la conversion obtenue par modélisation et par expérience en fonction de ratio H_2/CO_2 à différentes températures du four

Les résultats montrés sur la Figure IV.17 indiquent une bonne prédiction par le modèle utilisé des conversions du CO_2 pour le catalyseur à base de nickel dans les conditions opératoires évaluées. La Figure IV.18 montre une autre méthode de présentation des résultats de la modélisation en utilisant des courbes de parité. Ces courbes permettent une présentation de la conversion modélisée en fonction des valeurs expérimentales, et une visualisation de la déviation du modèle à l'expérience. Presque tous les points sont estimés avec une erreur inférieure à 20 %.

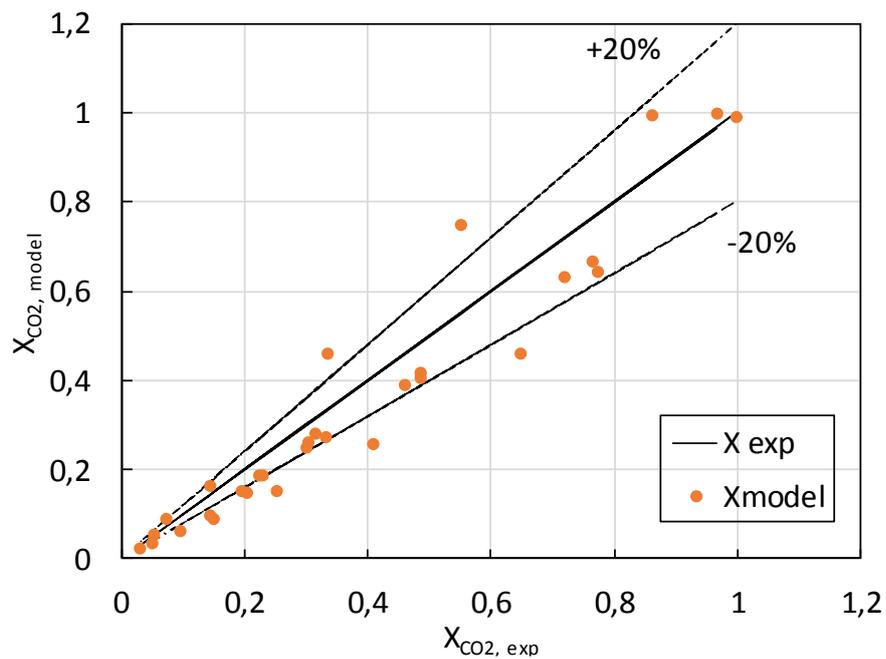


Figure IV.18. Conversion du CO_2 modélisée en fonction des mesures expérimentales

Puisqu'une seule valeur de température est mesurée au centre du lit catalytique du réacteur R1, cette valeur est comparée avec la température au centre du lit obtenue par le modèle. La Figure IV.19 présente la température au centre du lit obtenue par modélisation (T_{mh} model) en fonction de la température mesurée. Les températures au centre du lit sont bien représentées lorsque leurs valeurs sont inférieures à 400 °C . Les valeurs supérieures sont surestimées avec une erreur entre 10 et 20 %. Cette surestimation de la température entraîne un écart dans la conversion.

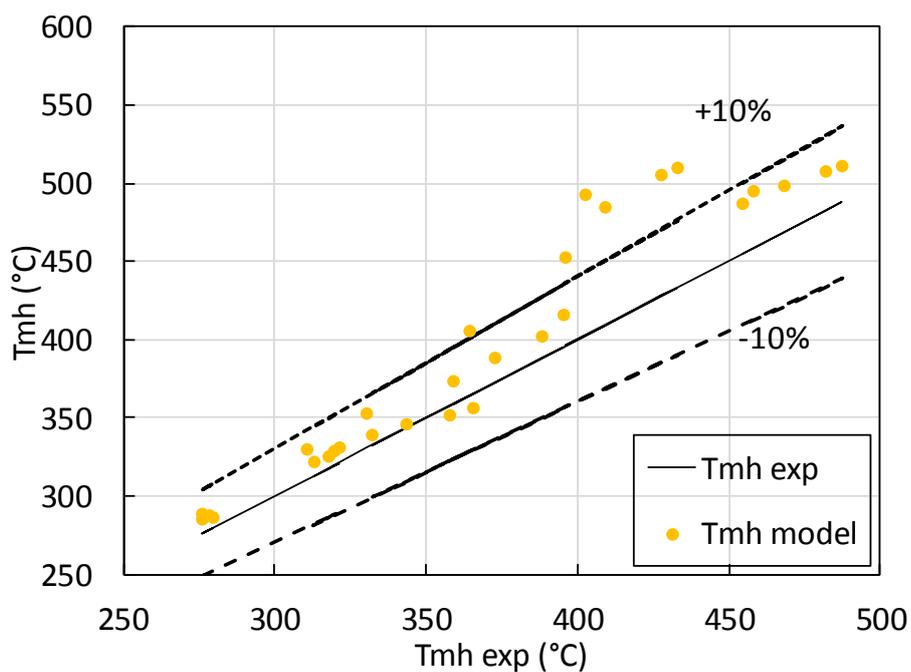


Figure IV.19. Température au centre du lit obtenue par le modèle en fonction de la température expérimentale

Les profils des températures obtenus par modélisation sont détaillés sur la Figure IV.20. Chaque graphe correspond à une température du four, et pour chaque température du four, 5 profils de températures ont été calculés (pour 5 compositions), chaque profil correspond à une composition du mélange initial. Les points verts correspondent aux températures mesurées au centre du lit lors des essais catalytiques.

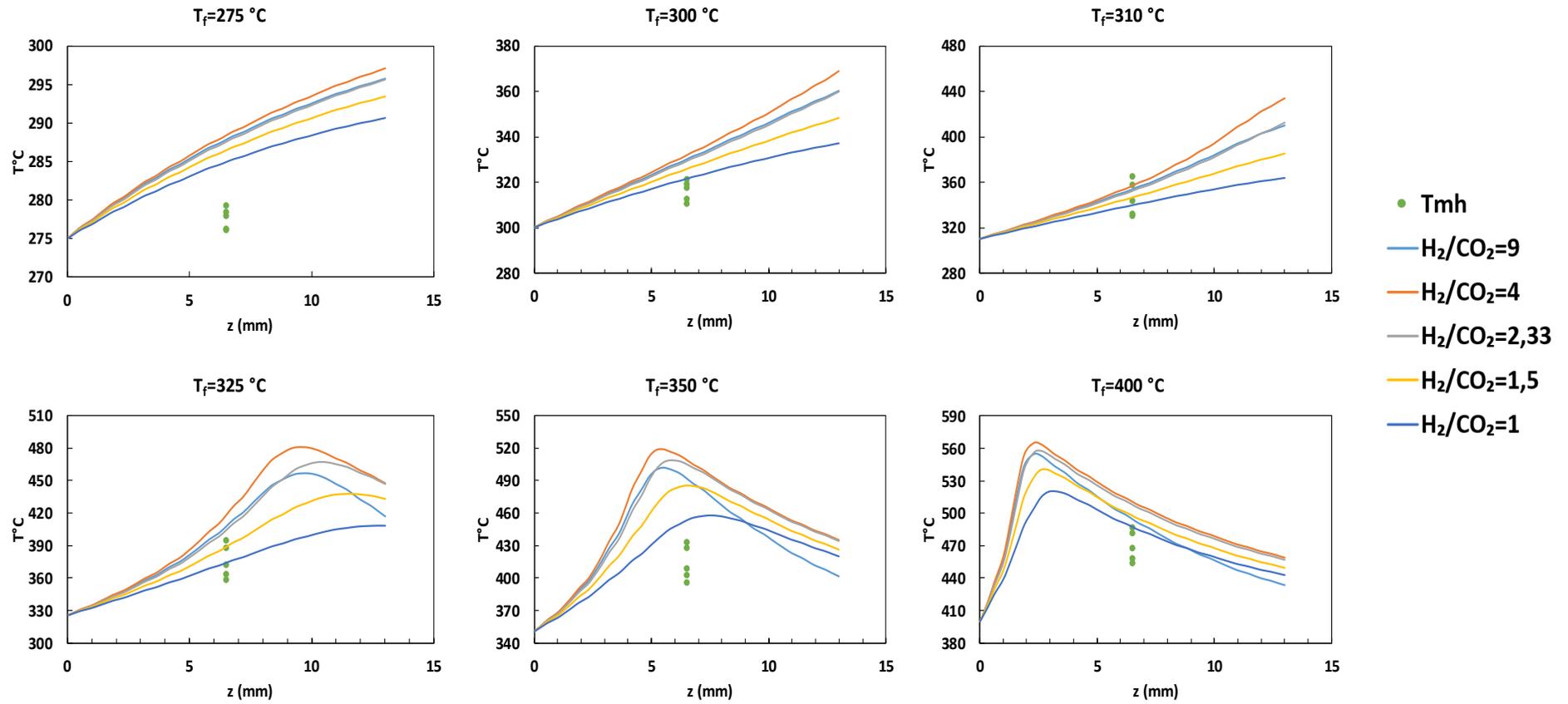


Figure IV.20. Profils de température modélisés pour les différents ratio H_2/CO_2 et à plusieurs températures du four

La Figure IV.20 montre que l'augmentation de température du lit est à la fois plus forte et plus proche de l'entrée lorsque la température du four augmente, ainsi qu'avec l'augmentation du ratio H_2/CO_2 entre 1 et 4. Pour un ratio de 9, les profils de température sont plus bas que ceux obtenus avec le ratio de 4 quelle que soit la température du four. A partir d'une température du four de 325 °C, un pic de température commence à apparaître : c'est ce qu'on appelle la zone de sensibilité. Cette zone de sensibilité est décalée vers l'entrée du réacteur au fur et à mesure que la température du four et le ratio H_2/CO_2 augmentent.

Le léger écart entre les points mesurés au centre du lit et les courbes modélisées peut être dû aux incertitudes sur la mesure de la température au centre du lit, surtout que dans le réacteur R1 un thermocouple de diamètre 1,5 mm est inséré dans le lit (de 4 mm de diamètre et 13 mm de longueur), et peut donc participer au transfert de chaleur en jouant le rôle d'ailette, ce qui est confirmé par Try (2018) qui a trouvé un écart de 100 °C entre la température mesurée par un thermocouple de 1 mm de diamètre et un autre de 0,5 mm de diamètre, insérés latéralement dans un réacteur à lit fixe.

Le réacteur R3 est utilisé pour valider la prédiction des conversions et des profils de températures par le modèle car il permet de rajouter plus de contraintes en termes de température mesurée en plusieurs positions du lit catalytique. Ce réacteur permet d'effectuer un test catalytique tout en enregistrant un profil de température sur la longueur du lit. Les profils de températures mesurés sont ensuite comparés aux profils modélisés dans le but de confirmer la validité du modèle et des paramètres estimés. Le même catalyseur (25Ni_C450) avec la même taille de particule (100-300nm) est utilisé. Une masse de catalyseur de 1 g dilué dans 1 g d'alumine est introduite dans le réacteur, un débit total de 200 mL.min⁻¹ et une composition molaire $CO_2 : H_2 : N_2 = 1/4/5$ sont utilisés.

Les profils de température obtenus lors de l'essai catalytique dans R3 sont présentés sur la Figure IV.21. Cette figure montre qu'à 200 °C, la température dans le lit est homogène. A plus haute température du four, l'exothermicité de la réaction se traduit par une augmentation de la température dans le lit de catalyseur. On remarque qu'au-dessus de 300°C dans le four, les deux thermocouples situés avant le lit catalytique mesurent une température plus élevée à l'entrée. Et puisque les thermocouples sont insérés de 4 mm dans le réacteur, leur zone sensible est située à l'intérieur du réacteur. On suppose donc que l'échauffement

déecté par ces thermocouples est dû principalement à la conduction de la chaleur à travers le lit de la laine de quartz situé en amont du lit de catalyseur.

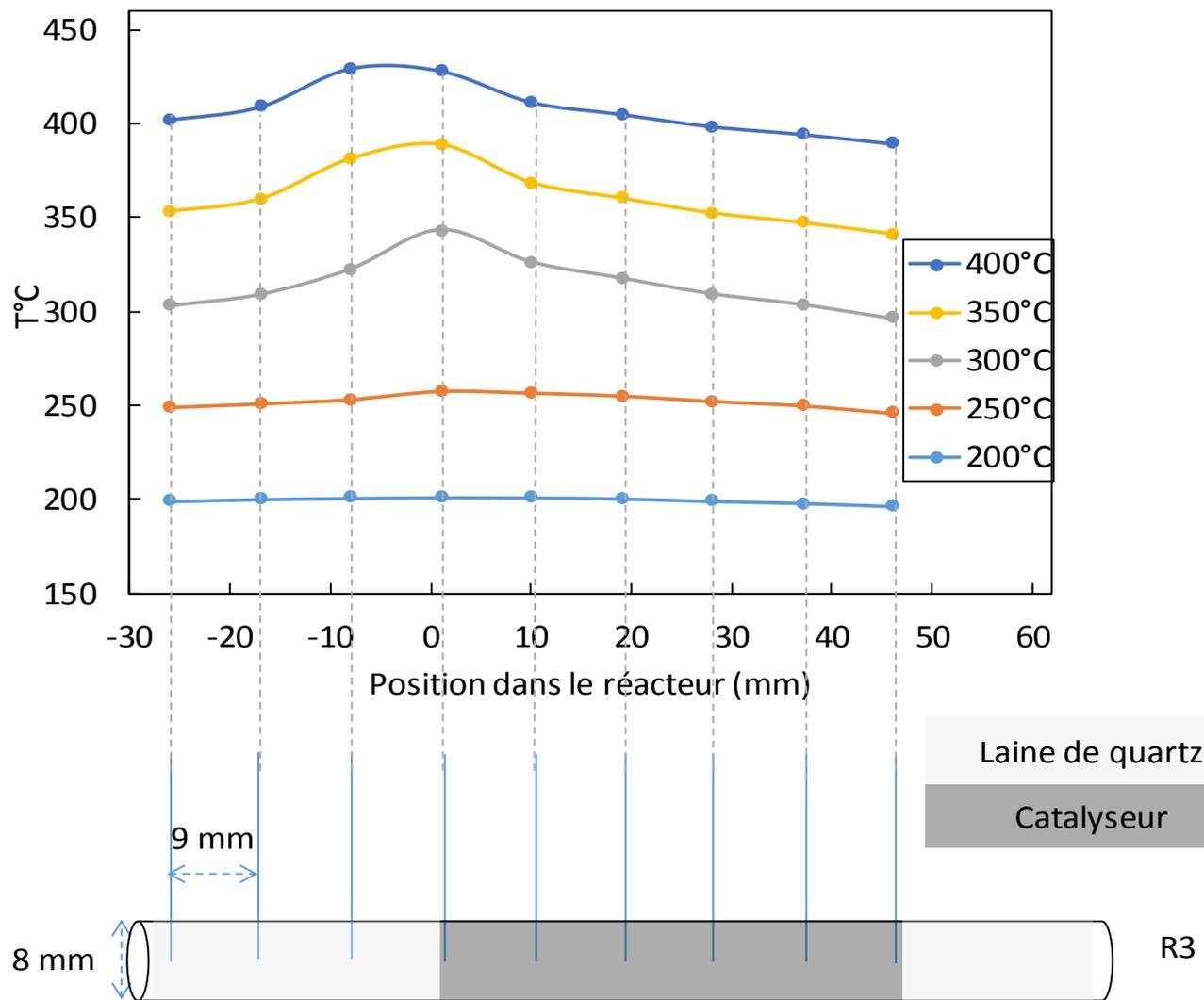


Figure IV.21. Profils de température obtenus lors de l'essai catalytique dans le réacteur R3, $GHSV = 12000 \text{ mL} \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$, $m_{cata} = 1 \text{ g} + m_{Al_2O_3} = 1 \text{ g}$, Débit total = $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$

En utilisant les paramètres trouvés dans la première partie pour simuler les points expérimentaux obtenus dans le réacteur R3, le modèle ne prédit pas très correctement les conversions expérimentales du CO₂ à la sortie du réacteur. En particulier, le modèle surestime la conversion du CO₂ en dessous de 300°C. La Figure IV.22 montre les résultats de la prédiction des conversions et des profils de températures dans le réacteur R3 en utilisant les paramètres du Tableau IV.6.

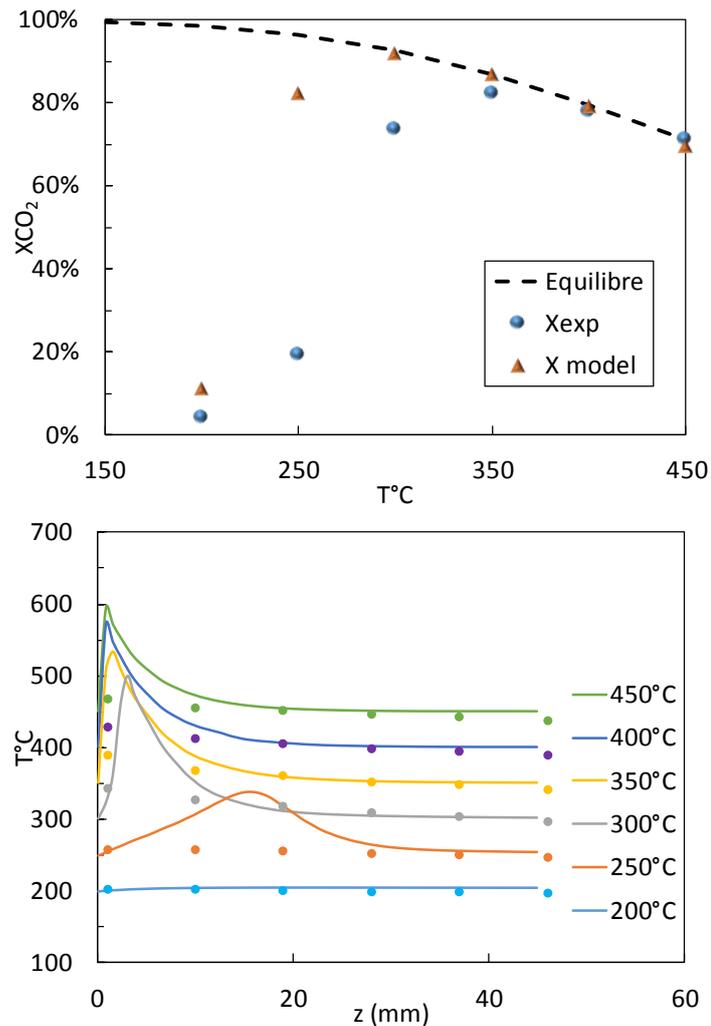


Figure IV.22. Conversion du CO₂ et profils de température modélisés du réacteur R3 en utilisant les paramètres de Tableau IV.6

Cette surestimation de la conversion provient d'une surestimation de la température à l'entrée du lit catalytique. Cette surestimation de la température provient du fait que la chaleur dégagée par la réaction à l'entrée du lit (dans les premiers millimètres du lit) est évacuée en totalité dans le lit catalytique. Cependant, les thermocouples situés en amont du lit montrent que la température de la laine du quartz monte à des valeurs égales à celles

mesurées à l'entrée du lit catalytique (Figure IV.21). Une partie de la chaleur dégagée par la réaction est donc évacuée vers le lit de la laine de quartz situé avant le lit de catalyseur. La température à $z = 0$ n'est donc pas égale à la température du four comme supposé dans le modèle. Ceci est bien confirmé sur les profils de la Figure IV.21.

Pour réussir à simuler correctement ce phénomène, il faut ajouter un terme décrivant l'évacuation de chaleur dans le sens opposé du débit, par conduction axiale à travers le tube métallique et le lit de laine de quartz situé en amont du lit catalytique. La condition limite pour le tube métallique en $z = 0$ ne serait plus une condition de température = $T_{entrée}$, mais deviendrait une condition de flux. Ceci permet de résoudre le problème de la surestimation de température dans la zone de sensibilité du lit catalytique, et donc une meilleure prédiction de la conversion.

IV.5. Conclusion

Dans ce chapitre, les catalyseurs à base de Ni et Ni-Co ont été testés sur la réaction de méthanation du CO_2 à pression atmosphérique. Les résultats expérimentaux ont montré une amélioration de l'activité des catalyseurs en diminuant la température de calcination de 600 à 450 °C. Les catalyseurs calcinés à 450 °C se sont montrés très actifs pour la conversion du CO_2 même à basse température (300-350 °C). L'étude de l'effet de la teneur en nickel a montré une amélioration des performances (activité et sélectivité) des catalyseurs dû à la modification de la réductibilité et de la dispersion du métal en fonction de sa teneur. Une teneur en nickel de 20 % est identifiée comme teneur optimale pour la méthanation du CO_2 . Ce choix du 20Ni_C450 est aussi justifié par une réductibilité et une quantité de nickel bien dispersée plus élevées que les autres catalyseurs au nickel. La sélectivité en méthane est de 100 % parce que le lit catalytique est suffisamment long pour permettre la méthanation de CO à la sortie du réacteur. L'étude expérimentale a montré que malgré l'utilisation d'une très faible quantité de catalyseur dilué dans l'alumine, l'exothermicité de la réaction persiste et est un facteur important à prendre en compte lors de la modélisation cinétique.

L'addition du Co comme second métal a induit un effet positif sur les catalyseurs à faible teneur en nickel (moins de 10 % Ni), en termes de performance et de stabilité. L'effet opposé

du cobalt sur la réductibilité et la dispersion du métal prouvé dans le Chapitre II a été visible lors des essais catalytiques par une amélioration de l'activité du catalyseur 10Ni10Co, qui a conservé une dispersion égale à celle du catalyseur 10Ni_C450, mais une réductibilité améliorée. Les autres catalyseurs dont la dispersion a été affectée négativement par l'ajout du cobalt ont montré des activités similaires au catalyseur à base de nickel seul. Nous supposons donc que l'addition du cobalt induit une amélioration de l'activité du catalyseur au nickel lorsque la teneur de ce dernier est faible.

Le test de stabilité effectué sur les catalyseurs les plus pertinents à une température de 350 °C et sur 200 h de réaction, a montré une stabilité remarquable par rapport aux autres catalyseurs de la littérature. Les trois catalyseurs 20Ni_C450, 10 Ni_C450 et 10Ni10Co ont montré une conversion du CO₂ et une sélectivité en méthane très stable pendant tout le temps de réaction.

Une comparaison de l'activité catalytique des extrudés avec celle de la poudre montre l'efficacité des extrudés préparés dans cette thèse et la possibilité de les utiliser dans un procédé industriel. Un facteur d'efficacité de 0,79 est estimé en passant de la poudre aux extrudés et en conservant le débit par masse de catalyseur constant.

Un modèle cinétique basé sur le modèle de Lunde et Kester (1973) a été couplé à un modèle de réacteur pour tenir compte des phénomènes thermique dans le réacteur. Le modèle a permis une bonne prédiction de la conversion dans le réacteur R1 pour des températures entre 200 et 450 °C et ratio H₂/CO₂ entre 1 et 9. L'application de ce modèle pour prédire les conversions dans le réacteur R3 a montré une surestimation de la température dans la zone de sensibilité par le modèle, ce qui a conduit à des conversions prédites plus élevées que celles expérimentales. La présence de plusieurs thermocouples dans ce réacteur a permis de localiser la problématique qui se manifeste par une perte thermique à travers le tube métallique et dans le lit de laine de quartz situé en amont du lit catalytique, et qui n'est pas pris en compte dans le modèle du réacteur. Ceci implique une surestimation de la température et donc, des conversions plus élevées que celles réelles sont prédites par le modèle.

Chap. V Hydrogénation du CO₂ sous plasma
micro-ondes

La technologie plasma est parmi les nouvelles techniques ayant un fort potentiel dans le domaine de conversion du CO₂. La majorité des études effectuées en utilisant le plasma sont faites sur des gaz purs dans le but de dissocier la molécule du gaz en des produits plus précieux. La dissociation du CO₂ en CO et O en utilisant le plasma a fait l'objet de plusieurs études durant les dernières décennies. Il est prouvé que le plasma seul assure une dissociation efficace du CO₂ principalement en monoxyde de carbone (Aerts et al., 2015; Ashford and Tu, 2017; Bogaerts et al., 2015; Bongers et al., 2015; Qin et al., 2018; Tsuji et al., 2001). C'est pourquoi l'utilisation d'un catalyseur associé au plasma paraît intéressant à explorer pour convertir le CO₂ en produits à hautes-valeurs ajoutées.

Le couplage plasma-catalyseur pour l'hydrogénation du CO₂ constitue un sujet de recherche très récent. Il a pour but d'augmenter l'efficacité des procédés en réduisant la température de réaction tout en conservant une haute conversion du CO₂ et un bon rendement en produits.

Les types de plasmas les plus utilisés pour la conversion du CO₂ sont les plasmas DBD, luminescents et micro-ondes (Chapitre I – 1.6.2). A notre connaissance, le couplage plasma micro-ondes (PM)-catalyseur est un concept relativement nouveau qui a montré des résultats intéressants sur la réaction du reformage du méthane et la combustion des composés organique volatiles (Chun et al., 2017; Czylikowski et al., 2016; Snoeckx and Bogaerts, 2017). L'hydrogénation du CO₂ sous PM se trouve très peu traitée dans la bibliographie.

Les essais d'hydrogénation du CO₂ sous plasma rapportés dans la littérature montrent que le plasma seul sans catalyseur n'est pas capable de produire du CH₄ en quantité considérable. Parallèlement, les procédés classiques de méthanation ne permettent une conversion du CO₂ et une production du méthane qu'à haute température (> 250 °C). D'où l'intérêt du couplage du plasma avec le catalyseur, dans le but de réduire la température à laquelle la réduction du CO₂ peut avoir lieu. Il s'agit de dépasser la barrière d'activation du CO₂ dans le plasma puis de convertir les molécules activées par voie catalytique.

La recherche d'un catalyseur efficace pour un procédé hybride plasma-catalytique de méthanation du CO₂ peut être considérée comme un sujet tout à fait nouveau puisque les premiers travaux sur ce sujet datent de la fin des années 1990. La plupart des études ont été menées au cours de 5 dernières années. Le type de plasma le plus utilisé pour l'hydrogénation

du CO₂ est le DBD (Snoeckx and Bogaerts, 2017). Des rendements en méthane compris entre 2 et 70 % ont été obtenus. Un catalyseur à base de nickel supporté sur TiO₂ a été testé sous plasma micro-ondes. Les résultats ont montré une haute production du CO sans avoir obtenu du méthane (Chen et al., 2017). Il reste encore beaucoup d'efforts et d'études à faire pour comprendre les effets synergétiques de la catalyse plasmatique.

Ce chapitre porte sur l'hydrogénation du CO₂ sous PM. La synergie entre le plasma et les catalyseurs à base de Ni supporté sur alumine est étudiée. Tout d'abord, la réaction est réalisée sans catalyseur et l'effet du rapport CO₂/H₂, du débit total et de la puissance incidente sont évalués. Ensuite, le plasma est couplé avec le catalyseur au Ni. Plusieurs configurations sont étudiées en modifiant la position du lit catalytique.

V.1. Micro-ondes, plasma et procédés chimiques : un couplage pluridisciplinaire

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés à la génération du plasma par voie micro-ondes et à l'appliquer sur l'hydrogénation du CO₂. La synergie plasma-catalyseur au nickel constitue encore un sujet intéressant à étudier et à comprendre. Vu la diversité des domaines traités lors de ce travail, comprenant les micro-ondes, la physique du plasma et les procédés chimiques, il est nécessaire d'aborder une étude pluridisciplinaire décrivant la théorie des micro-ondes et leur propagation, les aspects de physique du plasma micro-ondes, les interactions qui peuvent avoir lieu dans le plasma et comment cela peut servir un procédé chimique. La Figure V.1. résume les paramètres qui sont en rapport avec chaque domaine ainsi que les interactions entre ces paramètres.

V.1.1 Micro-ondes

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques composées d'un champ électrique E (V/m) et d'un champ magnétique H (A/m) perpendiculaire l'un à l'autre. La propagation des micro-ondes peut être libre ou guidée. Dans notre étude, c'est la propagation guidée qui nous intéresse.

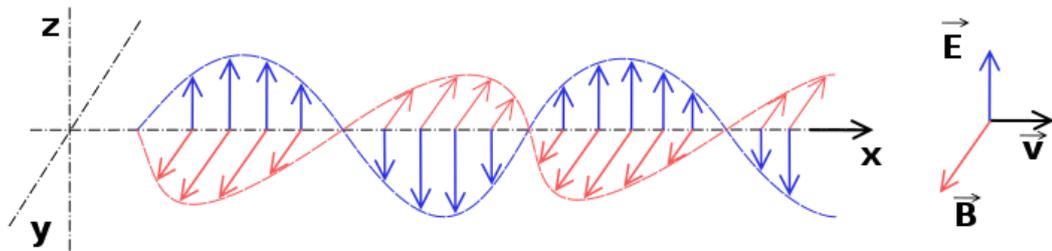


Figure V.2. Propagation d'une micro-onde

Un guide d'ondes permet d'amener les micro-ondes de la source (le magnétron) à la zone de génération du plasma avec un minimum de pertes et de dispersions. Les parois du guide sont métalliques et conductrices dans le but de permettre les réflexions et limiter les pertes par effet Joule. L'onde va donc subir plusieurs réflexions avant d'arriver à la zone de décharge. Les multiples réflexions d'onde sur les parois internes ont pour résultante une certaine distribution des champs électrique et magnétique. Contrairement à la propagation en espace libre, en propagation guidée un seul champ se trouve dans la section droite du guide ($H_x = 0$ ou bien $E_x = 0$). Dans ce cas, deux modes de propagation sont possibles : le mode transverse électrique TE et le mode transverse magnétique TM. Le mode de propagation ayant lieu dans un guide WR340 rempli d'air est le TE.

La propagation des micro-ondes ne peut pas s'effectuer dans des plasmas de densité égale à la densité critique définie par $\omega^2 = \omega_{pe}^2$ où ω est la pulsation du champ électrique micro-onde et ω_{pe} la pulsation plasma électronique qui caractérise la fréquence de résonance propre d'une population électronique.

A ce stade, il est important de définir la permittivité diélectrique et la conductivité d'un plasma vu que ce sont les paramètres qui définissent la propagation des micro-ondes dans ce milieu. La permittivité diélectrique ϵ est une grandeur complexe interagissant et affectant la

propagation du champ électrique. La permittivité diélectrique (ε) d'un plasma est définie comme suit (Fridman, 2008) :

$$\varepsilon = \varepsilon_{\omega} - i \frac{\sigma_{\omega}}{\varepsilon_0 \omega} \quad \text{Équation V.1}$$

Avec ε_{ω} est la constante diélectrique du plasma qui est fonction de la pulsation plasma électronique (ω_{pe}) et de la fréquence de collision électron-neutre (ν_{en}). La conductivité du plasma (σ_{ω}) est fonction de la fréquence de collision électron-neutre (ν_{en}). Elle détermine l'atténuation de l'onde électromagnétique dans le plasma.

V.1.2 Plasma généré par voies micro-ondes

La génération du plasma par interaction du champ électromagnétique avec les gaz tels que l'argon ou l'hélium a été introduite au milieu du 20^{ème} siècle comme méthode très prometteuse pour l'excitation atomique.

En général, l'énergie est transmise au plasma par l'intermédiaire du champ électrique des micro-ondes, qui accélère les électrons jusqu'à ce qu'ils aient suffisamment d'énergie pour provoquer une ionisation. Un électron ne peut gagner de l'énergie du champ que si son mouvement oscillatoire ordonné est modifié par collision avec un atome gazeux. L'application d'un champ électrique dans une cavité permet aux électrons à la fois de gagner de l'énergie du champ et de recevoir de l'énergie par collisions. Cependant, l'électron peut dissiper son énergie par collisions élastiques et inélastiques avec des espèces neutre et ioniques, provoquant des excitations et des ionisations.

Dans notre étude, la cavité utilisée permet une génération du plasma de type onde de surface (Figure V.3). Ce qui caractérise ce type de plasma est que le plasma créé devient le milieu de propagation des ondes de surface. Cette cavité permet la génération des colonnes du plasma ayant des longueurs jusqu'à 1 m, en fonction de la puissance, de la pression et de la nature du gaz (Figure V.4)

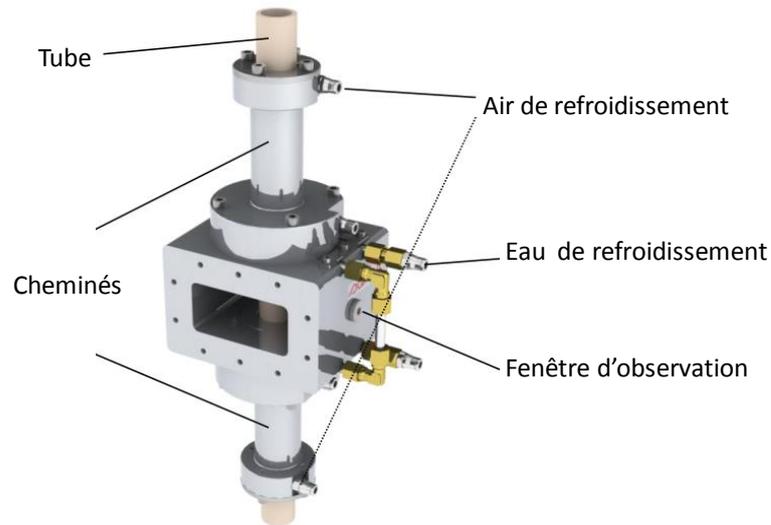


Figure V.3. Image de la source du plasma utilisée (Source : Sairem)

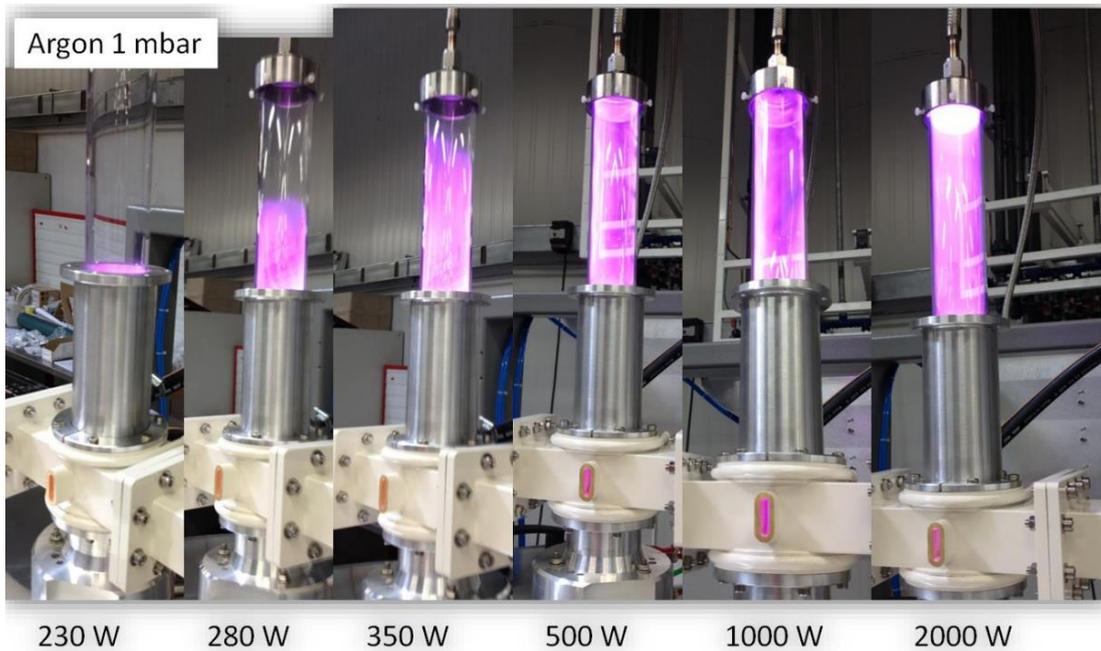


Figure V.4. Exemple de différentes tailles de la colonne du plasma (Source : Sairem)

L'onde permettant la formation du plasma micro-ondes est appelée onde de surface car le maximum d'intensité de cette onde est localisé à l'interface entre le plasma et la paroi interne du tube de décharge. L'onde est absorbée par chauffage collisionnel (collision inélastique) des électrons du plasma près de la surface. Les électrons chauffés diffusent ensuite de la surface dans le plasma. Dans le cas d'une structure à symétrie cylindrique, les

champs électrique et magnétique décroissent exponentiellement dans le réacteur de quartz qui enveloppe le plasma.

La densité électronique de coupure (n_{ec}) est définie comme la densité électronique pour laquelle la fréquence plasma électronique est égal à la fréquence d'excitation. La propagation des ondes électromagnétiques dans le plasma est influée par la densité électronique. Si cette densité est inférieure à la densité de coupure ($n_e < n_{ec}$), les modes de propagation sont faiblement perturbés par l'existence du plasma. Par contre, si $n_e > n_{ec}$, des nouveaux modes peuvent être supportés par le plasma. La puissance transmise de l'onde au plasma dépend du mode considéré (Debord 2013).

V.1.2.1. Méthodes de diagnostic du plasma

Il est fondamental de caractériser le plasma généré et de connaître les paramètres qui définissent ses propriétés tels que la nature des espèces formées, leur densité et température. Parmi ces propriétés, la densité électronique définit la conductivité du plasma, ainsi que la fréquence de collision. Savoir la nature des espèces permet de définir si les espèces qui arrivent à la surface du catalyseur permettent de conduire la réaction vers le produit désirable ou pas. De plus, dans le cas de déséquilibre thermique dans un plasma micro-ondes, l'estimation de la température rotationnelle permet une approximation de la température du gaz.

- Les **sondes électrostatiques** permettent de calculer la densité électronique et la température électronique. Il s'agit d'un conducteur de petite dimension plongé dans le plasma, et polarisé pour pouvoir recueillir un courant, qui dépend de la densité et de la température des espèces chargées (Pointu et al., 1997).
- La **spectroscopie d'émission optique** permet de déterminer la nature des espèces (ions, molécules, radicaux) dans leur état excité, par observations des transitions optiques. La densité des espèces peut être déterminée par **actinométrie**. Lorsqu'une espèce excitée passe à un état désexcité, il émet un photon, qui est responsable de la luminosité du plasma. Ce rayonnement est constitué de raies d'émission caractéristiques de l'atome ou de la molécule. Les

raies d'émission des atomes peuvent être trouvés dans la base de donnée du National Institute of Standards and Technologies (NIST). Pour les molécules, on observe des bandes dues aux transitions vibrationnelles et rotationnelles des molécules entre ses états excités (Latrasse, 2007). De plus, la spectroscopie d'émissions et d'absorption permet de déterminer la température des espèces (température du gaz, température vibrationnelle, rotationnelle).

V.1.2.2. *Plasma en phase gazeuse (CO₂, N₂, H₂, Ar)*

Dans notre étude, 4 gaz différents sont utilisés comme réactifs dans le plasma : CO₂, H₂, N₂ et Ar. Nous nous intéressons donc aux propriétés du plasma obtenu avec ces gaz.

De la Fuente et al. (2018) ont étudié la composition d'un plasma CO₂-H₂ par spectroscopie d'émission optique. H et O sont les espèces dominantes dans le plasma, avec des traces d'OH. Ils se sont basés sur les radicaux OH pour estimer la température rotationnelle, qui peut être référée à la température du gaz. Une valeur de 2700 K a été estimée pour un plasma allumé à 25 mbar avec une puissance de 150 W et un ratio H₂/CO₂ égal à 4. La température électronique a été encore estimée à 1,3 eV (\approx 15000 K) pour un ratio H₂/CO₂ = 3.

La molécule de CO₂ est capable de stocker l'énergie par vibration, dû à la grande différence entre le taux d'excitation vibrationnelle et le taux de relaxation vibrationnelle. L'énergie vibratoire stockée peut être utilisée efficacement pour stimuler des réactions endothermiques telles que la dissociation du CO₂, ce qui entraîne des vitesses de réaction et des efficacités énergétiques élevées.

La dissociation du N₂ est trouvée moindre par rapport à celle du CO₂ à cause de la différence d'énergie de dissociation des deux molécules (9,8 eV pour N₂ et 5,5 eV pour CO₂). Le N₂⁺ est l'intermédiaire lors de la dissociation de l'azote dans un plasma micro-onde (Chave et al., 1991).

L'argon se comporte comme une source d'électrons énergétiques qui favorisent la dissociation du CO₂ (Spencer, 2012).

Chen et al. (2017) ont rapporté une diminution de la température électronique lors de l'ajout d'H₂ dans le flux du CO₂. Ceci induit un affaiblissement de l'excitation vibrationnelle de

la molécule de CO₂, et une diminution de la conversion est obtenue. Par contre, De la Fuente et al. (2016) ont attribué un caractère catalytique à l'hydrogène lors de la dissociation du CO₂. Ils ont trouvé une augmentation de la densité électronique, de la température et de la conversion du CO₂ après addition de l'hydrogène. Il apparaît que le rôle de l'hydrogène n'est pas encore bien identifié dans la bibliographie, plus de recherches sur ce sujet sont nécessaires afin de mieux comprendre le rôle d'H₂ dans le procédé de conversion du CO₂ sous plasma micro-ondes.

V.1.2.3. Interaction plasma catalyseur

L'étude de l'interaction plasma catalyseur comprend trois configurations différentes : dans la première, le catalyseur est placé hors de la zone du plasma, appelé post-plasma. La deuxième comprend un lit catalytique placé dans le plasma, mais hors de la cavité. Dans la troisième configuration, il s'agit de placer le lit de catalyseur dans la cavité, et donc il sera à la fois dans le plasma et sur le chemin des micro-ondes.

Dans le cas d'un lit placé en post-plasma, le rôle principal du plasma est de modifier la composition du gaz arrivant à la surface du catalyseur (Chen et al., 2008). La zone la plus chaude dans cette configuration est la zone de décharge (plasma) vu que le plasma est concentré dans la cavité. Un gradient de température peut exister dans le réacteur à cause de transferts thermiques à travers le tube et les cheminées.

Dans la deuxième configuration, où le lit catalytique est dans la zone de décharge (en contact avec le plasma, hors de la cavité), un double effet coexiste : le catalyseur influe sur les caractéristiques du plasma, et le plasma influe sur le comportement du catalyseur. La présence de particules de catalyseur dans le réacteur augmenterait le champ électrique, en particulier autour des points des contacts entre les particules. Une augmentation du champ électrique implique des électrons plus énergétiques et donc plus de collisions qui seront responsables de la dissociation des molécules. (Chen et al., 2008). Cet aspect peut avoir un double effet sur le procédé. Il est favorable pour la dissociation du CO₂, mais en même temps, il peut contribuer à la dissociation des hydrocarbures qui peuvent être formés à la surface du catalyseur. De plus, cette configuration permet un gradient de température plus uniforme que

le premier parce que le plasma est propagé dans le réacteur. De plus, la présence du catalyseur peut entraîner des micro-décharges dans les pores ou des décharges superficielles (effet Maxwell Wagner).

Le plasma peut également affecter le catalyseur de plusieurs façons. Le plasma peut faciliter les réactions catalytiques de surface en enrichissant le flux de gaz avec des espèces activées ou dissociées, ce qui est très différent de la catalyse thermique où les molécules de gaz sont principalement à l'état de base (neutre) lorsqu'elles atteignent la surface du catalyseur. L'exposition d'un catalyseur à une décharge de plasma a été démontrée dans de nombreux cas pour modifier la surface du catalyseur. Cela peut se faire par la réduction du métal actif et/ou l'amélioration de sa dispersion (Chen, 2017).

Dans la troisième configuration, le lit est placé sur le chemin des micro-ondes et il peut être donc chauffé par les ondes en même temps qu'il soit dans le plasma. Cette configuration nécessite un contrôle de la puissance et des connaissances des propriétés diélectriques du catalyseur afin d'éviter de fritter le métal ou même de dégrader le catalyseur à cause du chauffage excessif.

Le changement de la position du lit catalytique par rapport à la cavité constitue un moyen de variation de la température du lit. Nous supposons donc qu'une position dont les conditions seront favorables pour la méthanation du CO₂ est à trouver.

V.2. Expériences d'hydrogénation du CO₂ sous plasma micro-ondes

V.2.1 Montage expérimental

L'installation utilisée pour les essais d'hydrogénation du CO₂ sous plasma est présentée sur la Figure V.5.

Cette installation est composée de deux parties : la première partie est responsable de la génération du plasma, la deuxième est celle qui comprend l'alimentation en gaz, le réacteur et la sortie des gaz jusqu'à leur analyse.

La partie responsable de la génération du plasma comprend principalement un générateur de micro-ondes (magnétron, Sairem) ayant une puissance maximale de 3000 W et fonctionnant à une fréquence de 2,45 GHz. Il comprend un isolateur avec un détecteur à cristal pour protéger le magnétron de la puissance réfléchie. Un adaptateur d'impédance à 3 tiges plongeantes et un court-circuit coulissant sont utilisés pour minimiser la puissance réfléchie et assurer une efficacité élevée d'alimentation en énergie de la zone du plasma. Ils permettent d'optimiser le transfert d'énergie de la source micro-ondes à la décharge (colonne du plasma). Un générateur de plasma constitué d'une cavité micro-ondes parallélépipédique (Sairem WR340 ; 86,36 mmx43,18 mm), ayant les mêmes dimensions internes que le guide d'onde, est utilisé pour allumer le plasma dans un tube de quartz de 30 mm de diamètre interne et 1 m de longueur. Cette cavité constitue une source de plasma de type onde de surface, utilisée pour générer du plasma dans un tube diélectrique, et comprenant deux cheminées qui ne laisse pas sortir les micro-ondes. Deux tubes ayant les mêmes diamètres et longueurs sont utilisés, l'un avec un fritté en quartz (Porosité 2) et l'autre sans fritté, appelé « tube vide » dans la suite. La cavité est refroidie simultanément avec de l'air comprimé et de l'eau. La paroi du tube est refroidie à l'air comprimé. Une pompe à vide (Roots), comprenant 6 vitesses de rotation entre 3600 et 6000 rpm, et permettant d'atteindre un vide primaire de 0,15 mbar, est raccordée au tube. Cette pompe ne permet donc pas une régulation de la pression dans le réacteur.

Les réactifs gazeux sont introduits dans le tube à l'aide de trois débitmètres massiques (Bronkhorst). Un capteur de pression capacitif est utilisé pour mesurer la pression dans le tube. La température de l'air de refroidissement sortant de la cavité est mesurée à l'aide d'un thermocouple de type K et celle de la paroi de surface à l'aide d'une fibre optique (limite maximale de la fibre de 240 °C).

Le gaz sortant du réacteur est analysé par chromatographie phase gazeuse (détaillé dans la section IV.1). Le gaz à la sortie de la pompe est donc collecté dans des sacs d'échantillonnage de 3 L de capacité, puis injecté dans le chromatographe.

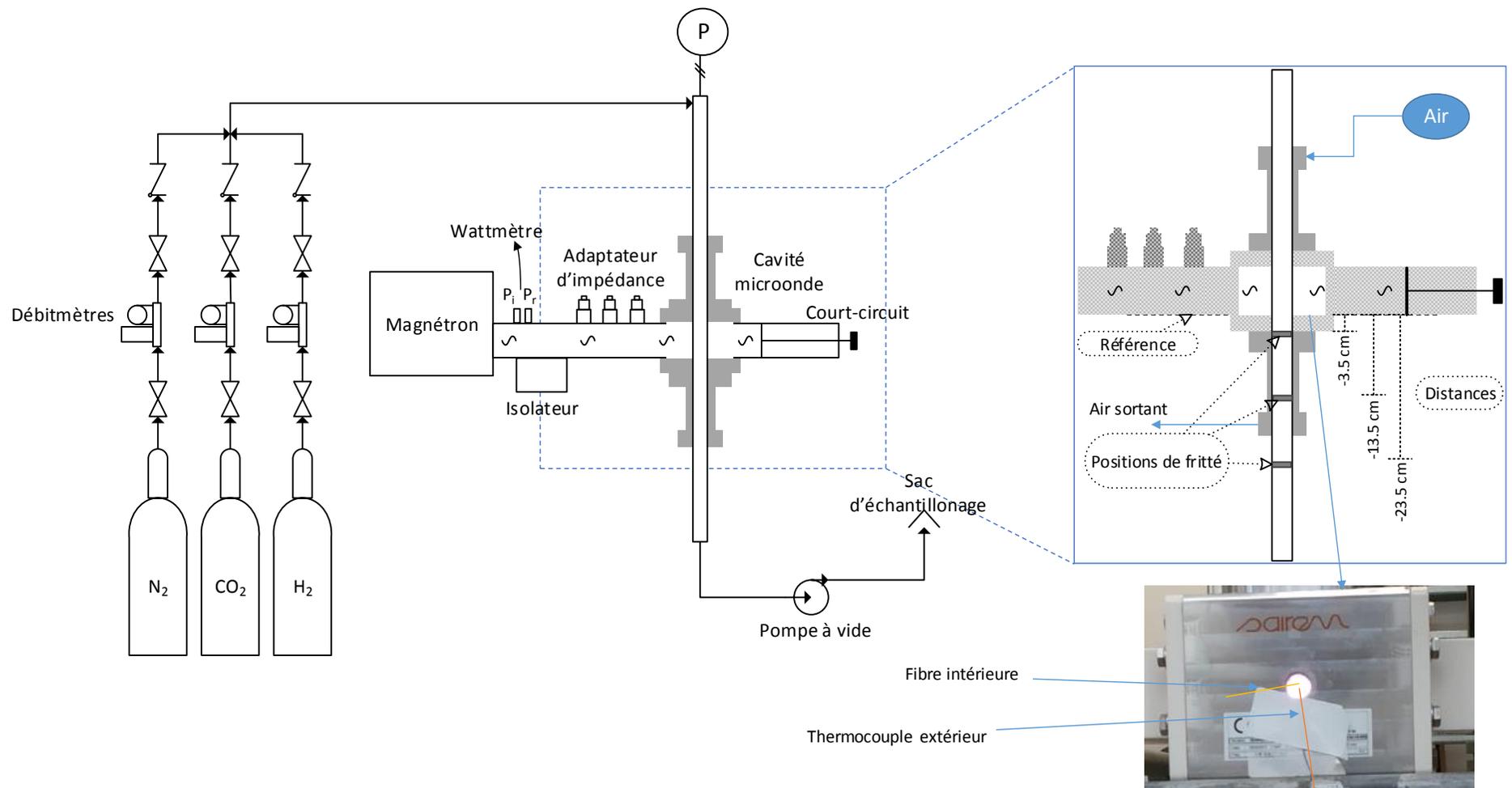


Figure V.5. Schéma de l'installation utilisée pour les essais d'hydrogénation du CO₂ sous plasma micro-ondes

V.2.2 Protocoles expérimentaux

D'abord le plasma est allumé dans le réacteur en utilisant un faible débit d'azote tout en appliquant une puissance comprise entre 800 W et 1000 W. La pression dans le réacteur à ce stade est comprise entre 1 et 2 mbar. Une fois allumé, le plasma reste dans la cavité et n'arrive pas à se propager seul en dehors des cheminées sans changement des conditions. Il est remarqué que l'allongement du plasma dans le réacteur utilisé, ayant un diamètre de 30 mm, est très difficile malgré la faible pression (<3 mbar). Un réacteur ayant un diamètre plus faible permet une propagation longitudinale du plasma, ce qui facilite l'arrivée du plasma vers le lit de catalyseur. Dans les études où il faut allonger le plasma, un très faible débit (20 mL.min⁻¹) (pour baisser la pression) avec une forte puissance incidente sont utilisés.

Après allumage du plasma, les réactifs (CO₂ et H₂) sont introduits dans le réacteur et le débit d'azote est ajusté pour maintenir un ratio CO₂/H₂/N₂ égal à 1/4/5, comparable à celui utilisé lors des essais catalytiques sous chauffage classique.

Après réglage de la puissance incidente, la position du piston est variée en surveillant la puissance réfléchi. Il est remarqué que lors du déplacement du piston que le plasma passe d'un état uniforme à un état où la luminosité est plus forte sur l'un de deux côtés de tube (soit côté magnétron soit côté piston). Nous appellerons cet état, où le plasma est concentré sur l'une des côtés, plasma « contracté ».

Dans les cas où le tube avec fritté est utilisé, la position de ce dernier est mesurée par rapport à la ligne de référence présentée sur la Figure V.5, qui correspond au bas de guide d'onde.

Le débit total sortant est calculé en utilisant la fraction molaire d'azote dans le gaz sortant ($y_{N_2}^0$) obtenue par l'analyse chromatographique, et son débit à la sortie de la pompe supposé égal au débit entrant $F_{N_2}^0$, puisque N₂ est inerte dans le procédé :

$$F_T = \frac{F_{N_2}^0}{y_{N_2}^0} \quad \text{Équation V.2}$$

Une fois le débit total à la sortie connu, le débit molaire de chaque composant à la sortie est calculé. La conversion du CO₂ et la sélectivité en produit (CO, CH₄,..) sont calculées selon

les même équations utilisées dans les essais classiques de méthanation (Equations IV.1 et 2). Cette conversion correspond à la conversion absolue selon la définition de Snoeckx et Bogaerts (2017).

$$X_i = 100 \times \frac{F_i^0 - F_i}{F_i^0}$$

$$S_j = 100 \times \frac{F_j}{F_{CO_2}^0 \times X_{CO_2}}$$

La conversion totale est calculée selon les équations I.23 et 24 (Snoeckx et Bogaerts 2017), sachant qu'on considère que seuls le CO₂ et l'H₂ subissent une conversion dans le plasma, et que l'azote ne subit aucune conversion :

$$X_T = \sum X_{e,i} = y_{CO_2}^0 X_{CO_2} + y_{H_2}^0 \cdot X_{H_2}$$

L'apport d'énergie spécifique (*SEI*) exprimé en $J \cdot cm^{-3}$ et en $eV / molécule$ (molécule présente dans le plasma) est calculé selon les équations I.20 et I.21 respectivement.

Le coût d'énergie *EC* en $eV / molécule convertie$ est calculés comme suit (issu de l'équation I.25) :

$$EC(eV / molécule_{conv}) = \frac{SEI(eV / molécule_{conv})}{X_T} \quad \text{Équation V.3}$$

V.2.3 Analyse par spectroscopie à émission optique (OES)

Une analyse par spectroscopie à émission optique est faite en collaboration avec Pascal BOUBERT, du laboratoire CORIA, dans le but d'identifier les espèces chimiques dans le plasma généré par micro-ondes.

Des acquisitions sont faites avec du plasma libre (sans catalyseur) et avec du catalyseur. Pour le plasma libre, les acquisitions sont faites à travers la fenêtre d'observation de la cavité montrée sur la Figure V.3. Dans le cas de la présence d'un lit de catalyseur, le lit est placé en bas de cheminée, le plasma est allongé jusqu'au lit de catalyseur et les acquisitions sont prises dans la zone du plasma très proche de la surface catalytique.

La Figure V.6 présente les spectres d'émission optique obtenus lors d'un essai effectué avec une puissance incidente de 600 W. Trois mélanges gazeux sont testés : l'azote seul (en rouge), puis un mélange d'azote et de CO₂ (CO₂/N₂ = 1/5) (en vert), et enfin un mélange CO₂/H₂/N₂ = 1/4/5 (en violet). Un débit total constant de 200 mL.min⁻¹ est utilisé.

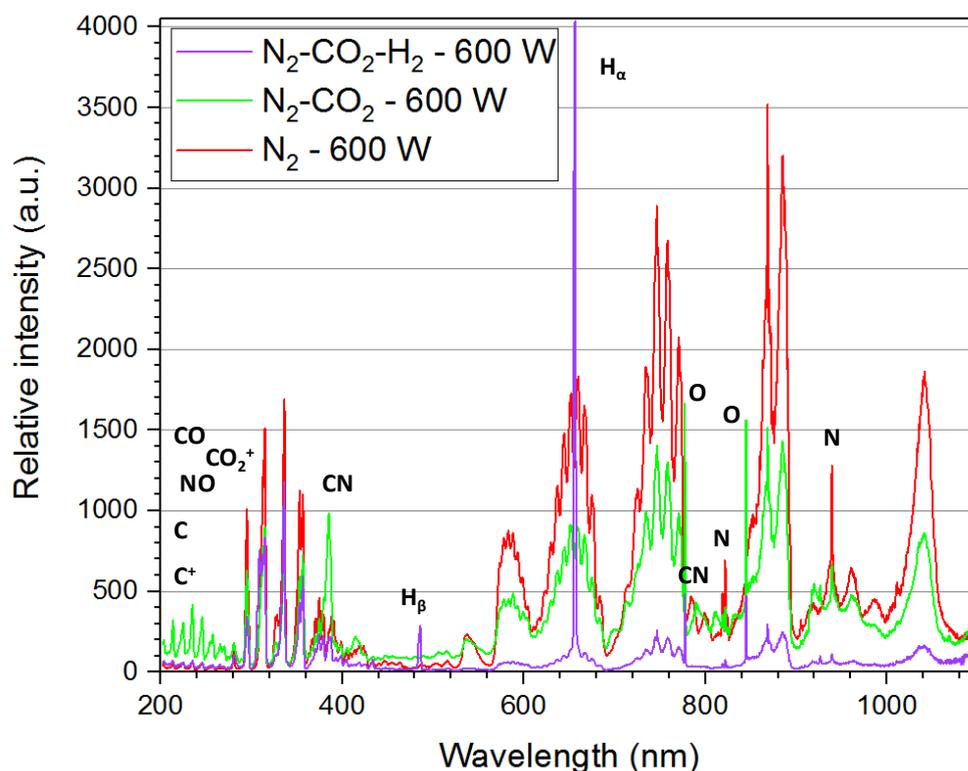
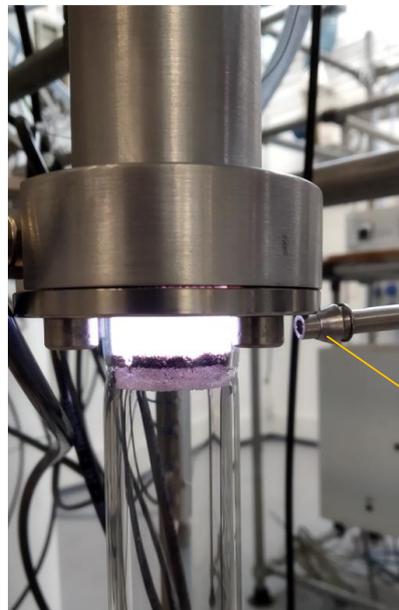


Figure V.6. Spectres d'émission optique obtenus lors de trois essais : N₂ seul (rouge), N₂-CO₂ (vert) et N₂-CO₂-H₂ (violet), 600 W, CO₂/H₂/N₂ = 1/4/5

Les essais effectués avec l'azote seul démontrent la présence de l'azote atomique (*N*), moléculaire (*N*₂) et ionique (*N*₂⁺). Lors de l'addition du CO₂, des nouvelles espèces apparaissent sur le spectre d'émission telles que CN, NO, CO, de l'oxygène atomique (*O*) et du carbone atomique et ionique (*C*⁺).

Après l'addition de l'hydrogène au mélange CO₂/N₂, les espèces CN et NO ont disparu. Parmi les espèces détectées, les raies de l'hydrogène et l'oxygène atomiques sont les plus intenses ce qui montre que ces derniers rayonnent plus intensément que les autres espèces présentes, avec une intensité de rayonnement supérieure de *H*_α par rapport à d'autres espèces. Aucun radical CH n'est détecté sur le spectre.

Ensuite, des acquisitions sont faites en présence d'un lit catalytique dans le réacteur. Ces essais sont faits avec une puissance incidente de 1600 W, dans le but d'allonger la colonne de plasma vers le lit catalytique situé en dehors de la cheminée (Figure V.7).



Position de la fibre optique pour les mesure spectroscopique

Figure V.7. Acquisitions des spectres d'émission optique dans le plasma en contact avec le catalyseur

D'abord des essais sont faits sans gaz diluant, avec un mélange $\text{CO}_2\text{-H}_2$ ayant un ratio molaire égal à 1/4. Le spectre d'émission montre cette fois encore que l'oxygène et l'hydrogène sont les deux espèces les plus rayonnantes. Le carbone atomique ainsi que l'OH sont détectés mais avec une intensité de rayonnement moindre. L'addition de l'argon dans le mélange du gaz a rajouté sur le spectre d'émission les raies de l'Ar atomique, et le CO est devenu visible. Aucun rayonnement des espèces CH et C_2 n'est détecté. Plusieurs acquisitions dans des endroits différents du réacteur (dans le plasma libre, au-dessus du catalyseur, dans le catalyseur) montrent peu de différence entre les différents spectres acquis (Figure V.8).

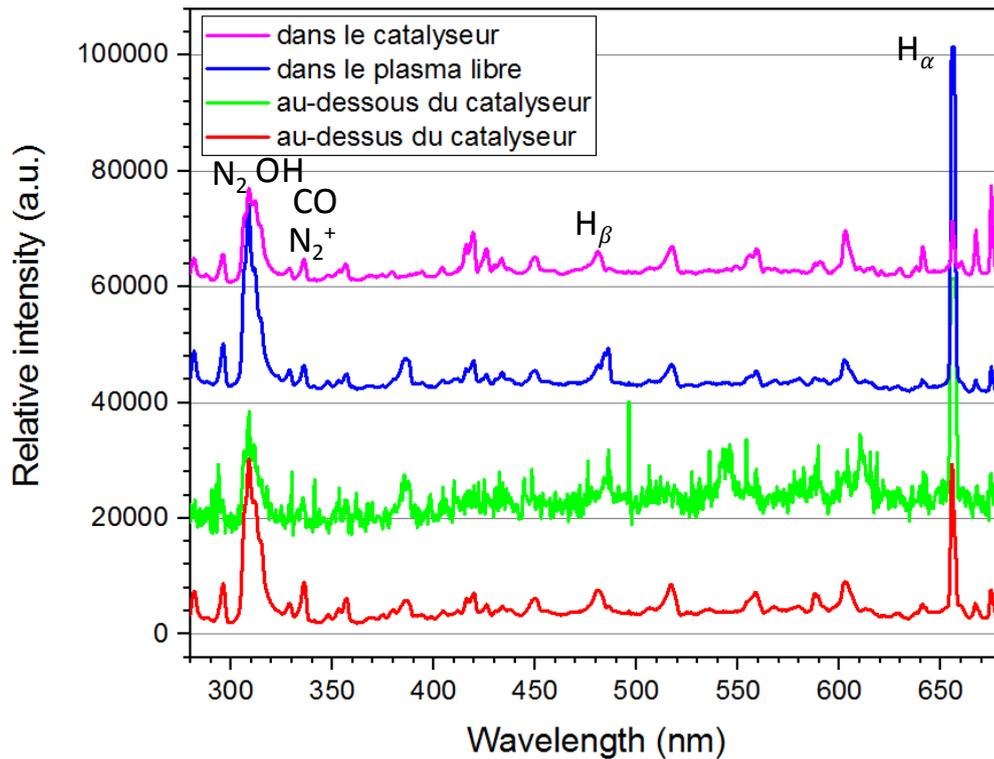


Figure V.8. Spectres d'émission optique sur différents positions du réacteur

Une reconstitution du spectre d'émission permet une estimation des températures électronique et rotationnelle. Une température électronique de 6000 K est trouvée dans le plasma. La température rotationnelle, proche de celle du gaz, est estimée à 1000 K.

Les résultats obtenus lors de cette étude ressemblent aux résultats obtenus par De la Fuente et al. (2016) en termes de nature des espèces trouvées dans leur plasma (150 W, $H_2/CO_2 = 1$ et 3). Les auteurs ont rapporté une dominance de l'hydrogène et l'oxygène dans le plasma, avec moins de rayonnement du OH. Par contre, le CO ne semble pas visible sur leur spectre d'émission. A noter que les auteurs se sont appuyés sur le fort rayonnement de l'hydrogène et du CO_2 dans leur conclusion sur la dominance de ses espèces.

V.2.4 Produits de l'hydrogénation du CO_2 sous plasma micro-ondes

D'abord, des essais d'hydrogénation du CO_2 sous PM sont effectués dans le but d'identifier les produits à la sortie. Ces essais sont faits dans le réacteur vide (sans fritté) dans les conditions suivantes :

Paramètre	Valeur	Unité
Ratio CO ₂ /H ₂ / N ₂	1/4/5	
Débit total	400	mL/min
Puissance incidente	500	W
Puissance absorbée	320	W
Pression	300	Pa

Tableau V.1. Conditions utilisées lors des essais d'identifications des produits

L'analyse des produits par chromatographie gazeuse a montré que le gaz sortant est composé principalement d'un mélange du CO₂, d'H₂, du CO, de H₂O et de très faibles quantités de CH₄, ainsi que de trois autres composés inconnus.

Pour identifier les trois composés inconnus, des analyses par chromatographie gazeuse de deux mélanges étalons sont réalisées. Le premier mélange contient plusieurs hydrocarbures (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₄, C₃H₆, C₃H₈,) ainsi que du CO₂, du CO et d'H₂, avec un pourcentage de 1 % de chaque composé, dilué dans 90 % de N₂. Le deuxième est constitué du méthanol dilué dans l'azote. Les analyses ont montré que l'un des composés inconnus a le même temps de rétention du propane, et qu'un autre a le même temps que le propane.

Pour confirmer la présence du méthanol et du propane dans les produits, et identifier le troisième composé, des analyses par chromatographie couplée à la spectrométrie de masse sont effectuées. Lors de ces analyses, il a été confirmé la présence du propane dans les produits de l'hydrogénation du CO₂ sous PM, et le dernier composé inconnu est le cyanogène (C₂N₂). Il a été difficile de confirmer la présence du méthanol parce que les colonnes utilisées ne sont pas bien adaptées. Nous nous sommes basés donc sur les résultats de l'analyse par chromatographie gazeuse et sur les résultats des études similaires de la bibliographie (De la Fuente et al. 2016 ; Maya 2000), et nous avons supposé que l'un de trois composés est le méthanol.

Un essai d'hydrogénation du CO₂ sous PM avec l'argon utilisé au lieu de l'azote comme gaz diluant a été mené dans les mêmes conditions que l'essai précédent pour confirmer si le cyanogène est vraiment un des produits. L'analyse des produits de cet essai a montré l'absence de pic qui se réfère au cyanogène, ce qui confirme la formation d'un composé cyanure lors de l'utilisation de l'azote comme diluant.

L'identification de cyanogène comme produit de l'hydrogénation du CO₂ sous PM paraît différente de ce qui a été trouvé dans la bibliographie. Snoeckx et al. (2016) ont rapporté la formation de N₂O et des différents NO_x lors de leur étude sur l'effet de la présence de N₂ sur l'hydrogénation du CO₂ dans un plasma DBD.

L'azote a été gardé comme diluant dans nos études pour des raisons liées à l'analyse chromatographique, surtout que le cyanogène n'a été identifié qu'à l'état de traces dans le mélange de produits. En effet, l'argon est le gaz vecteur utilisé dans notre chromatographe, et il est nécessaire d'utiliser un gaz étalon dans le mélange de réactif pour pouvoir quantifier les produits à la sortie du réacteur. On considère donc que la conversion de l'azote est nulle, et comme déjà mentionné, elle n'est pas intégrée dans le calcul de la conversion totale.

V.2.5 Réduction du CO₂ sous plasma micro-ondes

V.2.5.1. *Effet de débit total et de la puissance incidente*

L'effet du débit total des réactifs sur la conversion du CO₂, l'efficacité énergétique et le coût d'énergie est étudié en variant le débit entre 100 et 400 mL.min⁻¹, pour un ratio CO₂/H₂/N₂ fixe égal à 1/4/5. La puissance incidente est variée entre 300 et 600 W. La position du court-circuit est réglée de telle façon à obtenir un plasma uniforme sur toute la section de tube. Cette configuration est choisie pour éviter la formation d'un plasma concentré sur un côté du réacteur ce qui peut l'endommager.

Des débits et des puissances plus forts sont évités à cause de l'augmentation de la température du réacteur qui peut dépasser la température de fusion du quartz. Cette augmentation de la température est suivie en mesurant la température de l'air de refroidissement à la sortie de la cavité micro-ondes, et à la paroi du tube jusqu'à 230 °C (température supportée par la fibre optique). On remarque que la colonne du plasma tend à se contracter en augmentant le débit, ce qui est un résultat de l'augmentation de la pression dans le réacteur.

La Figure V.9 présente l'évolution de la puissance absorbée en fonction de la puissance incidente à 4 débits totaux différents. A noter que la position du court-circuit est gardée fixe lors de cette étude.

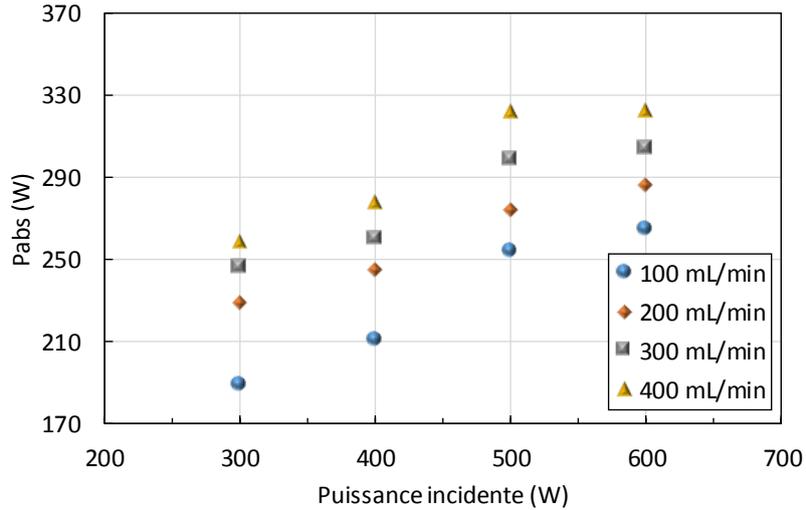


Figure V.9. Puissance absorbée en fonction de la puissance incidente à différents débit total, tube vide, $CO_2:H_2:N_2 = 1:4:5$

La puissance absorbée augmente avec l'augmentation de la puissance incidente pour un même débit entre 300 et 500 W, ainsi qu'en augmentant le débit total à la même puissance incidente pour tous les débits. Plus de puissance est donc absorbée par le plasma lorsque le débit, et donc la pression, augmentent.

La variation du débit total induit une variation de la pression dans le réacteur car la vitesse de rotation de la pompe est constante. La Figure V.10 présente la variation de la pression dans le réacteur en fonction du débit total à différentes puissances incidentes. Cette figure montre que la pression dans le réacteur augmente de 1,5 à 3 mbar en augmentant le débit total de 100 à 400 mL.min⁻¹. Cette augmentation de la pression implique des changements dans les caractéristiques du plasma, surtout sur la densité et la température électronique. La variation de la pression et de la température de l'air de refroidissement sont présentés sur la Figure V.10.

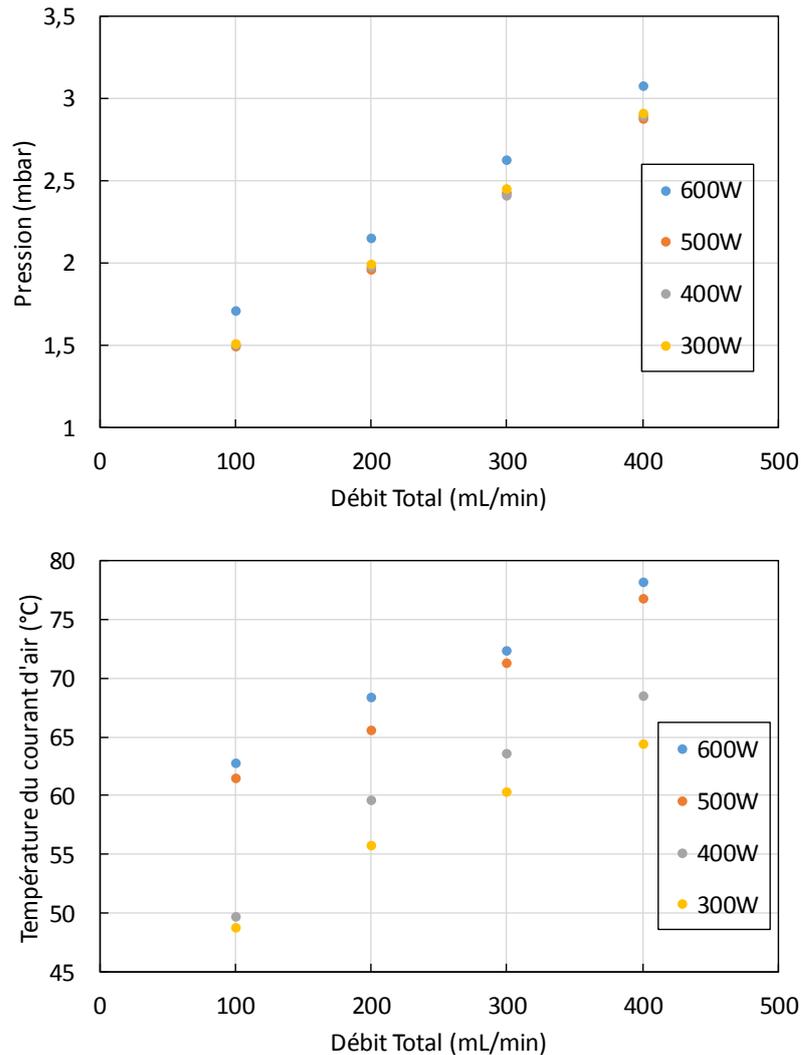


Figure V.10. Pression dans le réacteur et température du courant d'air de refroidissement en fonction du débit total à différentes puissances incidentes

La température du courant d'air de refroidissement est surveillée lors de cette étude. Il sert à déduire les tendances de la variation de la température du gaz en fonction du débit total et de la puissance du plasma. La température du courant d'air augmente avec le débit total et la puissance incidente. Comme montré sur la Figure V.10, l'augmentation du débit entraîne une augmentation de la pression. Latrasse (2007) a rapporté une diminution de la densité du plasma lors de l'augmentation de la pression de l'oxygène dans son plasma. Dans notre cas, l'augmentation de la température avec la pression peut favoriser la recombinaison et diminuer les vibrations des molécules de CO_2 , ce qui impliquerait une diminution de la densité du plasma.

La variation de l'apport d'énergie spécifique (SEI) en fonction du débit total et de la puissance incidente est présentée sur la Figure V.11. Il est constaté que pour un débit fixe, SEI augmente avec l'augmentation de la puissance incidente (et donc de la puissance absorbée selon la Figure V.9), et donc plus d'énergie est amenée dans le plasma, ce qui implique un plasma plus énergétique. SEI diminue avec l'augmentation du débit total, ce qui est normal selon sa définition. SEI varie entre 10 et 40 eV/molécule lors de cette étude (entre 39 et 160 J.cm⁻³).

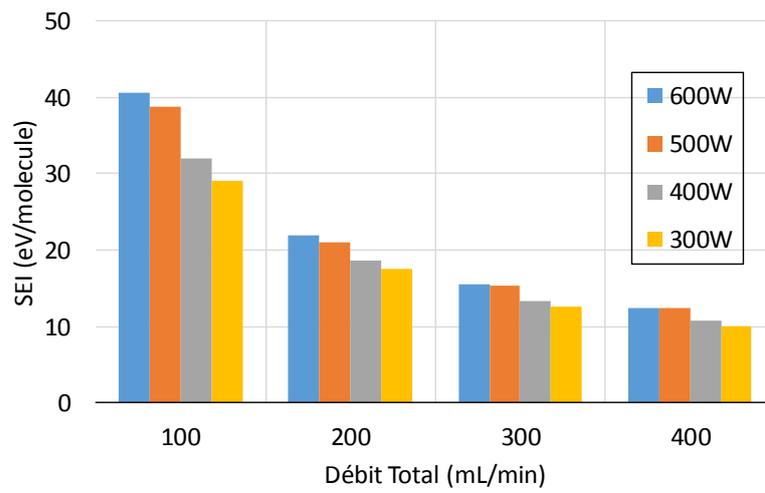


Figure V.11. SEI en fonction du débit total et de la puissance incidente

La Figure V.12 présente l'évolution de la conversion du CO₂ en fonction du débit total à 4 puissances incidentes différentes. La conversion du CO₂ atteint une valeur maximale de 84 % avec un débit total de 100 mL/min et une puissance incidente égale à 600 W ($P_{abs} = 270$ W). La conversion du CO₂ diminue avec l'augmentation du débit total. En effet, une augmentation du débit total entraîne une augmentation de la vitesse et donc une réduction du temps de séjour, ce qui contribue à la diminution de la conversion. Par contre, la conversion augmente avec l'augmentation de la puissance incidente jusqu'à 500 W et stagne. Ce comportement ressemble à la variation du SEI présentée sur la Figure V.11. L'augmentation du SEI induit une augmentation de la conversion du CO₂. La similarité des SEI pour les puissances incidentes 500 et 600 W est la cause de l'obtention des conversions égales.

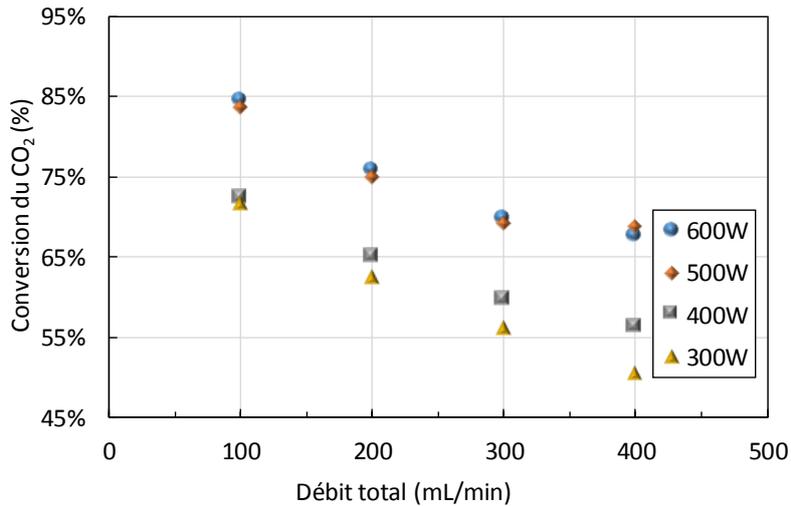


Figure V.12. Effet du débit total et de la puissance incidente sur la conversion du CO_2 , tube vide, $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/4/5$

L'augmentation de la puissance incidente induit une augmentation de la conversion du CO_2 à cause de l'augmentation de SEI (Figure V.11). A noter que la position du court-circuit n'est pas changée lors de l'augmentation de la puissance incidente et du débit total. L'augmentation de la puissance absorbée, et donc de l'apport d'énergie spécifique, implique des électrons plus énergétiques qui entrent en collision avec les molécules de gaz et dissocient le CO_2 .

Il apparaît que la conversion du CO_2 dans le plasma est gouvernée en premier lieu par l'apport d'énergie spécifique (SEI), et puis par le temps de séjour dans la colonne du plasma. De plus, l'effet de la pression, et la diminution de la densité résultante, peut-être une raison de la diminution de la conversion du CO_2 à cause de moins d'excitations vibrationnelles du CO_2 .

Les analyses chromatographiques montrent que le CO est le produit principal de la réaction. Le CO_2 est principalement réduit en CO dans le plasma. La Figure V.13 montre que la sélectivité du CO n'est pas très affectée ni par le débit total, ni par la puissance incidente, et atteint environ 90 % dans tous les essais. A noter que l'incertitude sur les mesures de CO peut atteindre 7 % (sur la valeur mesurée).

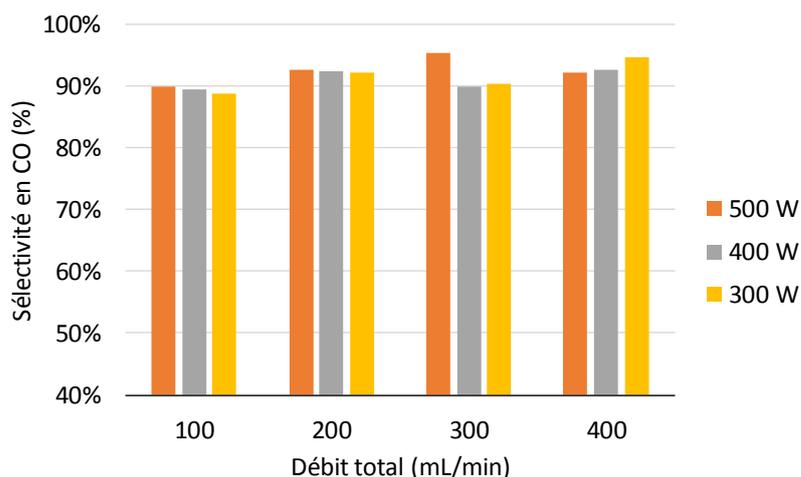


Figure V.13. Sélectivité en CO en fonction du débit total pour différentes puissances incidentes, tube vide, $CO_2/H_2/N_2 = 1/4/5$

Comme montré dans la section précédente, de très faibles quantités de méthane, de méthanol, de propane et de cyanogène sont formées. La quantité de méthanol produite est de l'ordre de 1000 ppm, alors que celle du méthane est plus faible et n'a pas dépassé 20 ppm pour tous les débits et les puissances testées. Le propane est produit avec une quantité de 100 à 150 ppm. Une estimation des erreurs sur les mesures chromatographiques montre une erreur de ± 15 ppm.

Le bilan carbone varie entre 90 % et 98 % lors de ces essais. Un dépôt de carbone sur la paroi de tube a été remarqué à l'issue de certaines expériences.

Le coût d'énergie, présenté sur la Figure V.14, diminue avec l'augmentation du débit total de 220 à 77 eV/molécule convertie, à cause de la diminution de l'apport d'énergie spécifique (SEI). Le coût d'énergie se trouve très peu influencé par la puissance incidente malgré l'augmentation de la puissance absorbée, et donc de SEI, ce qui peut être dû à une conversion totale plus forte qui a pu compenser l'augmentation de SEI, et donc amener à des coûts d'énergie comparables.

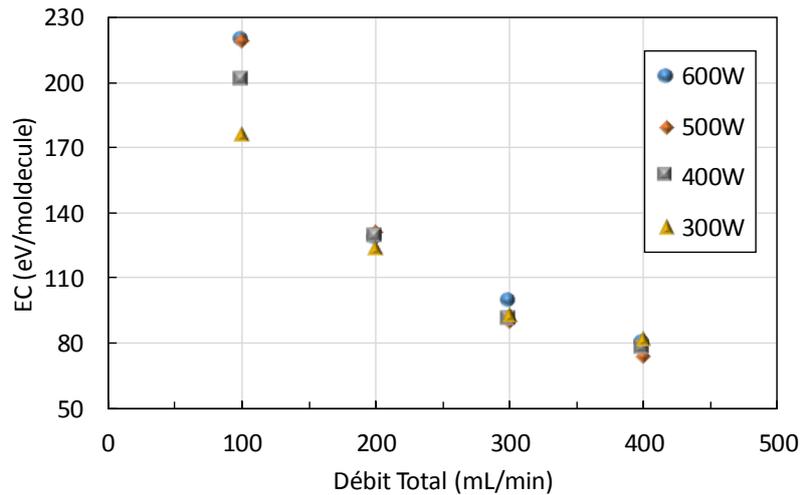


Figure V.14. Coût d'énergie en fonction du débit total, tube vide, $CO_2/H_2/N_2 = 1/4/5$

Donc, un cout d'énergie minimal est obtenu avec le débit le plus fort de 400 mL.min⁻¹. Par contre, et pour une puissance incidente de 600 W, la conversion obtenue avec ce débit est égale à 68 %. Un compromis entre la conversion et le cout d'énergie est à trouver en étudiant la variation de la conversion et de coût d'énergie en fonction de l'apport d'énergie spécifique.

V.2.5.2. Effet de ratio H_2/CO_2

L'effet du ratio H_2/CO_2 est étudié en le variant entre 1 et 6. La puissance incidente est fixée à 600 W et le débit total à 100 mL/min. Une pression autour de 1,8 mbar est mesurée. Lors de cette étude, le plasma est optimisé vu que le débit est faible (et donc la pression est encore faible) et il n'y a aucun risque de fondre le tube. La puissance absorbée est à ~85 % de la puissance incidente à chaque essai (Figure V.15).

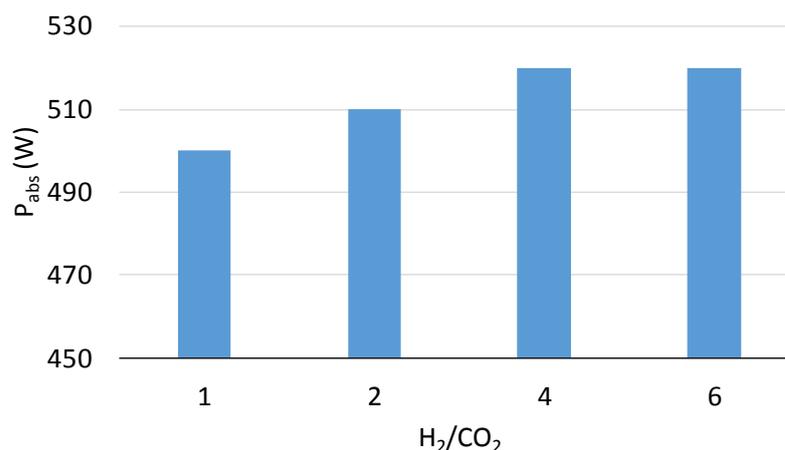


Figure V.15. Puissance absorbée en fonction du rapport H₂/CO₂

La puissance absorbée ne varie pas trop avec l'augmentation du rapport H₂/CO₂. Une légère augmentation de 20 W est enregistrée en augmentant le rapport H₂/CO₂ de 1 à 6. Ceci peut être obtenu à cause de l'utilisation d'un débit total constant de réactifs.

La Figure V.16 montre l'effet du ratio H₂/CO₂ sur la conversion du CO₂ (a) et H₂ (b). Une forte conversion du CO₂ est obtenue même avec le ratio H₂/CO₂ de 1. Cette conversion a augmenté de 95,2 % pour un ratio de 1 à 97,2 % pour un ratio de 6. A noter que l'incertitude sur le calcul de la conversion est estimée à 1,1 % lors de ces essais. La conversion du CO₂ est quasi-totale même pour un ratio égal à 1, et donc nous n'attendons pas une amélioration de cette conversion lors de l'ajout de l'hydrogène.

Cependant, la conversion de l'hydrogène diminue avec l'augmentation du rapport H₂/CO₂. En effet, l'augmentation de la pression partielle de l'hydrogène tout en conservant un SEI quasi-constante (car P_{abs} varie très peu et le débit total est constant) peut être la raison de la diminution de la conversion d'H₂.

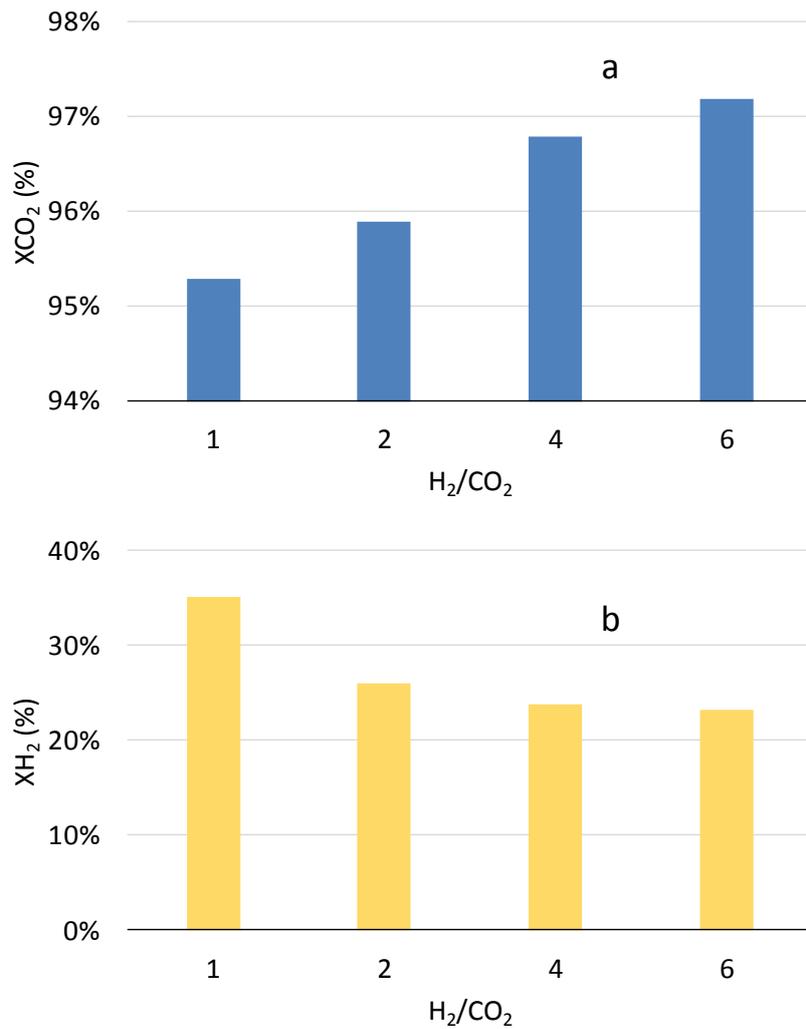


Figure V.16. Effet du ratio H₂/CO₂ sur la conversion du CO₂ (a) et sur la conversion d'H₂ (b), débit total = 100 mL/min, P_i = 600 W

La conversion du CO₂ varie très peu avec l'augmentation du ratio H₂/CO₂, ainsi que la conversion d'hydrogène diminue en augmentant sa quantité. Ce comportement ne suit pas la thermodynamique d'une réaction chimique et nous porte à supposer que la conversion de deux molécules s'agit d'une dissociation provoquée par le plasma.

Le coût d'énergie (Figure V.17) augmente avec le ratio H₂/CO₂ de 234 à 469 eV/molécule. Cette évolution est due à la diminution de la conversion totale (X_T) lors de l'augmentation de ratio H₂/CO₂. La conversion totale a diminué de 32,6 % à 17 % en augmentant le rapport H₂/CO₂ de 1 à 6. Cette diminution de la conversion totale est due à la diminution de la conversion d'hydrogène lors de l'augmentation de sa teneur de 35 à 23 %.

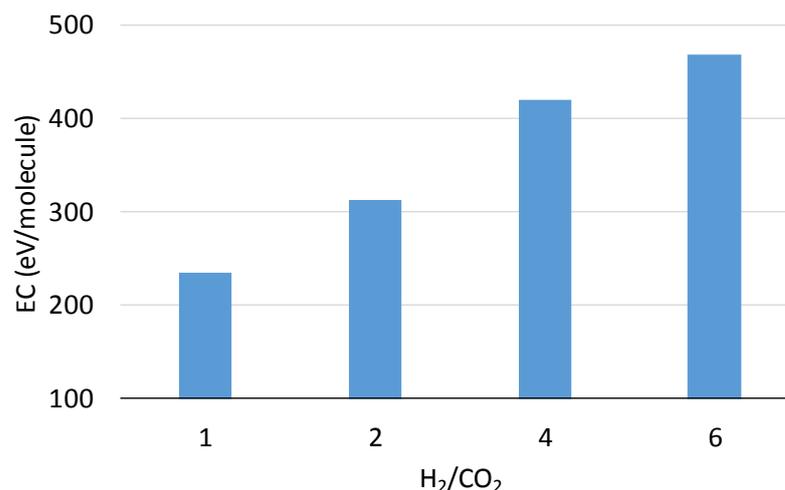


Figure V.17. Coût d'énergie en fonction du rapport H₂/CO₂

V.2.5.3. Effet de la dilution par N₂

Le pourcentage N₂ dans le mélange réactionnel a été varié entre 20 % et 50 % (v/v) afin d'étudier l'effet de la dilution par N₂ sur l'hydrogénation du CO₂. Les débits du CO₂ et du H₂ ont été fixés à 40 mL/min et 160 mL/min respectivement, tandis que le débit d'azote a été varié entre 50 et 200 mL/min. La variation du débit a entraîné une variation de la pression entre 2,8 et 3,1 mbar. Lors de cette étude le plasma a été centré et une puissance incidente de 300 W a été utilisée, pour éviter une augmentation de la température de réacteur lors de l'augmentation du débit d'azote. Une puissance absorbée entre 220 et 227 W a été alors enregistrée (Figure V.18 a). Le SEI a diminué de 53 à 34 eV/molécule en augmentant la teneur d'azote à cause de l'augmentation du débit total.

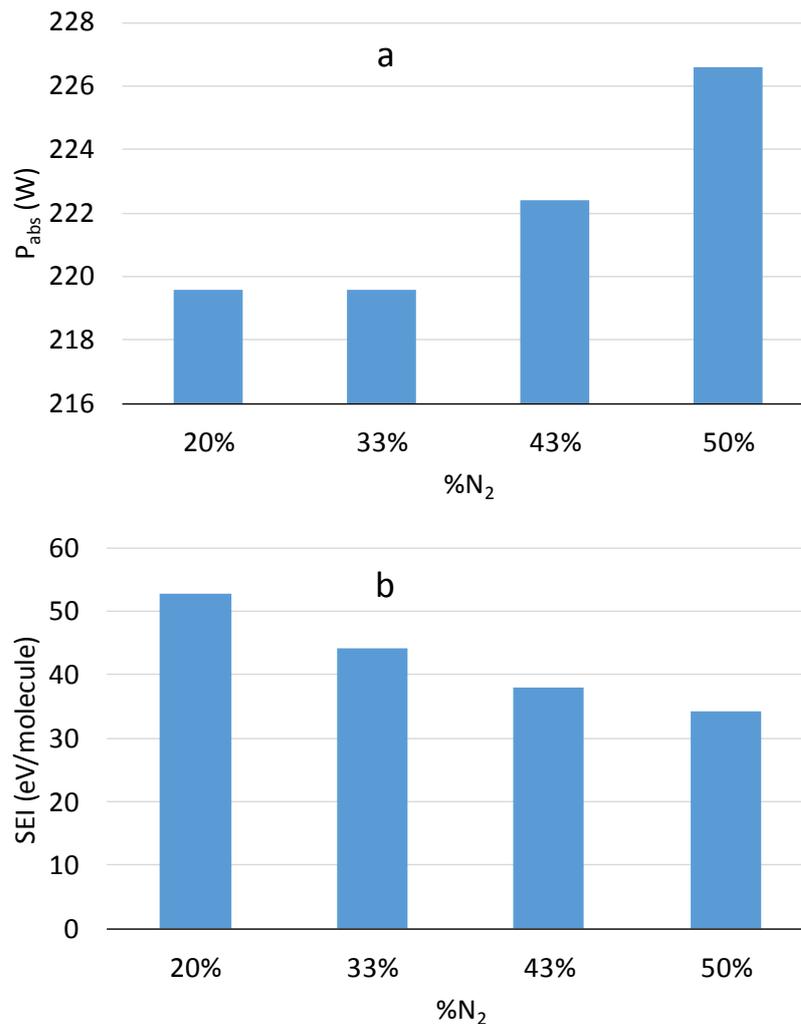


Figure V.18. Puissance absorbée et SEI en fonction du pourcentage d'azote

Les résultats présentés sur la Figure V.19 montre une légère diminution de la conversion du CO₂ avec l'augmentation du pourcentage d'azote dans le mélange de réactifs. La conversion a diminué de 56 % pour un pourcentage d'azote de 20 %, à 50,4 % pour un pourcentage de 50 %. Cette diminution peut être rendue à la diminution de SEI et à l'augmentation de la teneur d'azote dans le mélange. La diminution du SEI implique moins d'énergie amenée au système et donc moins de conversion. L'augmentation de la teneur d'azote induit une compétition à absorber l'énergie entre N₂ et les autres molécules. L'azote est une molécule à haute énergie dans le plasma, elle peut stocker de l'énergie par vibration et par rotation et donc, une partie de la puissance incidente peut être stockée par l'azote au lieu d'être utilisée pour dissocier le CO₂.

L'addition d'un diluant entraine donc une diminution dans la conversion totale et une augmentation du coût d'énergie, ce qui nous porte à recommander de travailler sans dilution.

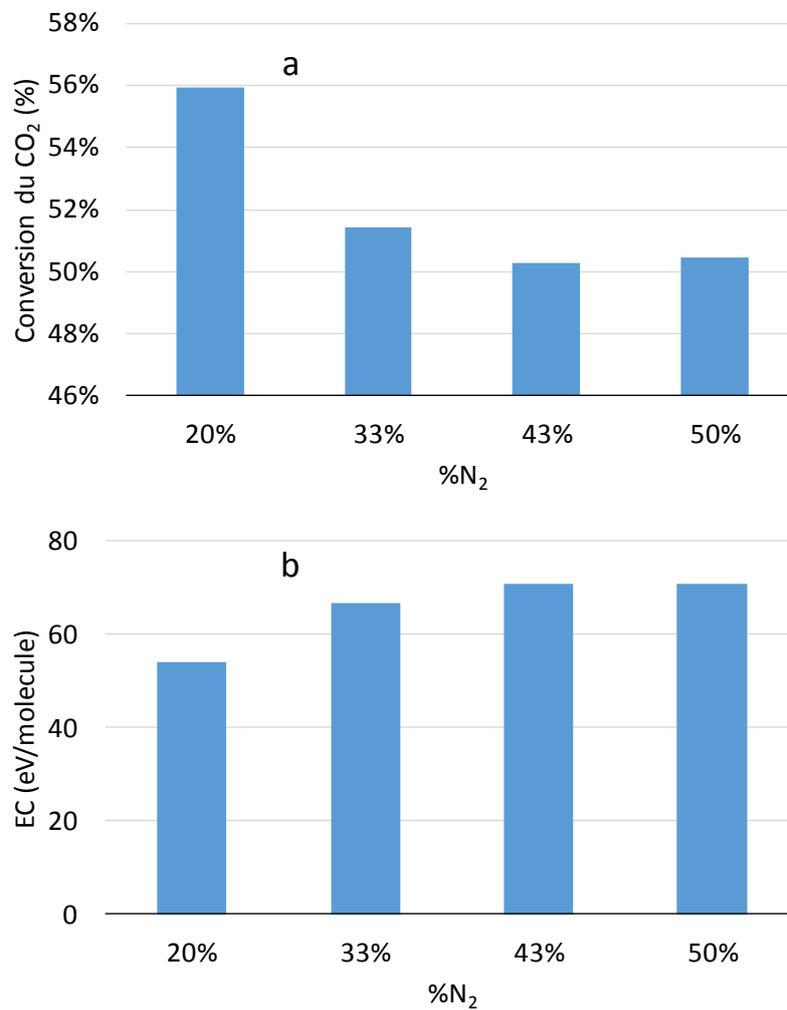


Figure V.19. Effet de la dilution par N₂ sur la conversion du CO₂, $F_{H_2} = 160$ mL/min,
 $F_{CO_2} = 40$ mL/min, $H_2/CO_2 = 4$

L'augmentation du coût d'énergie est due à la diminution de la conversion d'hydrogène, et donc de la conversion totale.

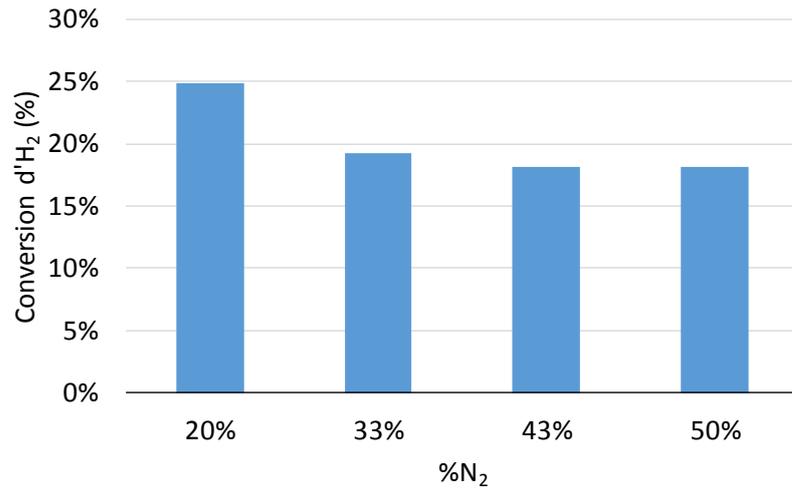


Figure V.20. Conversion d'H₂ en fonction du pourcentage de N₂

Les résultats des essais montrent que la dilution par N₂ n'a pas un effet bénéfique sur la conversion du CO₂ et sur le coût d'énergie. La conversion du CO₂ diminue avec l'augmentation de la teneur de N₂, et le coût d'énergie augmente car d'abord le débit total augmente en conduisant à une diminution en SEI, et en plus, une partie de l'énergie est consommée par l'azote. L'élimination de l'azote peut influencer donc positivement la conversion et le coût d'énergie.

Cependant, la dilution à l'argon peut être plus avantageuse parce que la molécule d'argon stocke moins d'énergie que l'azote et le plasma d'argon est moins énergétique d'un plasma azote. De plus, l'argon est un gaz inerte et il supprime le problème des interactions chimiques dans le plasma.

V.2.6 Réduction catalytique du CO₂ sous plasma micro-ondes

Le tube comprenant un fritté est utilisé pour effectuer ces essais. L'hydrogénation du CO₂ est effectuée en post-plasma, et donc le plasma est généré dans la cavité et le lit est placé à -13,5 cm de la ligne de référence (Figure V.5).

D'abord, les extrudés d'alumine sont utilisés pour évaluer l'effet du support du catalyseur sur les réactions ayant lieu dans le plasma. Ensuite, le catalyseur 20Ni_C450, trouvé le plus actif pour la méthanation du CO₂ sous chauffage classique dans le Chapitre IV, est utilisé dans le réacteur. Ce catalyseur est utilisé en forme d'extrudés. Deux masses sont utilisées : 1 g et 5 g. Lors de cette étude, la colonne du plasma ne dépasse pas la cavité, et le lit catalytique est placé en dehors du plasma.

La Figure V.21 montre une comparaison de la puissance absorbée et de SEI lors de deux essais de réduction du CO₂ avec et sans extrudés d'alumine. La puissance absorbée augmente lors du passage du tube vide au tube avec fritté contenant le lit d'alumine. A noter qu'une pression de 2 mbar est mesurée dans le tube vide, alors que cette pression a monté à 6,7 mbar lors de l'utilisation du tube avec fritté contenant le lit d'alumine, ce qui est considéré comme effet de la présence d'un fritté, qui constitue une perte de charge dans le circuit de pompage. Il est montré dans le paragraphe 2.5.1 que l'augmentation de la pression dans le réacteur entraîne une augmentation de la puissance absorbée, et donc, l'augmentation de la pression résultant de la présence du fritté et du lit d'alumine dans le tube implique un changement des propriétés du plasma et donc une augmentation de la puissance absorbée de 286 à 450 W. Cette augmentation de la puissance absorbée résulte en une augmentation du SEI de 21 à 34 eV/molecule.

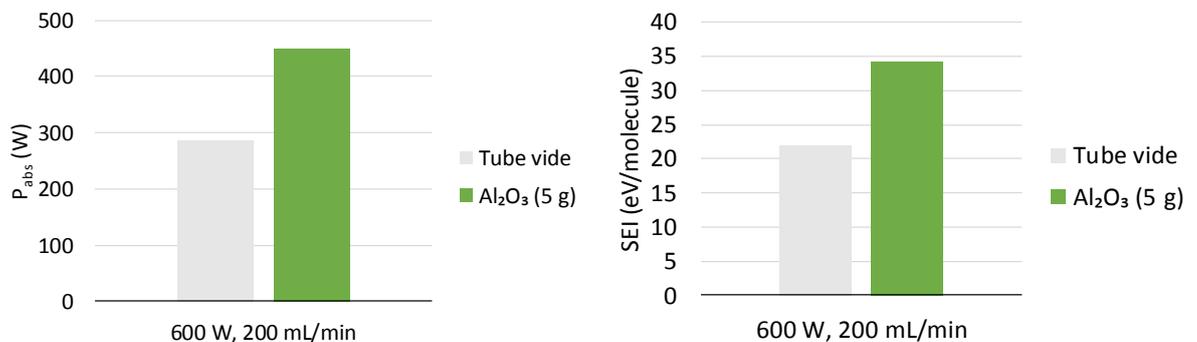


Figure V.21. Puissance absorbée et SEI lors de deux essais avec et sans alumine

La Figure V.22 présente une comparaison de la conversion du CO_2 , d' H_2 , et de la production du méthane et du méthanol avec et sans extrudés d'alumine. Le ratio $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_4$ est aussi présenté.

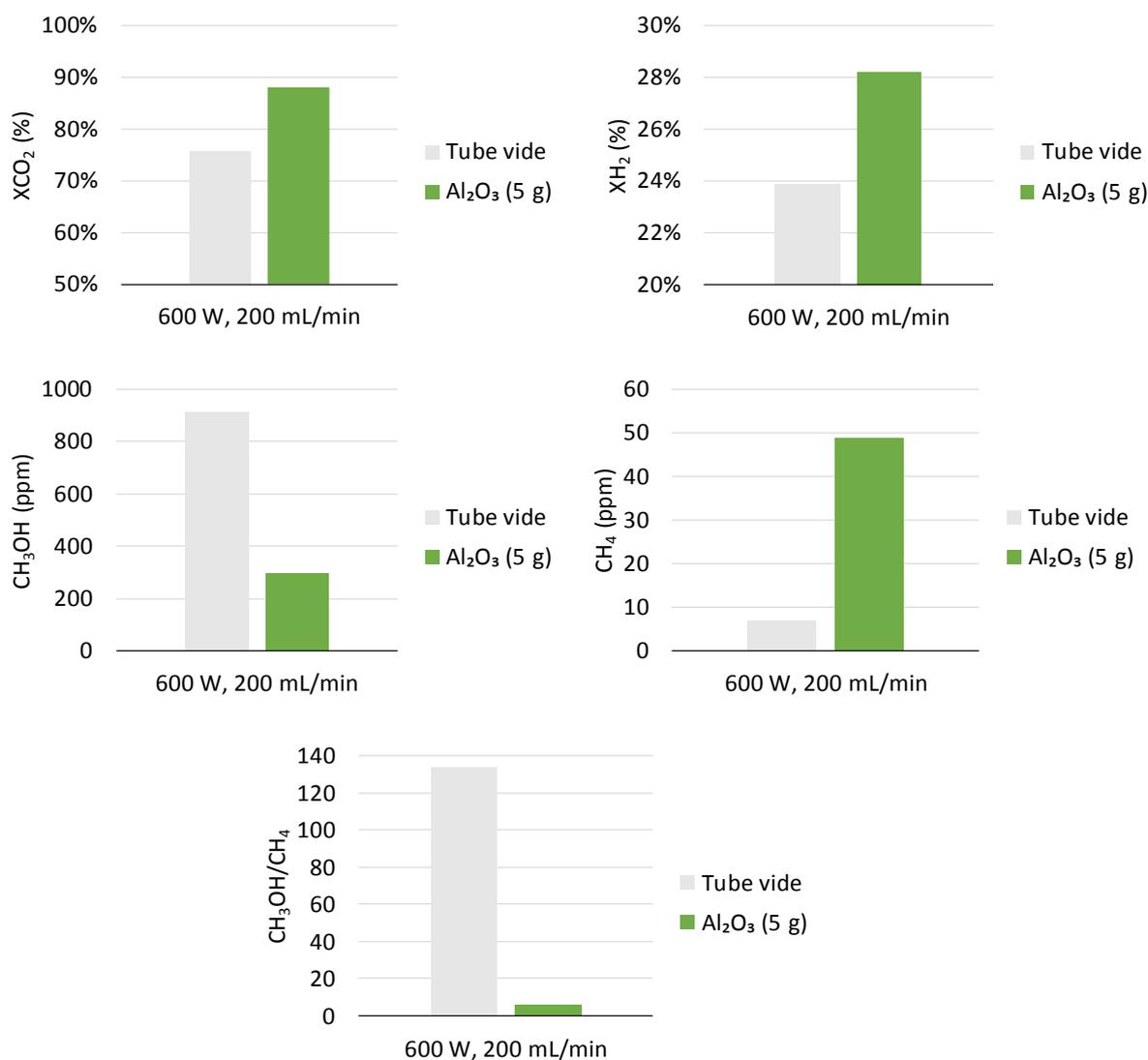


Figure V.22. Comparaison de la conversion du CO_2 et de la production du méthane et du méthanol en ppm entre le tube vide et les extrudés d'alumine, $P_i = 600$ W, débit total = 200 mL/min, position - 13,5 cm,

La conversion du CO_2 a augmenté de 75,7 % sans alumine, à 88 % lors de l'essai avec 5 g d'alumine. Cette augmentation de la conversion ne résulte pas nécessairement de la présence de l'alumine, mais de l'augmentation de SEI. La quantité du méthanol produite a diminué de 912 ppm à 297 ppm après utilisation de l'alumine, alors de celle du méthane a augmenté de

7 à 49 ppm. Nous supposons que c'est un effet de l'alumine et pas des conditions opératoires car dans la section 2.5.1 où les conditions opératoires ont été variées, la quantité de méthane et de méthanol est quasi-constante. La quantité de méthane est beaucoup plus faible par rapport à celle du méthanol, le ratio $\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_4$ a diminué en passant de tube vide à un réacteur contenant un lit d'alumine, ce qui indique que l'alumine défavorise la formation de méthanol. La sélectivité en CO n'a pas varié entre les deux cas (97 %).

La Figure V.23 montre la variation de la pression et du SEI entre le tube vide, le tube contenant 1 g et 5 g de catalyseur. D'abord, la pression augmente de 2 mbar dans le tube vide à 6,8 mbar dans le tube avec fritté contenant le catalyseur. En passant d'un lit contenant 1 g à un autre de 5 g de catalyseur, la pression dans le réacteur a légèrement augmenté à 7,4 mbar. L'utilisation d'un lit de catalyseur implique donc une légère augmentation supplémentaire de la pression dans le réacteur, et plus la quantité de catalyseur est importante, plus la perte de charge dans le circuit de pompage est importante.

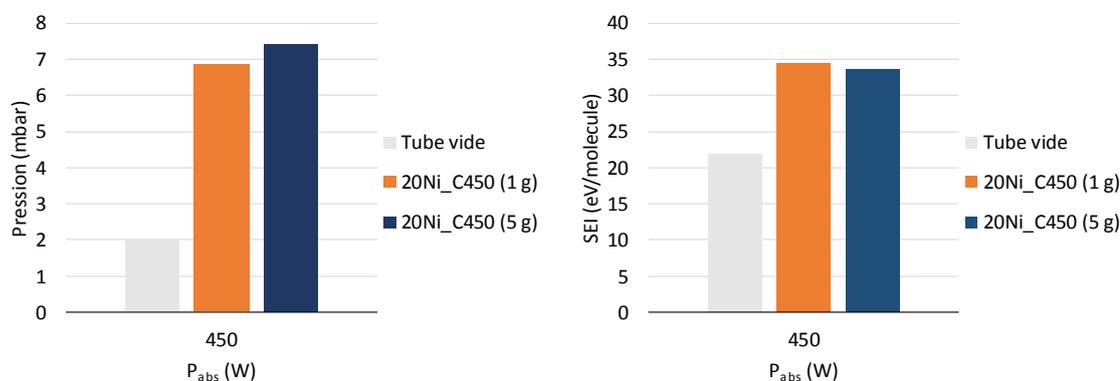


Figure V.23. Variation de la pression et de SEI lors d'utilisation du réacteur avec un lit catalytique de deux masses différentes

L'apport d'énergie spécifique a augmenté en passant du tube vide au tube contenant du catalyseur, mais entre les deux masses de catalyseurs le SEI est similaire.

La Figure V.24 présente les résultats obtenus lors des essais d'hydrogénation catalytique du CO_2 sous PM. Une comparaison entre le tube vide et les deux masses de catalyseur 20Ni_C450 est présentée en termes de conversion du CO_2 , d' H_2 , de production de méthane et de méthanol (en ppm).

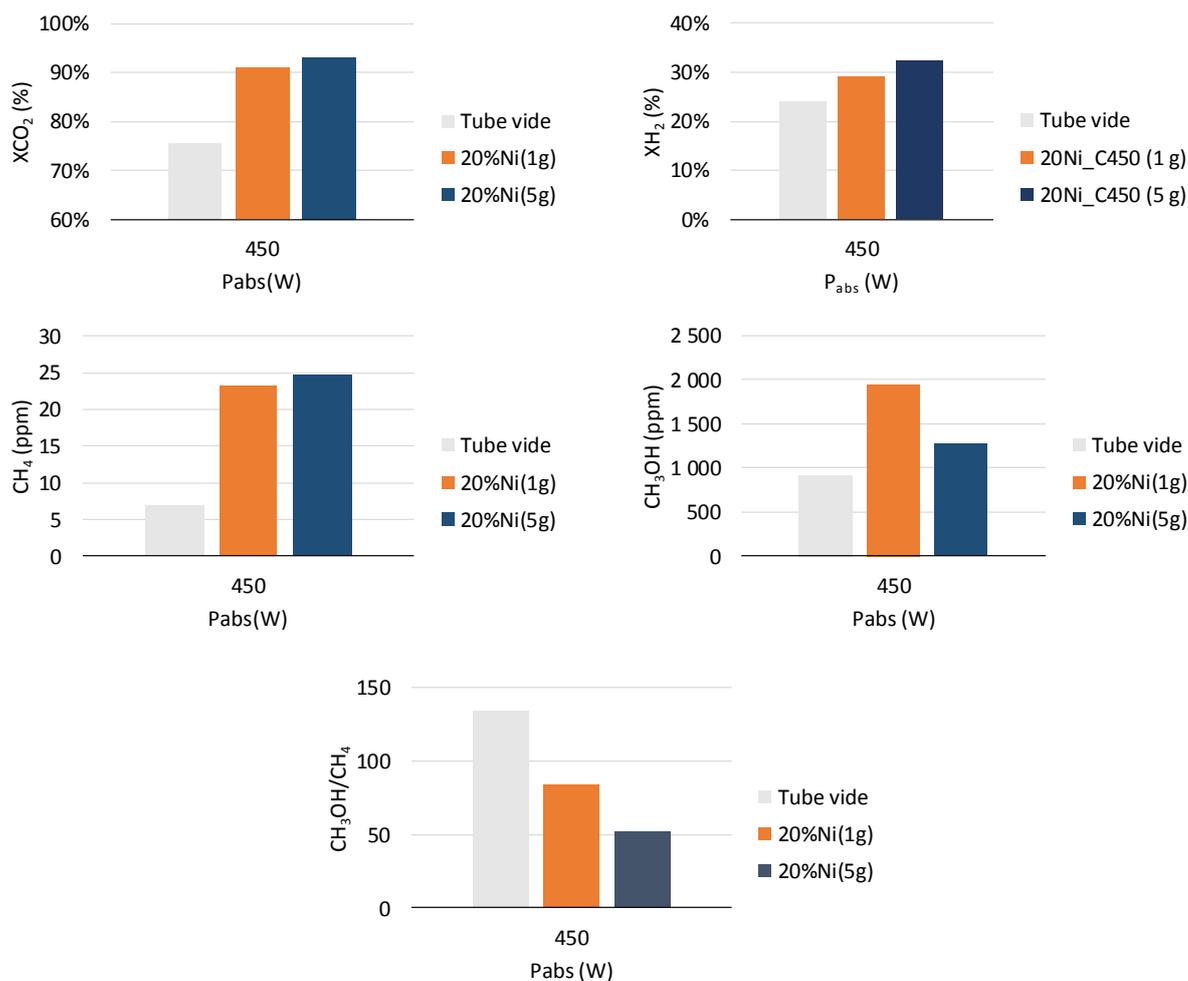


Figure V.24. Essai d'hydrogénation catalytique du CO₂ sous plasma micro-ondes $P_{abs} = 450$ W, débit total = 200 mL/min, position -13,5 cm

Cette figure montre que la conversion du CO₂ a augmenté de 75 % à 93 % lors de l'utilisation de 1 g de catalyseur. Cette augmentation de la conversion peut être due à la fois à la présence du catalyseur et à l'augmentation de SEI. Une légère augmentation de la conversion à 94 % est obtenue après augmentation de la masse de catalyseur de 1 g à 5 g. La synergie entre le plasma et le catalyseur se voit encore sur la production du méthane et du méthanol qui ont augmenté après ajout de catalyseur. La production de méthanol a augmenté de 900 ppm à 1900 ppm. Le ratio CH₃OH/CH₄ a diminué avec l'addition de catalyseur dans le réacteur de plasma, ce qui montre que la synergie plasma-catalyseur au nickel implique une vitesse de production de méthane plus élevée que celle du méthanol. La quantité de méthane produite avec catalyseur est 5 fois plus grande que celle sans catalyseur, alors que celle du méthanol est 2 fois plus grande que la quantité obtenue avec le plasma seul.

La position du lit de catalyseur a été ensuite variée dans le but d'évaluer son effet sur les produits obtenus. Le lit de catalyseur a été déplacé d'une distance de -20 cm de la ligne de référence jusqu'à arriver à cette ligne (position 0). Le plasma est concentré dans la cavité et il est difficile de savoir le moment où le lit touche le plasma. La durée entre deux essais est de 30 min environ, et donc le lit catalytique est à l'état stationnaire lors du prélèvement du gaz à la sortie.

Une puissance incidente de 600 W et un débit total de 200 mL/min sont utilisés. Une puissance absorbée de 430 W est gardée constante pour chaque position dans le but de détecter la position où l'influence de la température est le plus visible. La pression a varié entre 6,4 et 8,7 mbar à cause de la variation de la position lors de ces essais.

La Figure V.25 présente la conversion du CO₂, la pression dans le réacteur (a), et la production du méthane en ppm (b) en fonction de la position de fritté par rapport à la ligne de référence définie sur la Figure V.4.

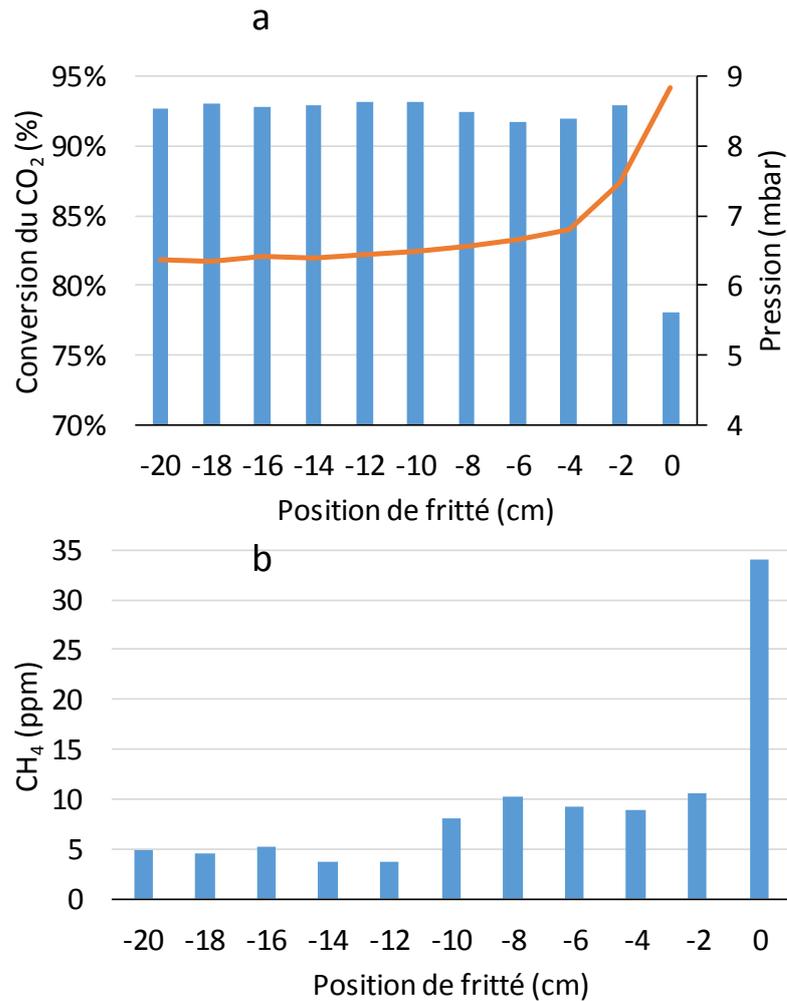


Figure V.25. Effet de la position du lit de catalyseur sur la conversion du CO₂ (a, bleu), sur la pression (a, courbe orange) et sur la production du méthane (b)

Il apparait que la conversion n'est pas affectée par la position du fritté. Sauf pour la position 0, la conversion a diminué de 93 % à 78 %. La pression a commencé à augmenter à partir de la position -4 cm, ce qui constitue une indication d'un changement de la configuration, soit un contact entre le lit de catalyseur et le plasma. Cette augmentation de la pression devient plus forte lors du passage à la position 0 cm. L'augmentation de la pression lors d'un contact entre le catalyseur et le plasma peut être référée à une variation de la densité du plasma ce qui a favorisé la recombinaison et donc a diminué la conversion.

De plus, lors de l'insertion du lit catalytique dans la cavité, une partie de la puissance des micro-ondes peut être consommée par les grains de catalyseurs, qui ne sont pas transparents aux micro-ondes. Ceci peut affaiblir la puissance du plasma et donc diminuer le taux de dissociation du CO₂ par le plasma.

La quantité de méthane produite en ppm (b) tend à augmenter en rapprochant le lit de catalyseur de la cavité. Cela peut s'expliquer par la variation de la température du lit avec sa position. L'augmentation importante de la production de méthane à la position 0 peut provenir de la variation de la densité du plasma causée par le catalyseur, en plus de l'effet catalytique de ce dernier. Nous avons également remarqué pendant cet essai l'arrêt de la production du méthanol pour les distances de moins de 10 cm de la ligne de référence. Ceci peut s'expliquer par une augmentation de la température à des valeurs qui défavorisent la méthanation, qui est favorisée à basse température (200 à 300 °C), surtout que le catalyseur utilisé n'est pas sélectif envers le méthanol. Une sélectivité en CO de 92 à 95 % a été obtenue lors de ces essais.

Le manque d'une production significative de méthane s'explique peut-être par l'absence de conditions favorables pour la méthanation en termes de température de lit. Même s'il est possible de modifier la température du lit en variant sa position dans le tube, cette variation reste faible (selon les mesures à la paroi du tube). Une variation significative de la température du lit peut avoir lieu en le déplaçant dans la zone de décharge (colonne de plasma). Et puisque le plasma est contracté lors de cet essai, en se rapprochant de la cavité, il est probable de passer d'une faible température (moins de 100 °C) à des centaines de degrés Celsius sur quelques millimètres, et donc de passer d'une basse température où le catalyseur n'est pas capable de convertir le CO (ou le CO₂ non dissocié) en méthane, à de très fortes températures où la thermodynamique favorise la production du CO.

Pour cela, il est décidé d'allonger le plasma en dehors de la cavité, et de le faire traverser le lit de catalyseur. Le but est de ramener les espèces actives vers le catalyseur, tout en conservant une température relativement basse.

Nous avons constaté la difficulté d'allonger le plasma en présence de l'H₂ qui cause la contraction du plasma et avec l'azote comme diluant. Nous avons donc décidé de changer le diluant pour de l'argon. Pour réussir à allonger le plasma, il est nécessaire de baisser la pression, et donc le débit total de gaz a été abaissé à 20 mL/min. Une puissance incidente de 1120 W est utilisée. Le court-circuit et l'adaptateur d'impédance sont réglés pour absorber la totalité de la puissance incidente. Le lit est placé 16 cm en dessous de la ligne de référence. Une quantité de méthane de 333 ppm est obtenue lors de cet essai. Cette quantité est égale à 66 fois celle obtenue lors de l'essai d'hydrogénation du CO₂ en mode post-plasma dans la

même position du lit. La quantité de méthanol a diminué à 468 ppm. Malgré le fait que les conditions opératoires sont très différentes entre les deux essais, la production du méthane est très peu influencée par la puissance du plasma, le débit total et la pression (section 2.5.1). Des essais supplémentaires doivent être donc effectués pour valider si c'est l'effet de l'introduction du lit dans le plasma qui a amené à produire plus du méthane, ou si c'est juste un effet des conditions dans lesquelles cet essai est effectué.

V.3. Conclusion

Dans ce chapitre, une investigation de la relation entre les trois domaines intervenants dans notre étude : les micro-ondes, le plasma et les procédés a été réalisée. La génération du plasma à partir des micro-ondes par accélération des électrons due au champ électrique est détaillée. La propagation des micro-ondes dans le plasma ainsi que l'effet des propriétés du plasma sont traités.

L'analyse d'un plasma libre généré à partir des mélanges $\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2$ par spectroscopie d'émission optique montre la présence de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote atomique, le CO, le CN le N_2^+ et le CO_2^+ . L'analyse du plasma en présence du catalyseur ne montre pas une modification dans le spectre.

Le gaz récupéré à la sortie de la pompe est analysé par chromatographie gazeuse couplée à un TCD et un FID, puis par une autre couplée à la spectrométrie de masse. Les différentes analyses montrent que le produit principal de l'hydrogénation du CO_2 sous plasma est le CO (avec une sélectivité supérieure à 90 %), avec de très faibles quantités de le CH_4 , CH_3OH et C_3H_8 (dans l'ordre de quelques ppm). Un autre composé est identifié à l'état de traces est le cyanogène lorsque l'azote est présent dans le mélange.

Les essais d'hydrogénation du CO_2 sous plasma micro-ondes sans catalyseur, et avec catalyseur en position post plasma (hors colonne du plasma) montre que le CO_2 converti est principalement dissocié par le plasma et que les chances d'intervention d'une réaction chimique dans sa conversion sont très faibles. Par contre, l'insertion du lit dans la cavité a montré une augmentation de la production du méthane malgré la diminution de la conversion.

L'augmentation de la pression partielle d' H_2 dans le mélange n'est pas bénéfique pour la conversion du CO_2 . Aucune amélioration dans la production de méthane n'est obtenue. De plus, l'utilisation de l'azote comme diluant ne paraît pas avantageuse vu la diminution de la conversion et l'augmentation du coût d'énergie obtenues.

Finalement, il paraît que le positionnement du lit catalytique dans la zone du plasma peut être plus intéressant du point de vue production du méthane que la position post plasma. Ceci est à étudier en détail et à valider par des travaux complémentaires pour identifier l'effet du catalyseur sur la densité du plasma.

Conclusions générales et perspectives

Les principaux objectifs de ce travail de recherche ont été : (1) le développement d'un procédé de méthanation du CO₂ compétitif à ceux existants et rapportés dans la bibliographie dans le cadre du concept Power-to-Gaz, (2) le développement d'un catalyseur performant pour la méthanation qui assure une production élevée de méthane à basse température et une résistance à la désactivation, (3) le développement d'un modèle cinétique à partir d'expériences réalisées dans un réacteur pour lequel des phénomènes thermiques sont à considérer et (4) la conception d'un procédé de méthanation du CO₂ sous plasma micro-ondes et l'étude des interactions plasma-catalyseur.

Des catalyseurs à base de Ni et Ni-Co supporté sur γ -Al₂O₃ ont été préparés sous forme d'extrudés par imprégnation humide. La teneur en nickel a été variée entre 5 et 25 %, et celle du cobalt entre 3 et 10 %. Deux températures de calcination ont été utilisées : 450 et 600 °C. Les catalyseurs préparés ont été ensuite caractérisés par DRX, adsorption N₂, H₂-TPR et adsorption CO et pyridine suivie par FTIR in-situ.

Les caractérisations effectuées sur les catalyseurs au nickel ont souligné l'importance de la température de calcination et de la teneur en nickel sur la nature des espèces présentes à la surface de catalyseurs. Une température de calcination de 450 °C favorise la formation de l'oxyde de nickel (NiO) réductible à plus basse température que les spinelles (NiAl₂O₄). De plus les catalyseurs calcinés à 450 °C montrent une dispersion du métal et une surface spécifique BET plus élevées que celles des catalyseurs calcinés à 600 °C. L'augmentation de la teneur en nickel de 5 à 20 % résulte en une amélioration de l'activité du catalyseur à cause de la formation de plus d'oxyde de nickel (NiO). De plus, il est constaté que la légère augmentation de la taille des particules de nickel entre 5 et 20 % Ni favorise l'activité du catalyseur en méthanation. L'augmentation de cette taille implique des faibles interactions nickel-support ce qui favorise la formation de NiO et augmente la réductibilité du catalyseur. Une teneur de 20 % en nickel a été trouvée optimale lors des essais catalytiques de méthanation du CO₂ dans un réacteur à lit fixe. L'activité catalytique supérieure de ce catalyseur est expliquée par une meilleure réductibilité parmi les catalyseurs au nickel, et un pourcentage d'espèces bien dispersées le plus élevé.

L'addition du cobalt sur les catalyseurs à base de nickel a impliqué un effet opposé sur la dispersion du métal et sur sa réductibilité. Ce double effet a dicté l'activité catalytique des catalyseurs, et donc il n'a pas été possible de voir une amélioration avec les catalyseurs à 20 % Ni dopés au cobalt à cause de la contrebalance entre la réductibilité et la dispersion des métaux. Une amélioration de l'activité de catalyseur 10Ni10Co à basse température a été obtenue grâce à de l'augmentation de sa réductibilité sans aucune affectation de la dispersion du métal. Nous supposons donc qu'un effet positif du cobalt sur l'activité des catalyseurs est visible à faible teneur en nickel. De plus, la diminution de l'acidité du catalyseur après addition du cobalt peut être favorable pour l'adsorption du CO₂, qui a un caractère acide.

L'évaluation de la stabilité des trois catalyseurs 20Ni_C450, 10Ni_C450 et 10Ni10Co dans la méthanation du CO₂ à 350 °C montre une stabilité remarquable pendant 200 h de réaction, et supérieure par rapport à ce qui est rapporté dans la bibliographie. Aucune diminution de la conversion du CO₂, ni de la sélectivité en méthane n'est détectée pendant les 200 h. La comparaison de la production de méthane obtenue avec ces trois catalyseurs avec des catalyseurs similaires de la bibliographie montre qu'ils sont parmi les plus performants en termes de production de méthane par gramme de nickel (ou de catalyseur).

En fin de cette partie expérimentale sur les catalyseurs, les extrudés du catalyseur 20Ni_C450, trouvé le plus actif en méthanation, ont été testés dans un réacteur de plus grand diamètre (R2), dans le but de définir leur performance à plus grande échelle. L'activité du catalyseur n'a pas été trop affectée lors du passage de la poudre aux extrudés et un facteur d'efficacité de 0,79 a été estimé.

Une modélisation cinétique dans le réacteur a été menée compte tenu de la forte exothermicité de la réaction. Les données nécessaires à la modélisation cinétique ont été récupérées dans le réacteur R1 (diamètre interne 4 mm) contenant 0,5 g de catalyseur dilué dans 0,5 g d'alumine. Un modèle de réacteur permettant une estimation de la température sur la longueur du lit catalytique et de la conversion locale en fonction de la température a été développé. Le modèle cinétique empirique de Lunde et Kester (1973) a été utilisé pour en sortir une loi de vitesse exprimée en fonction de la conversion locale dans le lit catalytique. Le modèle cinétique développé permet une bonne prédiction de la conversion pour des températures du four entre 200 et 400 °C des ratio H₂/CO₂ entre 1 et 9, ce qui constitue une extension des conditions par rapport aux résultats de Lunde et Kester (1973). Cependant, le

modèle de réacteur couplé à ce modèle cinétique ne tient pas compte de la conduction latérale de chaleur dans le tube en acier inoxydable et à travers la laine de quartz situé au-dessus du lit catalytique, et donc, une surestimation de la température à l'entrée du réacteur est obtenue. Les conversions prédites dans le réacteur R3 sont donc plus élevées que celles obtenues expérimentalement.

Dans le dernier chapitre, un travail prospectif visant à relier les trois domaines : micro-ondes, plasma et procédés est menée. La différence des notions entre ces différents secteurs, telles que la température, la nature des espèces et la conversion est détaillée. L'analyse du plasma par spectroscopie d'émission optique montre que les espèces présentes dans le plasma (selon le cas) sont l'hydrogène, l'azote et l'oxygène atomique, le CO, le CN, l'OH, le N_2^+ et le CO_2^+ . Les essais d'hydrogénation du CO_2 sous plasma seul montrent une dominance de la dissociation du CO_2 dans le plasma en CO, avec la formation d'une faible quantité de méthane et de méthanol. La conversion du CO_2 est affectée dans ce cas par l'apport d'énergie spécifique (SEI), par le débit total et par la pression dans le réacteur. L'augmentation de SEI implique une augmentation de la conversion du CO_2 car plus d'énergie est apportée au système. Tandis que l'augmentation de débit total induit une réduction de temps de séjour et donc une diminution de la conversion. La dilution par l'azote des gaz entrant dans le réacteur ne paraît pas souhaitable. En effet, sa présence entraîne de formation de produits secondaires indésirables dans notre étude, et augmente le coût d'énergie.

Le couplage plasma-catalyseur en mode post plasma (lit catalytique hors colonne du plasma) n'est pas bénéfique pour la production du méthane. L'insertion du lit catalytique dans la colonne du plasma paraît plus intéressante car elle permet un contact direct entre les espèces excitées et la surface du catalyseur. Les essais effectués dans ce chapitre ne permettent pas une production significative du méthane, mais ils mettent en place une base pour démarrer un projet de recherche ciblé vers la production de méthane en utilisant le plasma micro-ondes.

Perspectives

Plusieurs perspectives peuvent être envisagées dans le cadre des conclusions de cette thèse.

L'effet du cobalt sur les catalyseurs à base de nickel a été identifié. Par contre, l'étude portant à faire varier la teneur en nickel et en cobalt dans le but de trouver les pourcentages de métaux qui permettent une meilleure activité de catalyseur à basse température doit être complétée. De plus, des analyses par spectroscopie infrarouge *operando* en utilisant les deux catalyseurs, à base de nickel seul et à base de nickel cobalt, permettraient d'identifier l'effet du cobalt sur le mécanisme de la réaction de méthanation du CO₂.

De plus, en termes de maîtrise de la thermicité, il a été montré dans cette thèse que l'augmentation de la teneur en nickel favorise la réaction et donc conduit à plus d'exothermicité. Il sera donc intéressant de réaliser des essais catalytiques dans un réacteur rempli avec des catalyseurs au nickel ayant différentes teneurs en métal, et dont le gradient de nickel serait croissant entre l'entrée et la sortie du réacteur.

Dans le cadre du projet GENCOMM, le CO₂ provient d'un biodigesteur mélangé avec du méthane, de l'eau et du H₂S. Il sera donc important de créer une matrice plus proche du gaz réel pour tester un catalyseur au nickel et un autre au cobalt et évaluer leur stabilité dans les conditions réelles de fonctionnement. Il est vrai que des processus de séparation et de purification du gaz peuvent être utilisés en amont du réacteur de méthanation, mais la possibilité d'alimentation du réacteur par le mélange provenant du biodigesteur en direct sans impacter le catalyseur en place constitue un enjeu économique et énergétique.

Les données nécessaires à la modélisation cinétique doivent être récupérées dans un réacteur qui ressemble au réacteur R3 avec plus de thermocouples dans le but de vérifier le profil de température dans le lit. Plus de paramètres doivent être mesurés tels que la température à la paroi du réacteur. De la poudre de catalyseur ayant une taille inférieure à 100 µm doit être diluée dans l'alumine, ou dans un matériau plus conducteur tel que le SiC, pour limiter au maximum l'effet de l'exothermicité de la réaction et des limitations diffusionnelles, surtout le transfert de chaleur entre le fluide et les grains du catalyseur, trouvé limitant lors de notre étude.

Le modèle cinétique traité suppose l'existence d'une seule réaction, la méthanation du CO₂. La définition d'un mécanisme précis de la réaction et le développement d'un modèle qui tient compte de plusieurs réactions ayant lieu (comme la réaction de gaz à l'eau inverse et la méthanation du CO) peut apporter une amélioration de la prédiction de la vitesse de réaction.

Le modèle de réacteur couplé au modèle cinétique utilisé dans cette thèse est un modèle unidimensionnel développé en supposant un écoulement dans un réacteur piston. Ce modèle peut être amélioré en rajoutant les variations axiales dans le lit qui doivent être non négligeable, et les variations rotationnelles, ce qui constitue un passage à un modèle tridimensionnel. Plus de complexité peut être aussi donnée au modèle en incluant un modèle de diffusion dans un milieu poreux ce qui permet se rapprocher plus des conditions réelles dans le lit catalytique.

De plus, la description des phénomènes thermiques ayant lieu dans le réacteur doit être améliorée en tenant compte de tous les phénomènes de transfert ayant lieu, tels que le transfert de chaleur vers le lit du quartz situé en dessus du lit catalytique.

Les essais réalisés sur l'hydrogénation du CO₂ avec et sans catalyseur nous permettent de fournir quelques recommandations qui permettent d'effectuer des études plus ciblées qui permettent une meilleure compréhension du couplage plasma-catalyseur.

Après les différents essais effectués, nous insistons sur le besoin d'études plus standardisées en termes de conditions et de paramètres utilisés. D'abord, plus de contrôle de la pression est nécessaire. Ceci est possible en utilisant une pompe qui permet de réguler la pression en changeant sa vitesse de rotation, ce qui permet d'effectuer des études à pression constante et d'éliminer l'effet de la pression lors de l'étude de l'effet des autres paramètres.

Ensuite, plus d'études sur l'effet des gaz diluants doivent être effectuées. Les produits obtenus à la sortie de réacteur doivent être bien analysés et identifiés car ça peut ouvrir des perspectives vers des produits intéressants (par exemple comme le cyanogène dans le cas de l'azote comme diluant).

Le catalyseur utilisé lors des essais d'hydrogénation sous plasma est le catalyseur 20Ni_C450, démontré performant (actif, sélectif et très stable) lors des essais classiques. Cependant, un catalyseur efficace sous chauffage classique n'est pas forcément actif sous plasma. Une étude comprenant différents métaux actifs supportés sur plusieurs supports peut

constituer un sujet intéressant qui peut clarifier plusieurs points sur l'interaction plasma-catalyseur.

Plus de travail sur le couplage plasma-catalyseur, en introduisant le lit catalytique dans la colonne de plasma doit être effectué. Dans le cas où le lit de catalyseur est positionné en post-plasma (hors de la colonne du plasma), les espèces actives (ions, molécules activées...) disparaissent avant d'arriver à la surface de catalyseur. Placer le lit catalytique dans la colonne de plasma sert à ramener les espèces actives vers la surface catalytique pour faciliter le déroulement de la réaction chimique.

Sur l'aspect procédé, un essai consistant à coupler le chauffage classique avec le plasma permet de savoir si c'est la température qui empêche la formation du méthane. Il s'agit d'utiliser une coque chauffante pour chauffer le lit de catalyseur qui est soit hors plasma, soit mis en contact avec le plasma. Allonger le plasma jusqu'au lit catalytique chaud permet de mettre les espèces actives en contact avec le catalyseur chaud, et donc d'étudier l'effet du plasma sur les produits formés.

Allonger le plasma micro-ondes permet de créer un gradient de température entre le centre et le bout du plasma. Il sera intéressant ensuite de déplacer le lit catalytique dans la colonne du plasma avec des incréments très étroits dans le but de trouver la position dans la colonne du plasma où la température favorise la formation du méthane.

De plus, il sera intéressant d'essayer le surfaguide au lieu de la cavité utilisée dans cette étude. Le surfaguide permet de monter en pression ce qui est favorable à la méthanation du point de vue thermodynamique.

Sur le type de réacteur, il semble qu'un couplage plasma-réacteur structuré n'ait pas été exploité dans la bibliographie. Une décharge dans ce type de réacteur paraît intéressante vu que le plasma va être généré dans des micro-canaux et l'interaction plasma-catalyseur sera beaucoup plus forte que dans le cas d'une décharge dans un lit fixe. Une telle étude peut apporter une nouveauté sur les interactions plasma catalyseur et sur le procédé de méthanation du CO₂.

Références bibliographiques

- Abate, S., Mebrahtu, C., Giglio, E., Deorsola, F., Bensaid, S., Perathoner, S., Pirone, R., and Centi, G. (2016). Catalytic Performance of γ -Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂-CeO₂ Composite Oxide Supported Ni-Based Catalysts for CO₂ Methanation. *Ind. Eng. Chem. Res.* 55, 4451–4460.
- Abe, T., Tanizawa, M., Watanabe, K., and Taguchi, A. (2009). CO₂ methanation property of Ru nanoparticle-loaded TiO₂ prepared by a polygonal barrel-sputtering method. *Energy Environ. Sci.* 2, 315–321.
- Aerts, R., Somers, W., and Bogaerts, A. (2015). Carbon Dioxide Splitting in a Dielectric Barrier Discharge Plasma: A Combined Experimental and Computational Study. *ChemSusChem* 8, 702–716.
- Agnelli, M., Kolb, M., and Mirodatos, C. (1994). CO Hydrogenation on a Nickel Catalyst : 1. Kinetics and Modeling of a Low-Temperature Sintering Process. *J. Catal.* 148, 9–21.
- Aksoylu, A.E., Akin, A.N., Önsan, Z.I., and Trimm, D.L. (1996). Structure/activity relationships in coprecipitated nickel-alumina catalysts using CO₂ adsorption and methanation. *Appl. Catal. Gen.* 145, 185–193.
- Aldana, P.A.U., Ocampo, F., Kobl, K., Louis, B., Thibault-Starzyk, F., Daturi, M., Bazin, P., Thomas, S., and Roger, A.C. (2013). Catalytic CO₂ valorization into CH₄ on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. *Catal. Today* 215, 201–207.
- Anizon, J-Y., Lemaire, B., and Surbled, M. (2003). Extraction assistée par micro-ondes. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro>
- Aresta, M., and Dibenedetto, A. (2007). Utilisation of CO₂ as a chemical feedstock: opportunities and challenges. *Dalton Trans.* 0, 2975–2992.
- Areva, 2014, Hydrogen energy storage: power ramp-up at the MYRTE test platform, Consulté le 29 août 2019, <http://www.sa.areva.com/EN/news-10206/hydrogen-energy-storage-power-rampup-at-the-myрте-test-platform.html>
- Arnoldy, P., and Moulijn, J.A. (1985). Temperature-programmed reduction of CoOAl₂O₃ catalysts. *J. Catal.* 93, 38–54.
- Ashford, B., and Tu, X. (2017). Non-thermal plasma technology for the conversion of CO₂. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 3, 45–49.
- Ashok, J., Ang, M.L., and Kawi, S. Enhanced activity of CO₂ methanation over Ni/CeO₂-ZrO₂ catalysts: Influence of preparation methods. *Catal. Today*.
- Audi e-gas Projekt, Consulté le 29 août 2018. <http://www.powertogas.info/power-to-gas/pilotprojekte-im-ueberblick/audi-e-gas-projekt/>.
- Aziz, M. a. A., Jalil, A.A., Triwahyono, S., and Ahmad, A. (2015). CO₂ methanation over heterogeneous catalysts: recent progress and future prospects. *Green Chem.* 17, 2647–2663.
- Aziz, M.A.A., Jalil, A.A., Triwahyono, S., and Sidik, S.M. (2014). Methanation of carbon dioxide on metal-promoted mesostructured silica nanoparticles. *Appl. Catal. Gen.* 486, 115–122.
- Azzolina Jury, F., Polaert, I., Estel, L., and Pierella, L.B. (2014). Enhancement of synthesis of ZSM-11 zeolite by microwave irradiation. *Microporous Mesoporous Mater.* 198, 22–28.
- Azzolina-Jury, F. (2019). Novel boehmite transformation into γ -alumina and preparation of efficient nickel base alumina porous extrudates for plasma-assisted CO₂ methanation. *J. Ind. Eng. Chem.* 71, 410–424.

- Azzolina-Jury, F., Bento, D., Henriques, C., and Thibault-Starzyk, F. (2017). Chemical engineering aspects of plasma-assisted CO₂ hydrogenation over nickel zeolites under partial vacuum. *J. CO₂ Util.* 22, 97–109.
- Bacariza, M.C., Graça, I., Westermann, A., Ribeiro, M.F., Lopes, J.M., and Henriques, C. (2016). CO₂ Hydrogenation Over Ni-Based Zeolites: Effect of Catalysts Preparation and Pre-reduction Conditions on Methanation Performance. *Top. Catal.* 59, 314–325.
- Baraj, E., Vagaský, S., Hlinčík, T., Ciahotný, K., and Tekáč, V. (2016). Reaction mechanisms of carbon dioxide methanation. *Chem. Pap.* 70, 395–403.
- Barret, Joyner, and Halend (1950). The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms - *Journal of the American Chemical Society* (ACS Publications).
- Bartholomew, C.H. (2001). Mechanisms of catalyst deactivation. *Appl. Catal. Gen.* 212, 17–60.
- Bartholomew, C.H., and Pannell, R.B. (1980). The stoichiometry of hydrogen and carbon monoxide chemisorption on alumina- and silica-supported nickel. *J. Catal.* 65, 390–401.
- Bartholomew, C.H., and Vance, C.K. (1985). Effects of support on the kinetics of carbon hydrogenation on nickel. *J. Catal.* 91, 78–84.
- Bartholomew, C.H., Weatherbee, G.D., and Jarvi, G.A. (1979). Sulfur poisoning of nickel methanation catalysts: I. in situ deactivation by H₂S of nickel and nickel bimetallics. *J. Catal.* 60, 257–269.
- Basila, M.R., Kantner, T.R., and Rhee, K.H. (1964). The Nature of the Acidic Sites on a Silica-Alumina. Characterization by Infrared Spectroscopic Studies of Trimethylamine and Pyridine Chemisorption¹. *J. Phys. Chem.* 68, 3197–3207.
- Beuls, A., Swalus, C., Jacquemin, M., Heyen, G., Karelavic, A., and Ruiz, P. (2012). Methanation of CO₂: Further insight into the mechanism over Rh/γ-Al₂O₃ catalyst. *Appl. Catal. B Environ.* 113–114, 2–10.
- Bian, L., Zhang, L., Xia, R., and Li, Z. (2015). Enhanced low-temperature CO₂ methanation activity on plasma-prepared Ni-based catalyst. *J. Nat. Gas Sci. Eng.* 27, 1189–1194.
- Billoux, T. (2013). Élaboration d'une base de données radiatives pour des plasmas de type CwHxOyNz et application au transfert radiatif pour des mélanges air, CO₂ et CO-H₂. Thèse. Toulouse 3.
- Bilous, O., and Amundson, N.R. (1955). Chemical reactor stability and sensitivity. *AIChE J.* 1, 513–521.
- Blunden, J., and Arndt, D. (2019). State of the Climate - American Meteorological Society. September 2019
- Bogaerts, A., Neyts, E., Gijbels, R., and van der Mullen, J. (2002). Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 57, 609–658.
- Bogaerts, A., Kozák, T., Laer, K. van, and Snoeckx, R. (2015). Plasma-based conversion of CO₂: current status and future challenges. *Faraday Discuss.* 183, 217–232.
- Bongers, W., Bouwmeester, H., Wolf, B., Peeters, F., Welzel, S., Bekerom, D. van den, Harder, N. den, Goede, A., Graswinckel, M., Groen, P.W., et al. (2017). Plasma-driven dissociation of CO₂ for fuel synthesis. *Plasma Process. Polym.* 14, 1600126.
- Bongers, W.A., Welzel, S., Groen, P.W., and Walker, M. (2015). Developments in CO₂ dissociation using non-equilibrium microwave plasma activation for solar fuels. 4.
- Borgschulte, A., Gallandat, N., Probst, B., Suter, R., Callini, E., Ferri, D., Arroyo, Y., Erni, R., Geerlings, H., and Züttel, A. (2013). Sorption enhanced CO₂ methanation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15, 9620–9625.

- BP (2019), BP Statistical Review of World energy, June 2019. Consulté le 26 Août 2019, <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>.
- Brown, R., Cooper, M.E., and Whan, D.A. (1982). Temperature programmed reduction of alumina-supported iron, cobalt and nickel bimetallic catalysts. *Appl. Catal.* 3, 177–186.
- Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller, E. (1938). Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* 60, 309–319.
- Buang, N.A., Bakar, W.A.W.A., Marsin, F.M., and Razali, M.H. (2008). CO₂/H₂ methanation on nickel oxide based catalyst doped with various elements for the purification of natural gas. *Malays. J Anal Sci* 12, 217–223.
- Cai, M., Wen, J., Chu, W., Cheng, X., and Li, Z. (2011). Methanation of carbon dioxide on Ni/ZrO₂-Al₂O₃ catalysts: Effects of ZrO₂ promoter and preparation method of novel ZrO₂-Al₂O₃ carrier. *J. Nat. Gas Chem.* 20, 318–324.
- Capezzuto, P., Cramarossa, F., D'Agostino, R., and Molinari, E. (1976). Contribution of vibrational excitation to the rate of carbon dioxide dissociation in electrical discharges. *J. Phys. Chem.* 80, 882–888.
- Capitelli, M., and Molinari, E. (1980). Kinetics of dissociation processes in plasmas in the low and intermediate pressure range. In *Plasma Chemistry II*, (Springer Berlin Heidelberg), pp. 59–109.
- Cassiano-Gaspar, S., Bazer-Bachi, D., Chevalier, J., Lécolier, E., Jorand, Y., and Rouleau, L. (2014). Novel extrudates based on the multiscale packing of alumina particles and boehmite or aluminophosphate binders. *Powder Technol.* 255, 74–79.
- Chave, C., Boisse-Laporte, C., Marec, J., and Leprince, Ph. (1991). Nitrogen microwave discharge as a source of excited neutral species for possible surface treatment. *Mater. Sci. Eng. A* 140, 494–498.
- Chen, G. (2017). A study of microwave plasma-assisted CO₂ conversion by plasma catalysis.
- Chen, G., Britun, N., Godfroid, T., Georgieva, V., Snyders, R., and Delplancke-Ogletree, M.-P. (2017). An overview of CO₂ conversion in a microwave discharge: the role of plasma-catalysis. *J. Phys. Appl. Phys.* 50, 084001.
- Chen, G., Britun, N., Godfroid, T., Delplancke - Ogletree, M.-P., and Snyders, R. (2017). Role of Plasma Catalysis in the Microwave Plasma - Assisted Conversion of CO₂. *Green Chem. Process. Synth.*
- Chen, H.L., Lee, H.M., Chen, S.H., Chao, Y., and Chang, M.B. (2008). Review of plasma catalysis on hydrocarbon reforming for hydrogen production—Interaction, integration, and prospects. *Appl. Catal. B Environ.* 85, 1–9.
- Chen, L., Zhu, Q., and Wu, R. (2011). Effect of Co–Ni ratio on the activity and stability of Co–Ni bimetallic aerogel catalyst for methane Oxy-CO₂ reforming. *Int. J. Hydrog. Energy* 36, 2128–2136.
- Choudhary, V.R., Rajput, A.M., Prabhakar, B., and Mamman, A.S. (1998). Partial oxidation of methane to CO and H₂ over nickel and/or cobalt containing ZrO₂, ThO₂, UO₂, TiO₂ and SiO₂ catalysts. *Fuel* 77, 1803–1807.
- Chun, S.M., Hong, Y.C., and Choi, D.H. (2017). Reforming of methane to syngas in a microwave plasma torch at atmospheric pressure. *J. CO₂ Util.* 19, 221–229.
- Cybulski, A., and Moulijn, J.A. (2005). *Structured Catalysts and Reactors* (CRC Press).
- Czylkowski, D., Hrycak, B., Jasiński, M., Dors, M., and Mizeraczyk, J. (2016). Microwave plasma-based method of hydrogen production via combined steam reforming of methane. *Energy* 113, 653–661.

- Damyanova, S., Daza, L., and Fierro, J.L.G. (1996). Surface and Catalytic Properties of Lanthanum-Promoted Ni/Sepiolite Catalysts for Styrene Hydrogenation. *J. Catal.* 159, 150–161.
- Danaci, S., Protasova, L., Lefevre, J., Bedel, L., Guilet, R., and Marty, P. (2016). Efficient CO₂ methanation over Ni/Al₂O₃ coated structured catalysts. *Catal. Today* 273, 234–243.
- Daroughegi, R., Meshkani, F., and Rezaei, M. (2017). Enhanced activity of CO₂ methanation over mesoporous nanocrystalline Ni–Al₂O₃ catalysts prepared by ultrasound-assisted co-precipitation method. *Int. J. Hydrog. Energy* 42, 15115–15125.
- Daturi, M., Binet, C., Lavalley, J.C., and Blanchard, G. (2000). Surface FTIR investigations on CexZr1–xO₂ system. *Surf. Interface Anal.* 30, 273–277.
- Debord, B. (2013) Génération et micro-confinement de plasmas micro-ondes dans des fibres optiques creuses microstructures.
- Delmelle, R., Duarte, R.B., Franken, T., Burnat, D., Holzer, L., Borgschulte, A., and Heel, A. (2016). Development of improved nickel catalysts for sorption enhanced CO₂ methanation. *Int. J. Hydrog. Energy* 41, 20185–20191.
- Ducamp, J., Bengaouer, A., Baurens, P., Fechete, I., Turek, P., and Garin, F. (2017). Statu quo sur la méthanation du dioxyde de carbone : une revue de la littérature. *Comptes Rendus Chim.*
- Eckle, S., Anfang, H.-G., and Behm, R.J. (2011). Reaction Intermediates and Side Products in the Methanation of CO and CO₂ over Supported Ru Catalysts in H₂-Rich Reformate Gases. *J. Phys. Chem. C* 115, 1361–1367.
- Eliasson, B., and Kogelschatz, U. (1991). Nonequilibrium volume plasma chemical processing. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 19, 1063–1077.
- Emeis, C.A. (1993). Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts. *J. Catal.* 141, 347–354.
- Erdöhelyi, A., Pásztor, M., and Solymosi, F. (1986). Catalytic hydrogenation of CO₂ over supported palladium. *J. Catal.* 98, 166–177.
- European Environment Agency (2018), Renewable energy in Europe 2018: recent growth and knock-on effects. Consulté le 26 Août 2019, <https://www.eea.europa.eu/publications/renewable-energy-in-europe-2018>.
- Falbo, L., Martinelli, M., Visconti, C.G., Lietti, L., Bassano, C., and Deiana, P. (2018). Kinetics of CO₂ methanation on a Ru-based catalyst at process conditions relevant for Power-to-Gas applications. *Appl. Catal. B Environ.* 225, 354–363.
- Falcinelli, S., Capriccioli, A., Pirani, F., Vecchiocattivi, F., Stranges, S., Martì, C., Nicoziani, A., Topini, E., and Laganà, A. (2017). Methane production by CO₂ hydrogenation reaction with and without solid phase catalysis. *Fuel* 209, 802–811.
- Fan, Z., Sun, K., Rui, N., Zhao, B., and Liu, C. (2015). Improved activity of Ni/MgAl₂O₄ for CO₂ methanation by the plasma decomposition. *J. Energy Chem.* 24, 655–659.
- Fitzharris, W.D., Katzer, J.R., and Manogue, W.H. (1982). Sulfur deactivation of nickel methanation catalysts. *J. Catal.* 76, 369–384.
- Foo, S.Y., Cheng, C.K., Nguyen, T.-H., and Adesina, A.A. (2010). Oxidative CO₂ Reforming of Methane on Alumina-Supported Co–Ni Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 10450–10458.
- Fridman, A. (2008). *Plasma Chemistry* by Alexander Fridman.
- Fuente, J.F. de la, Kiss, A.A., Radoiu, M.T., and Stefanidis, G.D. (2017). Microwave plasma emerging technologies for chemical processes. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 92, 2495–2505.

- De la Fuente, J.F., Moreno, S.H., Stankiewicz, A.I., and Stefanidis, G.D. (2016). Reduction of CO₂ with hydrogen in a non-equilibrium microwave plasma reactor. *Int. J. Hydrog. Energy* 41, 21067–21077.
- Fukuhara, C., Hayakawa, K., Suzuki, Y., Kawasaki, W., and Watanabe, R. (2017). A novel nickel-based structured catalyst for CO₂ methanation: A honeycomb-type Ni/CeO₂ catalyst to transform greenhouse gas into useful resources. *Appl. Catal. Gen.* 532, 12–18.
- Gao, J., Wang, Y., Ping, Y., Hu, D., Xu, G., Gu, F., and Su, F. (2012). A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv.* 2, 2358–2368.
- Gao, J., Liu, Q., Gu, F., Liu, B., Zhong, Z., and Su, F. (2015). Recent advances in methanation catalysts for the production of synthetic natural gas. *RSC Adv.* 5, 22759–22776.
- Garbarino, G., Riani, P., Magistri, L., and Busca, G. (2014). A study of the methanation of carbon dioxide on Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure. *Int. J. Hydrog. Energy* 39, 11557–11565.
- Garbarino, G., Bellotti, D., Riani, P., Magistri, L., and Busca, G. (2015). Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃ and Ni/Al₂O₃ catalysts at atmospheric pressure: Catalysts activation, behaviour and stability. *Int. J. Hydrog. Energy* 40, 9171–9182.
- Garbarino, G., Bellotti, D., Finocchio, E., Magistri, L., and Busca, G. (2016). Methanation of carbon dioxide on Ru/Al₂O₃: Catalytic activity and infrared study. *Catal. Today* 277, Part 1, 21–28.
- Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R., and Kolb, T. (2016). Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. *Renew. Energy* 85, 1371–1390.
- Graça, I., González, L.V., Bacariza, M.C., Fernandes, A., Henriques, C., Lopes, J.M., and Ribeiro, M.F. (2014). CO₂ hydrogenation into CH₄ on NiHNaUSY zeolites. *Appl. Catal. B Environ.* 147, 101–110.
- GRDF, Prescriptions Techniques GRDF (2017). Consulté le 26 Août 2019, <https://www.grdf.fr/documents/10184/3448557/Prescriptions+techniques+GRDF.pdf/684f33b5-0ee1-4c73-8324-a1ecb7e5d418>
- Van Hardeveld, R., and Hartog, F. (1972). Influence of Metal Particle Size in Nickel-on-Aerosil Catalysts on Surface Site Distribution, Catalytic Activity, and Selectivity. In *Advances in Catalysis*, D.D. Eley, H. Pines, and P.B. Weisz, eds. (Academic Press), pp. 75–113.
- Hu, J., Brooks, K.P., Holladay, J.D., Howe, D.T., and Simon, T.M. (2007). Catalyst development for microchannel reactors for martian in situ propellant production. *Catal. Today* 125, 103–110.
- Hwang, S., Hong, U.G., Lee, J., Baik, J.H., Koh, D.J., Lim, H., and Song, I.K. (2012). Methanation of Carbon Dioxide Over Mesoporous Nickel–M–Alumina (M = Fe, Zr, Ni, Y, and Mg) Xerogel Catalysts: Effect of Second Metal. *Catal. Lett.* 142, 860–868.
- Jasiński, M., Dors, M., Nowakowska, H., Nichipor, G.V., and Mizeraczyk, J. (2011). Production of hydrogen via conversion of hydrocarbons using a microwave plasma. *J. Phys. Appl. Phys.* 44, 194002.
- Jwa, E., Lee, S.B., Lee, H.W., and Mok, Y.S. (2013). Plasma-assisted catalytic methanation of CO and CO₂ over Ni–zeolite catalysts. *Fuel Process. Technol.* 108, 89–93.
- International Energy Agency, (2018). World energy outlook 2018. Consulté le 26 Septembre 2019 <https://www.iea.org/weo2018/>
- Karelovic, A., and Ruiz, P. (2013). Mechanistic study of low temperature CO₂ methanation over Rh/TiO₂ catalysts. *J. Catal.* 301, 141–153.

- Kim, A., Sanchez, C., Patriarche, G., Ersen, O., Moldovan, S., Wisnet, A., Sassoie, C., and P. Debecker, D. (2016). Selective CO₂ methanation on Ru/TiO₂ catalysts: unravelling the decisive role of the TiO₂ support crystal structure. *Catal. Sci. Technol.* 6, 8117–8128.
- Kogelschatz, U., Eliasson, B., and Egli, W. (1999). From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges. *Pure Appl. Chem.* 71, 1819–1828.
- Koh, A.C.W., Chen, L., Kee Leong, W., Johnson, B.F.G., Khimyak, T., and Lin, J. (2007). Hydrogen or synthesis gas production via the partial oxidation of methane over supported nickel–cobalt catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* 32, 725–730.
- Kopyscinski, J., Schildhauer, T.J., and Biollaz, S.M.A. (2010). Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. *Fuel* 89, 1763–1783.
- Kowalczyk, Z., Stołecki, K., Raróg-Pilecka, W., Miśkiewicz, E., Wilczkowska, E., and Karpiński, Z. (2008). Supported ruthenium catalysts for selective methanation of carbon oxides at very low CO_x/H₂ ratios. *Appl. Catal. Gen.* 342, 35–39.
- Koytsoumpa, E.I., and Karellas, S. (2018). Equilibrium and kinetic aspects for catalytic methanation focusing on CO₂ derived Substitute Natural Gas (SNG). *Renew. Sustain. Energy Rev.* 94, 536–550.
- Kubelkova', L., Nova'kova', J., Jaeger, N.I., and Schulz-Ekloff, G. (1993). Characterization of nickel species at Ni/γ-Al₂O₃ and Ni/faujasite catalysts by carbon monoxide adsorption. *Appl. Catal. Gen.* 95, 87–101.
- Kwak, J.H., Kovarik, L., and Szanyi, J. (2013). CO₂ Reduction on Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Cluster Size Dependence of Product Selectivity. *ACS Catal.* 3, 2449–2455.
- Latrasse, L. (2007). Conception, caractérisation et applications des plasmas micro-onde en configuration matricielle.
- Lavalley, J.C. (1996). Infrared spectrometric studies of the surface basicity of metal oxides and zeolites using adsorbed probe molecules. *Catal. Today* 27, 377–401.
- Le, T.A., Kim, M.S., Lee, S.H., Kim, T.W., and Park, E.D. (2017). CO and CO₂ methanation over supported Ni catalysts. *Catal. Today* 293–294, 89–96.
- Lebedev, Y.A. (2010). Microwave discharges: generation and diagnostics. *J. Phys. Conf. Ser.* 257, 012016.
- Legasov, V.A., Zhivotov, V.K., Krashennnikov, E.G., Krotov, M.F., Patrushev, B.I., Rusanov, V.D., Rykunov, G.V., Spektor, A.M., Fridman, A.A., and Sholin, G.V. (1978). Nonequilibrium plasma-chemical process of the decomposition of CO₂ in HF and UHF discharges. *Akad. Nauk SSSR Dokl.* 238, 66–69.
- Legras, B., Ordonsky, V.V., Dujardin, C., Virginie, M., and Khodakov, A.Y. (2014). Impact and Detailed Action of Sulfur in Syngas on Methane Synthesis on Ni/γ-Al₂O₃ Catalyst. *ACS Catal.* 4, 2785–2791.
- Leitenburg, C. de, Trovarelli, A., and Kašpar, J. (1997). A Temperature-Programmed and Transient Kinetic Study of CO₂ Activation and Methanation over CeO₂ Supported Noble Metals. *J. Catal.* 166, 98–107.
- Li, C., and Chen, Y.-W. (1995). Temperature-programmed-reduction studies of nickel oxide/alumina catalysts: effects of the preparation method. *Thermochim. Acta* 256, 457–465.
- Li, D., Li, X., Bai, M., Tao, X., Shang, S., Dai, X., and Yin, Y. (2009). CO₂ reforming of CH₄ by atmospheric pressure glow discharge plasma: A high conversion ability. *Int. J. Hydrog. Energy* 34, 308–313.
- Liu, H., Zou, X., Wang, X., Lu, X., and Ding, W. (2012). Effect of CeO₂ addition on Ni/Al₂O₃ catalysts for methanation of carbon dioxide with hydrogen. *J. Nat. Gas Chem.* 21, 703–707.

- Liu, J., Li, C., Wang, F., He, S., Chen, H., Zhao, Y., Wei, M., G. Evans, D., and Duan, X. (2013). Enhanced low-temperature activity of CO₂ methanation over highly-dispersed Ni/TiO₂ catalyst. *Catal. Sci. Technol.* 3, 2627–2633.
- Liu, Q., Bian, B., Fan, J., and Yang, J. (2018). Cobalt doped Ni based ordered mesoporous catalysts for CO₂ methanation with enhanced catalytic performance. *Int. J. Hydrog. Energy.*
- Liu, Z., Chu, B., Zhai, X., Jin, Y., and Cheng, Y. (2012). Total methanation of syngas to synthetic natural gas over Ni catalyst in a micro-channel reactor. *Fuel* 95, 599–605.
- Lu, H., Yang, X., Gao, G., Wang, J., Han, C., Liang, X., Li, C., Li, Y., Zhang, W., and Chen, X. (2016). Metal (Fe, Co, Ce or La) doped nickel catalyst supported on ZrO₂ modified mesoporous clays for CO and CO₂ methanation. *Fuel* 183, 335–344.
- Lu, Y., Liu, Y., and Shen, S. (1998). Design of stable Ni catalysts for partial oxidation of methane to synthesis gas. *J. Catal.* 177, 386–388.
- Lunde, P.J., and Kester, F.L. (1973). Rates of methane formation from carbon dioxide and hydrogen over a ruthenium catalyst. *J. Catal.* 30, 423–429.
- Marinoiu, A., Cobzaru, C., Raceanu, M., Varlam, M., Carcadea, E., Cernatescu, C., and Stefanescu, I. (2015). Carbon dioxide conversion to methane over supported nickel base catalysts. *Rev. Roum. Chim.* 60, 249–256.
- Martins, J., Batail, N., Silva, S., Rafik-Clement, S., Karelovic, A., Debecker, D.P., Chaumonnot, A., and Uzio, D. (2015). CO₂ hydrogenation with shape-controlled Pd nanoparticles embedded in mesoporous silica: Elucidating stability and selectivity issues. *Catal. Commun.* 58, 11–15.
- Maya, L. (2000). Plasma-assisted reduction of carbon dioxide in the gas phase. *J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films* 18, 285–287.
- Mears, D.E. (1971). Diagnostic criteria for heat transport limitations in fixed bed reactors. *J. Catal.* 20, 127–131.
- Medema, J., Van Bokhoven, J.J.G.M., and Kuiper, A.E.T. (1972). Adsorption of Bases on γ -Al₂O₃. *J. Catal.* 25, 238–244.
- Meehl, G.A., Washington, W.M., Collins, W.D., Arblaster, J.M., Hu, A., Buja, L.E., Strand, W.G., and Teng, H. (2005). How Much More Global Warming and Sea Level Rise? *Science* 307, 1769–1772.
- Michielsen, I., Uytendhouwen, Y., Pype, J., Michielsen, B., Mertens, J., Reniers, F., Meynen, V., and Bogaerts, A. (2017). CO₂ dissociation in a packed bed DBD reactor: First steps towards a better understanding of plasma catalysis. p.
- Mihet, M., and Lazar, M.D. (2018). Methanation of CO₂ on Ni/ γ -Al₂O₃: Influence of Pt, Pd or Rh promotion. *Catal. Today* 306, 294–299.
- Mills, G.A., and Steffgen, F.W. (1974). Catalytic Methanation. *Catal. Rev.* 8, 159–210.
- Müller, K., Fleige, M., Rachow, F., and Schmeißer, D. (2013). Sabatier based CO₂-methanation of Flue Gas Emitted by Conventional Power Plants. *Energy Procedia* 40, 240–248.
- Muroyama, H., Tsuda, Y., Asakoshi, T., Masitah, H., Okanishi, T., Matsui, T., and Eguchi, K. (2016). Carbon dioxide methanation over Ni catalysts supported on various metal oxides. *J. Catal.* 343, 178–184.
- Mutz, B., Carvalho, H.W.P., Mangold, S., Kleist, W., and Grunwaldt, J.-D. (2015). Methanation of CO₂: Structural response of a Ni-based catalyst under fluctuating reaction conditions unraveled by operando spectroscopy. *J. Catal.* 327, 48–53.
- Nifantiev, K., Byeda, O., Mischanchuk, B., and Ischenko, E. (2013). Co-Ni/Al₂O₃ Catalysts for CO₂ Methanation at Atmospheric Pressure. *Fr.-Ukr. J. Chem.* 1, 72–76.

- Nizio, M., Benrabbah, R., Krzak, M., Debek, R., Motak, M., Cavadias, S., Gálvez, M.E., and Costa, P.D. (2016). Low temperature hybrid plasma-catalytic methanation over Ni-Ce-Zr hydrotalcite-derived catalysts. *Catal. Commun.* 83, 14–17.
- N. Kondo, J., Nishitani, R., Yoda, E., Yokoi, T., Tatsumi, T., and Domen, K. (2010). A comparative IR characterization of acidic sites on HY zeolite by pyridine and CO probes with silica – alumina and γ -alumina references. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12, 11576–11586.
- Ocampo, F., Louis, B., and Roger, A.-C. (2009). Methanation of carbon dioxide over nickel-based $\text{Ce}_{0.72}\text{Zr}_{0.28}\text{O}_2$ mixed oxide catalysts prepared by sol–gel method. *Appl. Catal. Gen.* 369, 90–96.
- Office of Fossil Energy (2006). GPGP, Practical experience gained during the first twenty years of operation of the great plains gasification plant and implications for future projects, Technical report, Dakota gasification company prepared for US Department of Energy.
- Ohya, H., Fun, J., Kawamura, H., Itoh, K., Ohashi, H., Aihara, M., Tanisho, S., and Negishi, Y. (1997). Methanation of carbon dioxide by using membrane reactor integrated with water vapor permselective membrane and its analysis. *J. Membr. Sci.* 131, 237–247.
- Ozkan, A., Bogaerts, A., and Reniers, F. (2017). Routes to increase the conversion and the energy efficiency in the splitting of CO_2 by a dielectric barrier discharge. *J. Phys. Appl. Phys.* 50, 084004.
- Panagiotopoulou, P., Kondarides, D.I., and Verykios, X.E. (2008). Selective methanation of CO over supported noble metal catalysts: Effects of the nature of the metallic phase on catalytic performance. *Appl. Catal. Gen.* 344, 45–54.
- Parry, E.P. (1963). An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. *J. Catal.* 2, 371–379.
- Paryjczak, T., Rynkowski, J., and Karski, S. (1980). Thermoprogrammed reduction of cobalt oxide catalysts. *J. Chromatogr. A* 188, 254–256.
- Patterson, A.L. (1939). The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 56, 978–982.
- Paulussen, S., Verheyde, B., Tu, X., Bie, C.D., Martens, T., Petrovic, D., Bogaerts, A., and Sels, B. (2010). Conversion of carbon dioxide to value-added chemicals in atmospheric pressure dielectric barrier discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.* 19, 034015.
- Peebles, D.E., Goodman, D.W., and White, J.M. (1983). Methanation of carbon dioxide on nickel (100) and the effects of surface modifiers. *J. Phys. Chem.* 87, 4378–4387.
- Peri, J.B. (1984). Infrared studies of Ni held at low concentrations on alumina supports. *J. Catal.* 86, 84–94.
- Pointu, A.-M., Perrin, J., and Jolly, J. (1997). Plasmas froids de décharge - Applications et diagnostic.
- Pokrovski, K., Jung, K.T., and Bell, A.T. (2001). Investigation of CO and CO_2 Adsorption on Tetragonal and Monoclinic Zirconia. *Langmuir* 17, 4297–4303.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M. et O’Connell, J. P. (2000) *The Properties of Liquids & Gases* (5th Edition.). New York : McGraw-Hill.
- Poncelet, G., Centeno, M.A., and Molina, R. (2005). Characterization of reduced α -alumina-supported nickel catalysts by spectroscopic and chemisorption measurements. *Appl. Catal. Gen.* 288, 232–242.
- Prairie, M.R., Renken, A., Highfield, J.G., Ravindranathan Thampi, K., and Grätzel, M. (1991). A fourier transform infrared spectroscopic study of CO_2 methanation on supported ruthenium. *J. Catal.* 129, 130–144.

- Primet, M., Dalmon, J.A., and Martin, G.A. (1977). Adsorption of CO on well-defined Ni/SiO₂ catalysts in the 195–373 K range studied by infrared spectroscopy and magnetic methods. *J Catal* 46, 25–36.
- Qin, Y., Niu, G., Wang, X., Luo, D., and Duan, Y. (2018). Status of CO₂ conversion using microwave plasma. *J. CO₂ Util.* 28, 283–291.
- Rahmani, S., Rezaei, M., and Meshkani, F. (2014). Preparation of highly active nickel catalysts supported on mesoporous nanocrystalline γ -Al₂O₃ for CO₂ methanation. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 1346–1352.
- Raizer (1991). *Gas Discharge Physics*, Yuri P. Raizer, Springer. <https://www.springer.com/la/book/9783642647604>.
- Rawle, A., *Basic principles of particle size analysis*. Consulté le 3 septembre 2018. <http://www.rci.rutgers.edu/~moghe/PSD%20Basics.pdf>.
- Rochester, and Terrell (1977). Infrared study of effects of sulphur-poisoning on the adsorption of carbon monoxide by nickel - *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* (RSC Publishing).
- Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., Prabhakaran, P., and Bajohr, S. (2016). Review on methanation – From fundamentals to current projects. *Fuel* 166, 276–296.
- Rooij, G.J. van, Bekerom, D.C.M. van den, Harder, N. den, Minea, T., Berden, G., Bongers, W.A., Engeln, R., Graswinckel, M.F., Zoethout, E., and Sanden, M.C.M. van de (2015). Taming microwave plasma to beat thermodynamics in CO₂ dissociation. *Faraday Discuss.* 183, 233–248.
- Rusanov, V.D., Fridman, A.A., and Sholin, G.V. (1981). The physics of a chemically active plasma with nonequilibrium vibrational excitation of molecules. *Sov. Phys. Uspekhi* 24, 447.
- Ruterana, P., Buffat, P.-A., Thampi, K.R., and Graetzel, M. (1990). The structure of ruthenium supported on titania: a catalyst for low-temperature methanation of carbon dioxide. *Ultramicroscopy* 34, 66–72.
- Sabatier, P., and Senderens, J.B. (1902). *C. R. Acad Sci Paris* 134 (1902) 514-516.
- Sahebdelfar, S., and Ravanchi, M.T. (2015). Carbon dioxide utilization for methane production: A thermodynamic analysis. *J. Pet. Sci. Eng.* 134, 14–22.
- San José-Alonso, D., Illán-Gómez, M.J., and Román-Martínez, M.C. (2013). Low metal content Co and Ni alumina supported catalysts for the CO₂ reforming of methane. *Int. J. Hydrog. Energy* 38, 2230–2239.
- Schaaf, T., Grünig, J., Schuster, M.R., Rothenfluh, T., and Orth, A. (2014). Methanation of CO₂ - storage of renewable energy in a gas distribution system. *Energy Sustain. Soc.* 4, 2.
- Schlereth, D., and Hinrichsen, O. (2014). A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO₂. *Chem. Eng. Res. Des.* 92, 702–712.
- Schwarz, J.A., Contescu, Cristian., and Contescu, Adriana. (1995). Methods for Preparation of Catalytic Materials. *Chem. Rev.* 95, 477–510.
- Scirè, S., Crisafulli, C., Maggiore, R., Minicò, S., and Galvagno, S. (1998). Influence of the support on CO₂ methanation over Ru catalysts: an FT-IR study. *Catal. Lett.* 51, 41–45.
- Sharma, C.S., and Hughes, R. (1979). The behaviour of an adiabatic fixed bed reactor for the oxidation of carbon monoxide—II: Effect of perturbations. *Chem. Eng. Sci.* 34, 625–634.
- Sharma, S., Hu, Z., Zhang, P., McFarland, E.W., and Metiu, H. (2011). CO₂ methanation on Ru-doped ceria. *J. Catal.* 278, 297–309.

- Snoeckx, R., and Bogaerts, A. (2017). Plasma technology – a novel solution for CO₂ conversion? *Chem. Soc. Rev.* 46, 5805–5863.
- Snoeckx, R., Heijkers, S., Wesenbeeck, K.V., Lenaerts, S., and Bogaerts, A. (2016). CO₂ conversion in a dielectric barrier discharge plasma: N₂ in the mix as a helping hand or problematic impurity? *Energy Environ. Sci.* 9, 999–1011.
- Solis-Garcia, A., and Fierro-Gonzalez, J.C. (2019). Mechanistic Insights into the CO₂ Methanation Catalyzed by Supported Metals: A Review.
- Song, F., Zhong, Q., Yu, Y., Shi, M., Wu, Y., Hu, J., and Song, Y. (2017). Obtaining well-dispersed Ni/Al₂O₃ catalyst for CO₂ methanation with a microwave-assisted method. *Int. J. Hydrog. Energy* 42, 4174–4183.
- Spencer (2012). The Study of CO₂ Conversion in a Microwave Plasma/Catalyst System.
- Spencer, L.F., and Gallimore, A.D. (2011). Efficiency of CO₂ Dissociation in a Radio-Frequency Discharge. *Plasma Chem. Plasma Process.* 31, 79–89.
- Sturm, G.S.J., Muñoz, A.N., Aravind, P.V., and Stefanidis, G.D. (2016). Microwave-Driven Plasma Gasification for Biomass Waste Treatment at Miniature Scale. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 44, 670–678.
- Subbotin, A.N., Gudkov, B.S., and Yakerson, V.I. (2000). Temperature hysteresis phenomena in heterogeneous catalysis. *Russ. Chem. Bull.* 49, 1373–1379.
- Sudiro, M., and Bertuccio, A. (2010). Synthetic natural gas (SNG) from coal and biomass: a survey of existing process technologies, open issues and perspectives (INTECH Open Access Publisher).
- Swapnesh, A., Srivastava, V.C., and Mall, I.D. (2014). Comparative Study on Thermodynamic Analysis of CO₂ Utilization Reactions. *Chem. Eng. Technol.* 37, 1765–1777.
- Tada, S., Shimizu, T., Kameyama, H., Haneda, T., and Kikuchi, R. (2012). Ni/CeO₂ catalysts with high CO₂ methanation activity and high CH₄ selectivity at low temperatures. *Int. J. Hydrog. Energy* 37, 5527–5531.
- Tada, S., Ochieng, O.J., Kikuchi, R., Haneda, T., and Kameyama, H. (2014). Promotion of CO₂ methanation activity and CH₄ selectivity at low temperatures over Ru/CeO₂/Al₂O₃ catalysts. *Int. J. Hydrog. Energy* 39, 10090–10100.
- Takanabe, K., Nagaoka, K., Nariai, K., and Aika, K. (2005). Titania-supported cobalt and nickel bimetallic catalysts for carbon dioxide reforming of methane. *J. Catal.* 232, 268–275.
- Tang, S., Lin, J., and Tan, K.L. (1998). Partial oxidation of methane to syngas over Ni/MgO, Ni/CaO and Ni/CeO₂ Catal. Lett. 51, 169–175.
- Tendero, C., Tixier, C., Tristant, P., Desmaison, J., and Leprince, P. (2006). Atmospheric pressure plasmas: A review. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* 61, 2–30.
- Trambouze, P. et Euzen, J. P. (2004) *Chemical Reactors* (Editions Technip.). Paris.
- Try, R. (2018) Étude expérimentale et modélisation dynamique d'un réacteur catalytique modulaire pour l'hydrogénation du CO₂ en méthane
- Tsuji, M., Tanoue, T., Nakano, K., and Nishimura, Y. (2001). Decomposition of CO₂ into CO and O in a Microwave-Excited Discharge Flow of CO₂/He or CO₂/Ar Mixtures. *Chem. Lett.* 30, 22–23.
- Uhm, H.S., Na, Y.H., Hong, Y.C., Shin, D.H., and Cho, C.H. (2014). Production of hydrogen-rich synthetic gas from low-grade coals by microwave steam-plasmas. *Int. J. Hydrog. Energy* 39, 4351–4355.

- Uytendhouwen, Y., Van Alphen, S., Michielsen, I., Meynen, V., Cool, P., and Bogaerts, A. (2018). A packed-bed DBD micro plasma reactor for CO₂ dissociation: Does size matter? *Chem. Eng. J.* 348, 557–568.
- Vannice, M.A. (1982). Catalytic Activation of Carbon Monoxide on Metal Surfaces. In *Catalysis: Science and Technology*, J.R. Anderson, and M. Boudart, eds. (Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg), pp. 139–198.
- Vesel, A., Mozetic, M., Drenik, A., and Balat-Pichelin, M. (2011). Dissociation of CO₂ molecules in microwave plasma. *Chem. Phys.* 382, 127–131.
- Villermaux J. Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs. Génie des procédés de l'Ecole de Nancy. TEC&DOC-Lavoisier, Paris, 2.éd, 1993
- Vosoughi, V., Dalai, A.K., Abatzoglou, N., and Hu, Y. (2017). Performances of promoted cobalt catalysts supported on mesoporous alumina for Fischer-Tropsch synthesis. *Appl. Catal. Gen.* 547, 155–163.
- Wang, W., Wang, S., Ma, X., and Gong, J. (2011). Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide. *Chem. Soc. Rev.* 40, 3703–3727.
- Weatherbee, G.D., and Bartholomew, C.H. (1982). Hydrogenation of CO₂ on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO₂ hydrogenation on nickel. *J. Catal.* 77, 460–472.
- Wei, W., and Jinlong, G. (2010). Methanation of carbon dioxide: an overview. *Front. Chem. Sci. Eng.* 5, 2–10.
- Weisz, P.B., and Prater, C.D. (1954). Interpretation of Measurements in Experimental Catalysis. In *Advances in Catalysis*, W.G. Frankenburg, V.I. Komarewsky, and E.K. Rideal, eds. (Academic Press), pp. 143–196.
- Westermann, A., Azambre, B., Bacariza, M.C., Graça, I., Ribeiro, M.F., Lopes, J.M., and Henriques, C. (2017). The promoting effect of Ce in the CO₂ methanation performances on NiUSY zeolite: A FTIR In Situ/Operando study. *Catal. Today* 283, 74–81.
- Xu, J., and Froment, G.F. (1989). Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. *AIChE J.* 35, 88–96.
- Xu, J., Lin, Q., Su, X., Duan, H., Geng, H., and Huang, Y. (2016). CO₂ methanation over TiO₂–Al₂O₃ binary oxides supported Ru catalysts. *Chin. J. Chem. Eng.* 24, 140–145.
- Xu, L., Lian, X., Chen, M., Cui, Y., Wang, F., Li, W., and Huang, B. (2018). CO₂ methanation over CoNi bimetal-doped ordered mesoporous Al₂O₃ catalysts with enhanced low-temperature activities. *Int. J. Hydrog. Energy* 43, 17172–17184.
- Yagi, S., and Kunii, D. (1960). Studies on heat transfer near wall surface in packed beds.
- Yamasaki, M., Habazaki, H., Asami, K., Izumiya, K., and Hashimoto, K. (2006). Effect of tetragonal ZrO₂ on the catalytic activity of Ni/ZrO₂ catalyst prepared from amorphous Ni–Zr alloys. *Catal. Commun.* 7, 24–28.
- Yates, J.T., and Garland, C.W. (1961). Infrared studies of carbon monoxide chemisorbed on nickel and on mercury-poisoned nickel surfaces. *J. Phys. Chem.* 65, 617–624.
- You, X., Wang, X., Ma, Y., Liu, J., Liu, W., Xu, X., Peng, H., Li, C., Zhou, W., Yuan, P., et al. (2014). Ni–Co/Al₂O₃ Bimetallic catalysts for CH₄ steam reforming: elucidating the role of Co for improving coke resistance. *ChemCatChem* 6, 3377–3386.
- Younas, M., Loong Kong, L., Bashir, M.J.K., Nadeem, H., Shehzad, A., and Sethupathi, S. (2016). Recent Advancements, Fundamental Challenges, and Opportunities in Catalytic Methanation of CO₂. *Energy Fuels* 30, 8815–8831.

- Yu, Q., Kong, M., Liu, T., Fei, J., and Zheng, X. (2012). Characteristics of the Decomposition of CO₂ in a Dielectric Packed-Bed Plasma Reactor. *Plasma Chem. Plasma Process.* 32, 153–163.
- Yu, Y., Jin, G., Wang, Y., and Guo, X. (2013). Synthesis of natural gas from CO methanation over SiC supported Ni–Co bimetallic catalysts. *Catal. Commun.* 31, 5–10.
- Zeng, Y., and Tu, X. (2016). Plasma-Catalytic CO₂ Hydrogenation at Low Temperatures. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 44, 405–411.
- Zhang, X., Sun, W., and Chu, W. (2013). Effect of glow discharge plasma treatment on the performance of Ni/SiO₂ catalyst in CO₂ methanation. *J. Fuel Chem. Technol.* 41, 96–101.
- Zhao, K., Wang, W., and Li, Z. (2016). Highly efficient Ni/ZrO₂ catalysts prepared via combustion method for CO₂ methanation. *J. CO₂ Util.* 16, 236–244.
- Zhen, W., Li, B., Lu, G., and Ma, J. (2014). Enhancing catalytic activity and stability for CO₂ methanation on Ni–Ru/γ-Al₂O₃ via modulating impregnation sequence and controlling surface active species. *RSC Adv.* 4, 16472–16479.
- Zheng, J., Wang, C., Chu, W., Zhou, Y., and Köhler, K. (2016). CO₂ Methanation over Supported Ru/Al₂O₃ Catalysts: Mechanistic Studies by In situ Infrared Spectroscopy. *ChemistrySelect* 1, 3197–3203.
- Zhou, G., Liu, H., Cui, K., Jia, A., Hu, G., Jiao, Z., Liu, Y., and Zhang, X. (2016). Role of surface Ni and Ce species of Ni/CeO₂ catalyst in CO₂ methanation. *Appl. Surf. Sci.* 383, 248–252.
- Zhou, G., Liu, H., Cui, K., Xie, H., Jiao, Z., Zhang, G., Xiong, K., and Zheng, X. (2017). Methanation of carbon dioxide over Ni/CeO₂ catalysts: Effects of support CeO₂ structure. *Int. J. Hydrog. Energy* 42, 16108–16117.
- Zhou, R., Rui, N., Fan, Z., and Liu, C. (2016). Effect of the structure of Ni/TiO₂ catalyst on CO₂ methanation. *Int. J. Hydrog. Energy* 41, 22017–22025.
- Zygmuntowicz, J., Wiczińska, P., Miazga, A., and Konopka, K. (2016). Characterization of composites containing NiAl₂O₄ spinel phase from Al₂O₃/NiO and Al₂O₃/Ni systems. *J. Therm. Anal. Calorim.* 125, 1079–1086.

Annexe 1. Propriétés des gaz

Viscosité

Le facteur de polarité F_c est calculé comme suit :

$$F_c = 1 - 0,2756\omega + 0,059035\mu_r^4$$

ω est un facteur acentrique, μ_r est le moment dipolaire adimensionnelle calculé selon l'équation suivante :

$$\mu_r = 131,3 \frac{\mu_d}{(V_c T_c)^{1/2}}$$

L'intégrale de collision est calculée avec la formule proposée par Neufeld et al. (1972) :

$$\Omega_v = [1,16145(T^*)^{-0,14874}] + 0,52487[\exp(-0,7732T^*)] + 2,16178[\exp(-2,43787T^*)]$$

Où
$$T^* = 1,2593 \frac{T}{T_c}$$

Cette formule est applicable pour T^* comprise dans l'intervalle [0,3 ;100]

K_i est calculé comme suit :

$$K_i = \frac{y_i \mu_i}{y_i + \mu_i \sum_{k=1 \neq i}^n y_k H_{ik} [3 + (2M_k / M_i)]}$$

Avec μ_i la viscosité du gaz pur i en μP , M_i est la masse molaire du composant i , y_i est la fraction molaire du composant i dans le mélange,

H_{ij} est définie comme suit :

$$H_{ij} = \left[\frac{M_i M_j}{32(M_i + M_j)^3} \right]^{1/2} (C_i + C_j)^2 \frac{[1 + 0,36T_{rij}(T_{rij} - 1)^{1/6} F_{Rij}]}{(T_{rij})^{1/2}}$$

$$C_i = \frac{M_i^{1/4}}{(\mu_i U_i)^{1/2}}$$

$$U_i = \frac{[1 + 0,36T_{ri}(T_{ri} - 1)]^{1/6} F_{Ri}}{(T_{ri})^{1/2}}$$

$$T_{ri} = \frac{T}{T_{ci}}$$

$$F_{Ri} = \frac{T_{ri}^{3,5} + (10\mu_{ri})^7}{T_{ri}^{3,5} [1 + (10\mu_{ri})^7]}$$

$$\mu_{ri} = 52,46 \frac{\mu_d^2 P_c}{T_c^2}$$

$$T_{rij} = \frac{T}{(T_{ci} T_{cj})^{1/2}}$$

Capacité thermique

Les constantes pour les réactifs et les produits de la méthanation sont reportées dans le tableau suivant :

	a ₀	a ₁ (x10 ³)	a ₂ (x10 ⁵)	a ₃ (x10 ⁸)	a ₄ (x10 ¹¹)
CO ₂	3,259	1,356	1,502	-2,374	1,056
H ₂	2,883	3,681	-0,772	0,692	-0,213
N ₂	3,539	-0,261	0,007	0,157	-0,099
CO	3,912	-3,913	1,182	-1,302	0,515
CH ₄	4,568	-8,975	3,631	-3,407	1,091
H ₂ O	4,395	-4,186	1,405	-1,564	0,632

Tableau 1. Constantes de l'équation de Cp

Conductivité thermique

Mason et Saxena (1958) ont proposé l'équation suivante pour A_{ij}

$$A_{ij} = \frac{\varepsilon [1 + (\lambda_{tri} / \lambda_{trj})^{1/2} (M_i / M_j)^{1/4}]^2}{[8(1 + (M_i / M_j))]^{1/2}}$$

Avec :

$$\frac{\lambda_{ri}}{\lambda_{rj}} = \frac{\mu_i M_j}{\mu_j M_i}$$

Masse molaire du mélange gazeux

La masse molaire d'un mélange de gaz est calculé comme suit :

$$M_m = \sum_i y_i M_i$$

Où M_i est la masse molaire du composant i et y_i est sa fraction molaire.

Masse volumique du mélange gazeux

La masse volumique d'un mélange gazeux est exprimé selon l'équation suivante :

$$\rho_m = \frac{PM_m}{RT}$$

Annexe 2. Evaluation des limitations diffusionnelles

La porosité interne ε_p des particules est calculée en se basant sur les résultats de caractérisation par adsorption N_2 . Un échantillon de catalyseur 25Ni_C450 ayant une masse de 0,1748 g a été analysé. Le volume de pore estimé est de $0,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Le volume de fraction vide dans l'échantillon est donc de $0,5 \text{ cm}^3$. Le volume total de l'échantillon est estimé de $0,13 \text{ cm}^3$. ε_p est donc de l'ordre de 0,4.

Le coefficient de transfert de chaleur fluide-grains de catalyseur h est calculé selon l'équation suivante (Trambouze et Euzen, 2004) :

$$h = \frac{0,43}{1 - \varepsilon_p} \times \mu_F^{-0,31} \times \rho_F^{0,64} \times d_p^{-0,36} \times C_{PM}^{0,33} \times V_F^{0,64} \times \lambda_F^{0,67}$$

Avec :

$1 - \varepsilon_p$ est la fraction vide de lit, normalement proche de 0,42

μ_F est la viscosité dynamique de fluide (Pa.s)

ρ_F est la masse volumique de fluide ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)

d_p est le diamètre moyen des particules (m)

C_{PM} Chaleur spécifique massique du fluide ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

$V_{SF} = Q/S$, vitesse de fluide avec Q débit volumétrique de fluide supposé constant tout au long du lit, et S l'aire de la section droite de passage de fluide,

λ_F est le conductivité thermique de fluide ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Cette formule est applicable pour Reynolds compris entre 3 et 2000.

En utilisant la masse volumique et la viscosité calculées dans le Tableau IV.7, ainsi que la vitesse de fluide pour une conversion de 80%, un Reynolds de 14,1 a été calculé, ce qui rend applicable l'équation IV.8.

Annexe 3. Simulation de l'équilibre thermodynamique sur Aspen

Puisqu'un mélange gazeux contenant un hydrocarbure (CH_4) est traité, ainsi que la simulation tient compte des pressions entre 0,3 mbar et 30 mbar, la méthode thermodynamique utilisée est la méthode Soave-Redlich-Kwong (SRK). Puisque cette méthode ne permet pas une estimation des coefficients d'interaction binaire de tous les composants, la méthode UNIFAC est utilisée dans ce but.

Trois réactions sont incluses dans le modèle :

- La méthanation du CO_2 : $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \longleftrightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
- La réaction de gaz à l'eau inverse : $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \longleftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$
- La méthanation du CO : $\text{CO} + 3\text{H}_2 \longleftrightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Un réacteur d'équilibre est utilisé. Un mélange de CO_2 et d' H_2 dilué dans N_2 ($\text{CO}_2/\text{H}_2/\text{N}_2 = 1/4/5$) est envoyé dans le réacteur avec un débit total de $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.