Élaboration, caractérisation et mise en œuvre d'un catalyseur dans le reformage du biogaz en vue de la production d'hydrogène vert

Thanh Son Phan

▶ **To cite this version:**

Thanh Son Phan. Élaboration, caractérisation et mise en œuvre d'un catalyseur dans le reformage du biogaz en vue de la production d'hydrogène vert. Génie des procédés. Ecole des Mines d'Albi-Carmaux, 2020. Français. NNT : 2020EMAC0007 . tel-03097755

HAL Id: tel-03097755
https://theses.hal.science/tel-03097755

Submitted on 5 Jan 2021

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.

Université Fédérale
Toulouse Midi-Pyrénées

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

délivré par

IMT – École Nationale Supérieure des Mines d'Albi-Carmaux

---

présentée et soutenue par

Thanh Son PHAN

le 7 mai 2020

Titre :

Élaboration, caractérisation et mise en œuvre d'un catalyseur dans le reformage du biogaz en vue de la production d'hydrogène vert

---

École doctorale et discipline ou spécialité :

MEGEP : Génie des procédés et de l'Environnement

Unité de recherche :

Centre RAPSODEE, UMR CNRS 5302, IMT Mines Albi

Directeurs de thèse :

Doan PHAM MINH, Maître de Conférences HDR, IMT Mines Albi

Ange NZIHOU, Professeur, IMT Mines Albi

Autres membres du jury :

Anne-Cécile ROGER, Professeur, Université de Strasbourg, Rapporteur

Sylvain RODAT, Chargé de Recherche CNRS (HDR), Laboratoire PROMES Perpignan, Rapporteur

Fabienne ESPITALIER, Professeur, IMT Mines Albi, Présidente

Dorothée LAURENTI, Chargée de Recherche CNRS, IRCELYON Villeurbanne, Examinatrice

Remerciements

Ces travaux ont été effectués dans le cadre du projet VABHYOGAZ3 intitulé « Valorisation du Biogaz en Hydrogène ». Je remercie l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Énergie (ADEME) pour son support financier tout au long de ce projet.

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à mes encadrants de thèse. Tout d'abord, je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur Doan PHAM MINH, pour sa patience et sa disponibilité tout au long de ma thèse. Son encadrement scientifique et humain m'ont permis de mener à bien ces travaux de recherche. Les compétences que j'ai apprises m'aideront dans ma carrière pour la suite. Je remercie également mon co-directeur de thèse, professeur Ange NZIHOU, pour m'avoir accueilli au sein de son équipe de recherche, ainsi que pour ses conseils et ses encouragements tout au long de ma thèse. Je remercie également professeur Didier GROUSET, mon encadrant pendant les deux premières années de ma thèse, en particulier pour son orientation scientifique sur les calculs des bilans énergétiques dans ma thèse. Professeur Didier GROUSET a été l'architecte du programme VABHYOGAZ et donc du projet VABHYOGAZ3, sans lui la thèse n'existait pas. Il est à la retraite depuis plus d'un an et ne peut pas être disponible pour participer au jury de ma thèse.

J'adresse aussi ma gratitude aux rapporteurs de ma thèse, Madame Anne-Cécile ROGER et Monsieur Sylvain RODAT, pour le temps accordé à la lecture et l'évaluation de mes travaux. Également, je remercie Madame Dorothée LAURENTI et Madame Fabienne ESPITALIER pour leur participation au jury.

Je tiens également à remercier les équipes d'ingénieurs, de techniciens et de secrétaires du centre RAPSODEE et de l'école doctorale MEGEP. Leurs compétences et leur disponibilité ont largement contribué au bon déroulement de ma thèse. Je remercie donc Mickael, Pierre, Denis, Jean-Marie, Jérôme, Nathalie, Céline, Séverine, Christine, Sylvie, Chrystel, Anne-Marie, Valérie, Fanny, Rachel et Kamila.

Je tiens également à adresser mes remerciements aux nombreux doctorants, post-doctorants, et stagiaires avec qui nous avons partagé de nombreuses discussions et des chaleureux moments. Je remercie Rajesh, Lina, Razac, Bruna, Rababe, Mary, Tina, Huynh, Amel, Aissatou, Séverin, Ludovic, Chaima, Tang, Jun, Baiming, Mamadou, Saga, Mamie, Roger, Manel, Hiếu, Quỳnh, Ahimée, Hưng et Tín.

J'adresse également mes remerciements à mon professeur au Vietnam, Monsieur Dinh Lam NGUYEN pour l'orientation avant de commencer ce travail et pour ses encouragements tout au long de ma thèse.

Enfin, j'adresse un grand merci à toute ma famille, notamment mes parents, mon frère, mes sœurs, ma femme et mes enfants, pour leurs encouragements et leurs supports infinis tout au long de ma thèse.

Table des matières

Remerciements **3**
Table des matières **5**
Liste des tableaux **9**
Table des illustrations **11**
Liste des abréviations **19**
Introduction générale **21**
Chapitre 1 : Étude bibliographique **25**
1.1. Biogaz **25**
1.2. Hydrogène **26**
1.3. Production d'hydrogène à partir du méthane **27**
1.3.1. Vaporeformage du méthane : procédé industriel 27
1.3.1.1. Description du procédé *27*
1.3.1.2. Cinétique et mécanisme réactionnel *28*
1.3.2. Reformage à sec du méthane (Reformage à sec du biogaz-RSB) 30
1.3.2.1. Description du procédé *30*
1.3.2.2. Cinétique et mécanisme réactionnel du RSB *31*
1.3.3. Tri-reformage du méthane : solution alternative 32
1.3.3.1. Description du procédé *32*
1.3.3.2. Cinétique et mécanisme réactionnel *33*
1.4. Avantages et inconvénient des procédés de reformage **34**
1.5. Catalyseurs pour le reformage **35**
1.5.1. Métaux actifs 35
1.5.2. Support 38
1.5.3. Effet du promoteur 39
1.5.4. Désactivation du catalyseur 41
1.5.4.1. L'empoisonnement *41*
1.5.4.2. La formation de carbone solide *41*
1.5.4.3. Le frittage *42*
1.6. Hydroxyapatite comme nouveau support **42**
1.6.1. Structure d'hydroxyapatite 43
1.6.2. Propriétés des HAP 43
1.6.2.1. Stœchiométrie *43*
1.6.2.2. Substitutions *44*
1.6.2.3. Stabilité thermique *44*
1.6.3. Applications de l'HAP 45
1.7. Conclusions et objectifs de la thèse **46**

Chapitre 2 : Étude thermodynamique et simulation du bilan énergétique des procédés de reformage du méthane 49

2.1. Introduction 49

2.2. Méthode de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs et hypothèses pour la simulation 50

2.2.1. Méthode de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs 50

2.2.2. Hypothèses considérées pour la simulation 51

2.3. Composants et équipements utilisés dans la simulation 52

2.3.1. Composants dans la simulation 52

2.3.2. Équipements utilisés dans la simulation 52

2.3.2.1. Réacteur 52

2.3.2.2. Changement de la pression 53

2.3.2.3. Mélangeur (mixer) 53

2.3.2.4. Séparateur (FLASH) 53

2.3.2.5. Diviseur (Splitter) 53

2.3.2.6. Chaudière et échangeur de chaleur 54

2.3.2.7. Séparateur idéal (Components splitter) 54

2.4. Étude thermodynamique 54

2.4.1. Reformage à sec du biogaz 56

2.4.2. Bi-reformage du biogaz (BRB) 58

2.4.3. Tri-reformage du biogaz 61

2.4.4. Effet de la pression 63

2.4.5. Discussions 65

2.5. Procédé global de production d'hydrogène à partir d'un biogaz 65

2.5.1. Description 65

2.5.1.1. Bloc de reformage 72

2.5.1.2. Bloc de Water-Gas-Shift (WGS) 73

2.5.1.3. Bloc de purification PSA (Pressure Swing Adsorption) 73

2.5.1.4. Bloc de combustion 73

2.5.2. Méthode du pincement 74

2.5.3. Hypothèses 75

2.5.4. Résultats des simulations 76

2.5.4.1. Quantité de vapeur d'eau complémentaire pour les procédés RSB et Tri-RB 76

2.5.4.2. Rapport molaire S/C et O/C pour Tri-RB 77

2.5.4.3. Taux de recycle du gaz de purge en Tri-RB 78

2.5.4.4. Comparaison de la production d'hydrogène 79

2.5.4.5. Consommation énergétique des procédés de production d'hydrogène et résultats d'analyse du pincement 82

2.6. Conclusions 87

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation des supports et des catalyseurs 89

3.1. Préparation des supports d'hydroxyapatite 89

3.1.1. Supports 89
3.1.1.1. Préparation de l'hydroxyapatite 89
3.1.1.2. Préparation de l'hydroxyapatite dopage au Mg 90
3.1.2. Préparation des catalyseurs 91
3.2. Techniques d'analyse et de caractérisation 91
3.2.1. Analyse élémentaire 91
3.2.2. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR) 92
3.2.3. Analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD) 92
3.2.4. Diffraction de rayon X (DRX) 92
3.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) 93
3.2.6. Microscopie électronique à transition (MET) 93
3.2.7. Isotherme d'adsorption–désorption de l'azote 93
3.2.8. Réduction en température programmée (TPR) 94
3.2.9. Désorption en température programmée (TPD) 94
3.3. Réacteurs catalytiques 94
3.3.1. Reformage à sec du méthane 94
3.3.2. Tri-reformage du méthane 96
3.4. Résultats de caractérisation des supports et des catalyseurs 97
3.4.1. ICP-AES 97
3.4.2. FTIR 98
3.4.3. ATG-ATD 99
3.4.4. DRX 101
3.4.5. MEB et MET 103
3.4.5.1. Supports HAP et Mg_HAP 103
3.4.5.2. Catalyseurs au Ni supportés 103
3.4.6. Isotherme d'adsorption–désorption de l'azote 108
3.4.7. Réduction à température programmée (TPR) 111
3.4.8. Désorption en température programmée (TPD-NH_3 et TPD-CO_2) 112
3.5. Conclusions 114
Chapitre 4 : Performance catalytique des catalyseurs à base de nickel dans le reformage à sec du méthane 115
4.1. Introduction 115
4.2. Impact du temps de contact 115
4.2.1. Catalyseur 5Ni/HAP1,67 116
4.2.2. Catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP 119
4.3. Impact de la température de la réaction 123
4.4. Impact de la pression 126
4.5. Étude comparative : influence du rapport molaire de calcium/phosphore et de la substitution de calcium par magnésium 128

4.5.1. Performance catalytique des catalyseurs Ni/HAP et Ni/Mg_HAP 128
4.5.2. Caractérisation des catalyseurs usés par MEB 130
4.5.3. Caractérisation des catalyseurs usés par MET-EDX 132
4.5.4. Caractérisation des catalyseurs usés par ATG 136
4.5.5. Étude comparative avec un catalyseur à base de nickel supporté sur un support HAP commercial (TCP908) 137
4.6. Conclusions 138
Chapitre 5 : Performance catalytique des catalyseurs à base de nickel dans le tri-reformage du biogaz 141
5.1. Introduction 141
5.2. Impact du rapport S/C 141
5.2.1. Impact du rapport S/C dans le bi-reformage du biogaz (BRB) 141
5.2.1.1. Caractérisation des catalyseurs usés par TGA 146
5.2.1.2. Caractérisation des catalyseurs usés par MEB et MET 147
5.2.2. Impact du rapport S/C pour le tri-reformage du biogaz (Tri-RB) 148
5.2.2.1. Tri-RB à 700 °C 149
5.2.2.2. Caractérisation des catalyseurs usés par ATG 152
5.2.2.3. Caractérisation des catalyseurs usés par MEB et MET 154
5.3. Impact du rapport O/C 156
5.3.1. Performance catalytique 157
5.3.2. Caractérisation des catalyseurs usés par ATG 160
5.4. Impact de la température 161
5.5. Conclusions 167
Chapitre 6 : Désactivation catalytique 169
6.1. Introduction 169
6.2. Stabilité catalytique 169
6.2.1. Stabilité catalytique du catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans le reformage à sec 169
6.2.2. Stabilité catalytique du catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans le tri-reformage 173
6.3. Régénération du catalyseur usé 177
6.4. Comparaison relative avec la bibliographie 179
6.5. Conclusions 183
Conclusions générales 185
Perspectives 187
Publications 188
Participation aux conférences et congrès 188
Références bibliographiques 189
ANNEXES 203

Liste des tableaux

Tableau 1 : Réactions chimiques possibles du reformage du méthane 28

Tableau 2 : Paramètres estimâtes dans la modèles de Xu et Froment [21] 30

Tableau 3 : Mécanisme de réaction du RSB proposé par Ayodele et al. [33]..... 31

Tableau 4 : Mécanisme du RSB utilisant le catalyseur de Ni/La_2O_3 proposé par Verykios et al..... 32

Tableau 5 : Energie d'activation et ordre de réaction pour le tri-reformage du méthane sur différents catalyseurs (Song et Pan 2004 [38])..... 33

Tableau 6 : Mécanisme du tri-reformage proposé par Song et Pan [38]..... 34

Tableau 7 : Avantages et inconvénients des procédés de reformage 34

Tableau 8 : Activité catalytique des différents catalyseurs dans le procédé de tri-reformage reportée dans la littérature 37

Tableau 9 : Effets qualitatifs de certains substituants à la HAP [104] 44

Tableau 10 : Liste des composés et mélanges chimiques pour la modélisation..... 52

Tableau 11 : Résumé des paramètres de l'étude thermodynamique des procédés de reformage..... 54

Tableau 12 : Résumé des paramètres de l'étude sur la pression des procédés de reformage..... 55

Tableau 13 : Définitions des indices dans la simulation 55

Tableau 14 : Constitution de la charge des différents procédés de reformage étudiés..... 72

Tableau 15 : effet du taux de recycle du gaz de purge aux procédés de production d'H_2..... 78

Tableau 16 : Conditions de température et de pression et valeurs imposées pour la conversion et le rendement des différentes unités des procédés de production d'hydrogène étudiés 79

Tableau 17 : Débit massique des composés à l'entrée de chaque unité des procédés globaux de production d'hydrogène 79

Tableau 18 : Débit molaire des composés à l'entrée de chaque unité des procédés de production d'hydrogène..... 80

Tableau 19 : Composition molaire du mélange à l'entrée des différentes unités des procédés de production d'hydrogène étudiés ; toutes les molécules sont en phase gazeuse..... 80

Tableau 20 : Sélectivité en carbone solide des procédés globaux de production d'hydrogène étudiés 82

Tableau 21 : Besoins énergétiques des différentes unités des procédés de production de l'hydrogène étudiés 82

Tableau 22 : Puissance récupérable des différentes unités des procédés de production d'hydrogène étudiés 83

Tableau 23 : Rendement thermique des procédés globaux de production d'hydrogène étudiés 86

Tableau 24 : Conversions et sélectivités des composants pour le reformage à sec du méthane 95

Tableau 25 : Résultats d'ICP-AES des catalyseurs à base de nickel supporté sur les supports HAP et Mg_HAP 97

Tableau 26 : Taille moyenne de cristallites de NiO des catalyseurs 102

Tableau 27 : Propriétés texturales des supports d'apatite et des catalyseurs dopés au nickel 110

Tableau 28 : Propriétés acido-basiques des catalyseurs réduits à 700 °C par analyse TPD-NH_3 et TPD-CO_2 114

Tableau 29 : Valeur de la pression dans les tests catalytiques selon les niveaux de WHSV..... 116

Tableau 30 : Conditions opératoires de BRB 141

Tableau 31 : Calculs thermodynamiques (par Aspen Plus) pour le BRB à 700 °C et 1,4 bar d'un mélange $CH_4/CO_2/N_2$ = 1,0/1,1/0,5 (rapport molaire de départ) en fonction du rapport molaire S/C..... 143

Tableau 32 : Paramètres opératoires du Tri-RB 148

Tableau 33 : Paramètres opératoires utilisés pour étudier l'impact du rapport molaire de départ O/C dans le Tri-RB..... 157

Tableau 34. Comparaison relative de la performance catalytique des catalyseurs développés dans ce travail de thèse avec celle des catalyseurs reportés dans la littérature. $TOFmoyen$: « turnover frequency » moyen calculé sur la quantité totale du nickel dans le catalyseur (unité : $molréactif converti. molNitotal - 1. h - 1 ou\ h - 1$) ; S : sélectivité (définition dans le chapitre 3) 181

Table des illustrations

Figure 1 : Etapes principales de la production d'hydrogène à partir de biogaz : (1) Purification et reformage du biogaz en syngas ; (2) Réaction de water-gas-shift (WGS); (3) Séparation de l'hydrogène par exemple par le procédé d'adsorption à pression modulée (pressure swing adsorption – PSA) 22

Figure 2 : Schéma de la formation de CO et CO_2 et disparition de CH_4 dans le vaporeformage selon Xu et Froment [21] 29

Figure 3 : Structure de la maille d'hydroxyapatite, projection selon l'axe [001] [98] 43

Figure 4 : Illustration d'un réacteur **RGibbs** sous Aspen Plus 52

Figure 5 : Illustration d'un réacteur **RSTOIC** sous Aspen Plus 53

Figure 6 : Illustration d'une pompe et d'un compresseur dans la simulation Aspen Plus 53

Figure 7 : Illustration d'un mélangeur (mix) dans la simulation Aspen Plus 53

Figure 8 : Illustration d'un séparateur dans la simulation Aspen Plus 53

Figure 9 : Illustration d'un diviseur dans la simulation Aspen Plus 53

Figure 10 : Illustration d'une chaudière (**HEATER**) dans la simulation Aspen Plus 54

Figure 11 : Illustration d'un séparateur idéal dans la simulation Aspen Plus 54

Figure 12 : Débits partiels dans le courant de sortie du réacteur **RGIBBS** à l'équilibre ; mélange de départ ayant un rapport molaire CO_2/CH_4 = 1 (débit total du mélange de départ : 2 mol/h) 56

Figure 13 : Débits partiels dans le courant de sortie du réacteur **RGIBBS** à l'équilibre ; mélange de départ ayant le rapport molaire de CH_4/CO_2 = 1,43 (débit total du mélange de départ : 1,7 mol/h) 57

Figure 14 : Conversion de CH_4 en fonction de la température et du rapport molaire CO_2/CH_4 à la pression totale de 1 bar 57

Figure 15 : Sélectivité en carbone solide (Cs) en fonction de la température et du rapport molaire de départ de CO_2/CH_4 à la pression totale de 1 bar 58

Figure 16 : Débits partiels du courant de sortie du réacteur **RGIBBS** à l'équilibre ; mélange de départ ayant le rapport molaire S/C=0,5 et CH_4/CO_2=0,6/0,4 (débit du mélange de gaz de départ : 1 mol/h) 59

Figure 17 : Conversion de CH_4 en fonction de la température et du rapport molaire de départ de S/C ; mélange de départ ayant le rapport molaire de CH_4/CO_2=0,6/0,4 ; la pression totale étant fixée à 1 bar 59

Figure 18 : Conversion de CO_2 en fonction de la température et du rapport molaire de départ de S/C ; mélange de départ ayant le rapport molaire de CH_4/CO_2=0,6/0,4 ; la pression totale étant fixée à 1 bar 60

Figure 19 : Sélectivité en carbone solide en fonction de la température et du rapport molaire de départ de S/C ; mélange de départ ayant le rapport molaire de CH_4/CO_2=0,6/0,4 ; la pression totale étant fixée à 1 bar 60

Figure 20 : Rapport molaire H_2/CO en fonction de la température aux différents rapports molaires de départ de S/C ; mélange de départ ayant le rapport molaire de CH_4/CO_2=0,6/0,4 ; la pression totale étant fixée à 1 bar 61

Figure 21 : Débits molaires partiels dans le courant de sortie du réacteur RGIBBS en fonction de la température de Tri-RB avec les rapports molaires de départ de S/C=0,5 ; O/C = 0,1. Débit molaire du CH_4 et du CO_2 au départ sont de 0,6 et 0,4 mol/h, respectivement 62

Figure 22 : Conversion du CH_4 en fonction des rapports molaires de départ de O/C et S/C en Tri-RB à 700 °C et 1 bar. Débit molaire du CH_4 et du CO_2 au départ sont de 0,6 et 0,4 mol/h, respectivement. 62

Figure 23 : Conversion du CO_2 en fonction des rapports molaires de départ de O/C et S/C en Tri-RB à 700 °C et 1 bar. Débit molaire du CH_4 et du CO_2 au départ sont de 0,6 et 0,4 mol/h, respectivement. 63

Figure 24 : Sélectivité en carbone solide en fonction des rapports molaires de départ de O/C et S/C en Tri-RB à 700 °C et 1 bar. Débit molaire du CH_4 et du CO_2 au départ sont de 0,6 et 0,4 mol/h, respectivement. 63

Figure 25 : Effet de la pression totale sur la conversion du CH_4 des procédés de reformage du mélange de 0,6 mol/h de CH_4 et 0,4 mol/h de CO_2 à 700 °C (courbe en continu) et à 900 °C (courbes en pointillé) 64

Figure 26 : Sélectivité en carbone solide en fonction de la pression totale des procédés de reformage du mélange de 0,6 mol/h de CH_4 et 0,4 mol/h de CO_2 à 700 °C (courbes en continu) et à 900 °C (courbes en pointillé)..... 64

Figure 27 : Schéma du procédé de production d'hydrogène à partir du biogaz par le bi-reformage (**BRB**) 67

Figure 28 : Schéma du procédé de production d'hydrogène à partir du biogaz par le reformage à sec (**RSB**)..... 68

Figure 29 : Schéma du procédé de production d'hydrogène à partir du biogaz par le tri-reformage (**Tri-RB**) 69

Figure 30 : Schéma du procédé de production d'hydrogène par le reformage à sec avec un recyclage du gaz de purge (**RSB0,3C**) 70

Figure 31 : Schéma du procédé de la production d'hydrogène par le tri-reformage avec un recyclage du gaz de purge (**Tri-RB0,3C**)..... 71

Figure 32 : Illustration des courbes composites des flux chaud et froid d'une analyse Pinch 75

Figure 33 : Conversion de CO des réacteurs HTS (15,75 bar) et LTS (15,7 bar) en fonction du débit d'eau STEAM 2 pour le procédé de RSB à 909 °C..... 77

Figure 34 : Relation entre (A) - la consommation d'énergie pour produire 1 kg/h d'H_2 (E_{H2}) et (B) - la production d'hydrogène (Q_{H2}) en fonction des rapports molaires de départ de O/C et S/C à 909 °C et 16 bar en Tri-RB..... 77

Figure 35 : relation entre le taux de recycle du gaz de purge et la production d'H_2 et le rendement thermique du procédé 78

Figure 36 : Les courbes composites des flux chauds et froids du procédé BRB 84

Figure 37 : Les courbes composites des flux chauds et froids du procédé RSB 84

Figure 38 : Les courbes composites des flux chauds et froids du procédé Tri-RB 85

Figure 39 : Les courbes composites des flux chauds et froids du procédé RSB0,3C 85

Figure 40 : Les courbes composites des flux chauds et froids du procédé Tri-RB0,3C 86

Figure 41 : Illustration du réacteur utilisé pour la synthèse de l'hydroxyapatite par coprécipitation ... 90

Figure 42 : Illustration des particules d'un support à base d'HAP après séchage (a) et après broyage et tamisage (b) 90

Figure 43 : Illustration du réacteur utilisé pour la synthèse de l'hydroxyapatite substituée au magnésium par coprécipitation 91

Figure 44 : Illustration du réacteur catalytique pour le reformage à sec du méthane 95

Figure 45 : Illustration du réacteur catalytique pour le tri-reformage du méthane 96

Figure 46 : Spectres FTIR des supports HAP à différents rapports molaires de Ca/P (a) et Mg_HAP (b) 98

Figure 47 : Spectres FTIR des catalyseurs au nickel préparés sur les supports HAP (a) et sur les supports Mg_HAP (b) 99

Figure 48 : Perte de masse des supports HAP et Mg_HAP en fonction de la température : (a) courbes ATG et (b) courbes DTG 100

Figure 49 : Signaux d'émission de H_2O (a) et CO_2 (b) émis pendant l'analyse ATG-MS 100

Figure 50 : Diffractogrammes DRX des catalyseurs à base de nickel supporté sur HAP et Mg_HAP 102

Figure 51 : Morphologie des supports HAP1,55 (a), HAP1,67 (b), 0,1Mg_HAP (c) et 0,3Mg_HAP (d) 103

Figure 52 : Images obtenues par MEB des catalyseurs au nickel supportés 104

Figure 53 : Images obtenues par MEB des catalyseurs de Ni/HAP et Ni/Mg_HAP 105

Figure 54 : Images obtenues par MET des catalyseurs à base de nickel supporté sur HAP et sur Mg_HAP 106

Figure 55 : Distribution de la taille des particules NiO des catalyseurs frais calcinés à 700 °C 106

Figure 56: Cartographie par EDX des éléments du catalyseur 5Ni/HAP1,55. Pour la lecture de ces images, référez-vous à la version électronique 107

Figure 57 : Cartographie par EDX des éléments du catalyseur 5Ni/HAP1,67. Pour la lecture de ces images, référez-vous à la version électronique 107

Figure 58 : Cartographie par EDX des éléments du catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP. Pour la lecture de ces images, référez-vous à la version électronique 108

Figure 59 : Cartographie par EDX des éléments du catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP. Pour la lecture de ces images, référez-vous à la version électronique 108

Figure 60 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et distribution de taille de pores des supports HAP et Mg_HAP 109

Figure 61 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et distribution de tailles de pores des catalyseurs 5Ni/HAP et 5Ni/Mg_HAP 110

Figure 62 : Profies de TPR des catalyseurs Ni/HAP et Ni/Mg_HAP 112

Figure 63 : Profile de TPD-NH_3 (a) et TPD-CO_2 (b) des catalyseurs réduits sous hydrogène 113

Figure 64 : Impact du WHSV sur la performance catalytique du catalyseur 5Ni/HAP1,67: conversion de CH_4 (a), conversion de CO_2 (b), sélectivité en H_2 (c), sélectivité en CO (d), sélectivité en H_2O (e), sélectivité en carbone solide (f), et rapport molaire H_2/CO (g) 117

Figure 65 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 au WHSV de 15,8 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$. 119

Figure 66 : Impact du WHSV à la performance catalytique du catalyseurs 5Ni/0,3Mg_HAP sur : conversion de CH_4 (a), conversion de CO_2 (b), sélectivité de H_2 (c), sélectivité de CO (d), sélectivité de H_2O (e) sélectivité en carbone solide (f) et (g) le rapport molaire H_2/CO 120

Figure 67 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP au WHSV de 15,8 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$ 121

Figure 68 : TOF moyen du CH_4 en fonction de WHSV et du temps de réaction des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 (a) et 5Ni/0,3Mg_HAP (b) 122

Figure 69 : TOF moyen du CO_2 en fonction de WHSV et du temps de réaction des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 (a) et 5Ni/0,3Mg_HAP (b) 122

Figure 70 : Effet de la température sur l'activité catalytique des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 (a, c) et 5Ni/0,3Mg_HAP (b, d) 123

Figure 71 : Effet de la température sur la sélectivité en H_2 et CO comme produits principaux des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 (a, c) et 5Ni/0,3Mg_HAP (b, d) 124

Figure 72 : Effet de la température sur la sélectivité en H_2O et carbone solide comme produits secondaires des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 (a, c) et 5Ni/0,3Mg_HAP (b, d) 125

Figure 73 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 à 800 °C 126

Figure 74 : Performance catalytique en fonction du temps de réaction aux différentes pressions de 3, 5 et 15 bar ; (a) conversion de CH_4, (b) conversion de CO_2, (c) sélectivité en H_2, (d) sélectivité en CO, (e) sélectivité en H_2O, (f) sélectivité en carbone solide. Conditions de réaction : T=700 °C, WHSV = 47,6 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$, CH_4/CO_2=50/50 128

Figure 75 : Performance catalytique des catalyseurs à base de HAP et HAP substituée au Mg. Conditions de réaction : composition du mélange d'entrée $CH_4/CO_2/N_2$=20%/20%/60% (% volumique), T=700 °C, P=1,8 bar, WHSV=31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$, a : Conversion de CH_4, b : conversion de CO_2, c : sélectivité en H_2, d : sélectivité en CO, e : sélectivité en H_2O, f : sélectivité en carbone solide 129

Figure 76 : Illustration de carbone fibreux (deux images en haut) et illustration de l'évolution de l'encapsulation des particules de Ni exposé sous l'atmosphère de CH_4/H_2=1/1 à 540°C pendant une analyse in-situ par la MET à haute résolution (HRTEM) [176] 131

Figure 77 : Images MEB des catalyseurs après test catalytique. Conditions de réaction T :700 °C, la composition du mélange d'entrée $CH_4/CO_2/N_2$=20%/20%/60% (% volumique), WHSV=31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$ 132

Figure 78 : Images MET des catalyseurs après test catalytique. Conditions de réaction : T :700 °C, composition du mélange d'entrée $CH_4/CO_2/N_2$=20%/20%/60% (% volumique), WHSV 31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$ 133

Figure 79 : Cartographie des éléments du catalyseur 5Ni/HAP1,55 après test catalytique. Conditions de réaction : T :700 °C, composition du mélange d'entrée $CH_4/CO_2/N_2$=20%/20%/60% (% volumique), WHSV 31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$ 134

Figure 80 : Cartographie des éléments du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après test catalytique. Conditions de réaction : T :700 °C, composition du mélange d'entrée : $CH_4/CO_2/N_2$=20%/20%/60% (% volumique), WHSV 31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$ 134

Figure 81 : Cartographie des éléments du catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP après test catalytique. Conditions de réaction : T :700 °C, composition du mélange d'entrée $CH_4/CO_2/N_2$=20%/20%/60% (% volumique), WHSV 31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$ 135

Figure 82 : Cartographie des éléments du catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP après test catalytique. Conditions de réaction : T :700 °C, $CH_4/CO_2/N_2$=20%/20%/60% (% volumique), WHSV 31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$..... 135

Figure 83 : Distribution de taille des particules à base de nickel des catalyseurs avant et après test catalytique à 700 °C, 1,6 bar et WHSV=31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$..... 136

Figure 84 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des catalyseurs à base de nickel déposés sur les supports HAP et sur la Mg_HAP après test catalytique. Conditions de test : 700 °C, $CH_4/CO_2/N_2$=20/20/60%, WHSV 31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$ 137

Figure 85 : TOF moyen de CH_4 (a) et de CO_2 (b) pour les catalyseurs 5Ni/HAP1,55, 5Ni/HAP1,75 et 5,7%Ni/TCP908 138

Figure 86 : Débit en mmol/min de CH_4 consommé (a) et conversion de CH_4 (b) en fonction du temps de réaction en BRB. Conditions : 700 °C ; 1,4 bar ; rapport molaire $CH_4/CO_2/N_2$ = 1,0/1,1/0,5 ; rapport molaire S/C de 0,3 à 1,2 142

Figure 87 : Débit molaire (mmol/min) de CO_2 (a) et conversion de CO_2 (b) en fonction du temps de réaction en BRB. Conditions : 700 °C ; 1,4 bar ; rapport molaire $CH_4/CO_2/N_2$ = 1,0/1,1/0,5 ; rapport molaire S/C de 0,3 à 1,2 143

Figure 88 : Débit molaire (mmol/min) de H_2 (a), de CO (b), de Cs (c) et de H_2O (d) en fonction du temps de réaction en BRB. Conditions : 700 °C ; 1,4 bar ; rapport molaire $CH_4/CO_2/N_2$ = 1,0/1,1/0,5 ; rapport molaire S/C de 0,3 à 1,2 144

Figure 89 : TOF moyen de CH_4 (a) et de CO_2 (b) obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 pour le BRB aux différents rapports S/C en comparaison à ceux du reformage à sec (S/C=0,0) 145

Figure 90 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans le BRB à 700°C, 1,4 bar, rapport molaire $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$ = 1,0/1,1/0,9/0,5 146

Figure 91 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des catalyseurs usés récupérés après les tests en BRB. Conditions : 700 °C, 1,4 bar ; rapports molaires S/C : (a) S/C=0,3 ;(b) S/C=0,6 ; (c) S/C=0,9 ; (d) S/C=1,2. 147

Figure 92 : Images MEB du catalyseur 5Ni/HAP1,67 usé après 50 h de la réaction en BRB : (a) $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$=1,0/1,1/0,3/0,5 ; (b) $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$=1,0/1,1/0,6/0,5 147

Figure 93 : Image MET des catalyseurs usés après 50h de réaction en bi-reformage du méthane avec la composition du gaz à l'entrée : (a) $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$=1,0/1,1/0,6/0,5 ; (b) $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$=1,0/1,1/0,9/0,5 148

Figure 94 : Débit molaire (mmol/min) de CH_4 consommé (a) et conversion de CH_4 (b) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700 °C ; 1,4 bar ; rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,6/0,1 et 1,0/0,67/0,9/0,1 149

Figure 95 : Débit molaire (mmol/min) de CO_2 consommé (a) et conversion de CO_2 (b) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700°C ; 1,4 bar ; rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,6/0,1 et 1,0/0,67/0,9/0,1 149

Figure 96 : Débit molaire (mmol/min) de H_2 (a), CO (b), H_2O (c) et carbone solide (d) en sortie du réacteur en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700°C ; 1,4 bar ; rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,6/0,1 et 1/0,67/0,9/0,1 150

Figure 97 : TOF moyen de CH_4 (a) et de CO_2 (b) obtenus avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 en tri-reformage du méthane à 700 °C, 1,4 bar, rapports molaires de départ $CH_4/CO_2/O_2$=1,0/0,67/0,1 et S/C=0,6 et 0,9 151

Figure 98 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 en tri-reformage du méthane à 700 °C, 1,4 bar, rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1 152

Figure 99 : Images des catalyseurs usés : (a) après Tri-RB au rapport S/C=0,6 ; (b) après Tri-RB au rapport S/C=0,9 (c) après RSB au rapport CH_4/CO_2=1/1,1 ; et (d) catalyseur frais calciné ; particules blanches : alumine inerte 153

Figure 100 : Illustration de la répartition des grains de catalyseur dans le réacteur après un test de tri-reformage 153

Figure 101 : Profils ATG et DTG des catalyseurs usés après le tri-reformage du méthane à 700 °C, 1,4 bar, $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,6/0,1 (a) et $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1 (b) 154

Figure 102 : Images MEB du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après 50 h de réaction en Tri-RB. Conditions : $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,6/0,1 : (a) Photomicrographie par rétrodiffusion d'électrons (BSE) ; (b) Photomicrographie par électrons secondaires (SE) 154

Figure 103 : Images MEB du catalyseur 5Ni/HAP1,67 usé après 50 h de réaction en Tri-RB. Conditions : $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1 :(a) Photomicrographie par rétrodiffusion d'électrons (BSE) ; (b) Photomicrographie par électrons secondaires (SE) 155

Figure 104 : Images MET du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après le tri-reformage à 700°C et au rapport $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,6/0,1 155

Figure 105 : Images MET du catalyseur lequel après le tri-reformage à 700 °C et au rapport $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1 155

Figure 106 : Distribution de taille des particules à base de nickel avant et après la réaction de tri-reformage à 700 °C, 1,4 bar 156

Figure 107 : Débit molaire (mmol/min) de CH_4 consommé (a) et conversion de CH_4 (b) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700 °C, 1,4 bar, rapports molaires de départ $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$ = 1,0/1,1/0,6/0,5 et O/C de 0 à 0,1 157

Figure 108 : Débit molaire (mmol/min) de CO_2 consommé et conversion de CO_2 en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700 °C, 1,4 bar, rapports molaires de départ $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$ = 1,0/1,1/0,6/0,5 et O/C de 0 à 0,1 158

Figure 109 : Débit molaire (mmol/min) en sortie du réacteur de H_2 (a), et de CO (b) et le rapport molaire H_2/CO en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700 °C, 1,4 bar, rapports molaires de départ $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$ = 1,0/1,1/0,6/0,5 et O/C de 0 à 0,1 159

Figure 110 : Débit molaire (mmol/min) du carbone solide (a) et de l'eau (b) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700 °C, 1,5 bar, rapports molaires de départ $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$ = 1,0/1,1/0,6/0,5 et O/C de 0 à 0,1 160

Figure 111 : TOF moyen de CH_4 (a) et de CO_2 (b) pour le catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans le tri-reformage à 700 °C, 1,4 bar et aux différents rapports O/C 160

Figure 112 : Profil ATG et DTG du catalyseur 5Ni/HAP1,67 usé après 50 h de réaction de tri-reformage à T=700 °C et à 1,4 bar, rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2/N_2$ = 1,0/1,1/0,6/0,05/0,5 161

Figure 113 : Profil ATG et DTG du catalyseur 5Ni/HAP1,67 usé après 50 h de réaction de tri-reformage à T=700 °C et à 1,4 bar, rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2/N_2$ = 1,0/1,1/0,6/0,1/0,5 161

Figure 114 : Débit molaire (mmol/min) de CH_4 consommé (a), conversion de CH_4 (b), débit molaire (mmol/min) de CO_2 consommé (c) et conversion de CO_2 (d) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 1,4 bar, rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1 162

Figure 115 : Débit molaire de H_2 (a) et de CO (b), rapport molaire H_2/CO (c), débit molaire d'H_2O (d) et du carbone solide (e) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 1,4 bar, rapport molaire du mélange de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1 163

Figure 116 : Catalyseurs usés après Tri-RB à 1,4 bar et (a) à 700 °C et (b) à 800 °C, rapport molaire du mélange de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1 164

Figure 117 : Profils ATG, DTG des catalyseurs usés après Tri-RB à 1,4 bar, rapport molaire du mélange de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1 et à 700 °C (a), 800 °C (b) 164

Figure 118 : TOF moyen de CH_4 (a) et de CO_2 (b) obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 en Tri-RB à 1,4 bar, au rapport molaire du mélange de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1 et aux différentes températures de réaction 165

Figure 119 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 en Tri-RB à 800 °C, 1,4 bar, au rapport molaire du mélange de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1 165

Figure 120 : Images MET du catalyseur usé après Tri-RB à 1,4 bar, $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1 et à 800 °C et résultats EDX 166

Figure 121 : Distribution de taille des particules à base de nickel des catalyseurs frais et usés après le Tri-RB à 700-800 °C avec une composition de gaz à l'entrée $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1 167

Figure 122 : Activité et stabilité du catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans le reformage à sec à 700 °C et 1,4 bar pendant 150 h de réaction. Conditions de réaction : WHSV = 17,2 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$, rapport molaire de départ CH_4/CO_2=1,0/1,1 170

Figure 123 : Profils ATG et DTG du catalyseur usé après 150 h de réaction en reformage à sec du méthane à 700 °C. Conditions de réaction : WHSV = 17,2 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$, rapport molaire de départ CH_4/CO_2=1,0/1,1. 171

Figure 124 : Images MET et exemple d'analyse EDX du catalyseur usé après 150 h de réaction de reformage à sec à 700 °C, rapport molaire de départ CH_4/CO_2=1,0/1,1, WHSV 17,2 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$ 171

Figure 125 : Cartographie du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après 150 h de réaction en reformage à sec à 700 °C, rapport molaire de départ CH_4/CO_2=1,0/1,1, WHSV 17,2 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$ 172

Figure 126 : Pression totale du test de la stabilité du catalyseur en RSB 172

Figure 127 : Distribution de taille des particules à base de nickel du catalyseur avant et après la réaction RSB. Conditions de réaction : WHSV = 17,2 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$, rapport molaire de départ CH_4/CO_2=1,0/1. 173

Figure 128 : Résultats du test de longue durée en Tri-RB. Conditions : 800 °C, rapport molaire du mélange de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1 174

Figure 129 : Catalyseur usé après 300 h de réaction de tri-reformage à 800 °C, rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1 175

Figure 130 : Profils ATG, DTG du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après 300 h de réaction en tri-reformage à 800 °C pour illustrer le frittage des grains d'HAP, conditions du test : rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1 175

Figure 131 : Images MET du catalyseur usé après 300 h de réaction en tri-reformage à 800 °C, rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1 176

Figure 132 : Distribution de taille des particules à base de nickel du catalyseur frais et du catalyseur usé après 300 h de test catalytique en Tri-RB 177

Figure 133 : Résultats du test de régénération catalytique en reformage à sec du méthane à 700 °C, rapport molaire de départ CH_4/CO_2 =1,0/1,1 ; WHSV = 17,2 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$: (a) Conversions de CH_4 et de CO_2 ; (b) : Sélectivité en CO et H_2 ; (c) : rapport molaire H_2/CO ; (d) : sélectivité en eau et carbone solide 178

Figure 134 : Images MET du catalyseur usé après le test de régénération en RSB 179

Liste des abréviations

a_{ik} *: Nombre d'atomes de l'élément k dans chaque espèce moléculaire i*

A_k : Masse totale d'élément k du mélange alimenté au système

BET *: Brunauer – Emet – Tellet*

BRB *: Bi-Reformage du Biogaz*

COD *: Crystallography Open Database*

COVs *: Composés Organiques Volatils*

DCPD *: DiCalcium Phosphate Dihydrate*

DRM *: Dry Reforming of Methane*

DRX *: Diffraction des Rayon X*

DTG *: Dérivée de la variation de poids*

E : Nombre d'éléments présents dans le mélange

EDX *: Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*

ER *: Modèle de cinétique d'Eley Rideal*

E_{totale} *: Consommation d'énergie totale*

FTIR *: Spectroscopie d'Infra-rouge à Transformée de Fourier*

HAP *: Hydroxyapatite*

HPLC *: High Performance Liquid Chromatography*

HTS *: High Temperature Shift - Etape WGS à haute température*

ICDD *: International Centre for Diffraction Data*

ICP-AES *: Couplage Plasma Induit par haute fréquence spectrométrie optique*

LHHW *: Modèle de cinétique de Langmuir Hinshelwood-Hougen Watson*

LTS *: Low Temperature Shift - Etape WGS à basse température*

MCPM *: Monocalcium phosphate monohydrate*

MEB *: Microscopie Electronique à Balayage*

MET *: Microscopie Electronique à Transition*

Mg_HAP *: Apatite substituée par Mg*

Mt/an *: Millions tonnes par an*

MWCNT *: MutilWall Carbon NanoTubes - Nanotubes de carbone multi parois*

N *: Nombre de composant dans le mélange*

NA *: Ne s'applique pas*

n_i *: Nombre de mole d'un composant i du mélange*

O/C *: Rapport molaire d'oxygène sur carbone*

OHAP *: Oxyhydroxyapatite*

PCI : Pouvoir Calorifique Inférieur

ppb *: Partie par milliard*

$P_{récupérée}$ *: Puissance thermique pouvant être récupérée*

PSA *: Pressure Swing Adsorption*

P_{Uc} *: Puissance de l'utilité chaude*

P_{Uf} *: Puissance de l'utilité froide*

Q_{H2} : *Production d'hydrogène*

RDS *: (Rate Determining Step) Etape Cinétiquement Déterminante*

RSB *: Reformage à Sec du Biogaz*

RSB0,3C *: Reformage à Sec du Biogaz avec un recyclage du gaz de purge*

RWGS *: Reverse-water-gas-shift*

S/C *: Rapport molaire de vapeur d'eau sur méthane*

SRM *: Steam reforming of methane (Reformage à la vapeur d'eau du méthane)*

TCD *: Thermal Conductivity Detector*

TCP *: Phosphate TriCalcique*

TCP908 : *Hydroxyapatite commerciale*

TCPM *: Phosphate TétraCalcique Monoxyde*

TGA *: L'Analyse Thermo Gravimétrique*

TOF *: TurnOver Frequency*

TPD *: Désorption en Température Programmée*

TPR : *Réduction en Température Programmée*

Tri-RB : *Tri-Reformage du Biogaz*

Tri-RB0,3C *: Tri-Reformage avec recyclage du gaz de purge*

vol. *: Volumique*

WGS *: Water Gas Shift*

WHSV *Weight Hourly Space Velocity - Vitesse spatiale horaire en poids*

λ_k : *Multiplicateur de Lagrange*

μ_i *: Potentiel chimique de composant i dans le mélange*

Introduction générale

La croissance de la population et de l'économie entraine une forte augmentation d'émissions de gaz à effet de serre, en particulier celles de CH_4 et de CO_2. Ces émissions sont responsables du réchauffement climatique qui ne cesse d'augmenter et qui provoque des conséquences lourdes liées par exemple à l'augmentation du niveau de l'eau des mers et des océans, l'augmentation de la fréquence et l'intensité des incendies de forêts, la disparition de certaines espèces sur la Terre etc. Afin de lutter contre le réchauffement climatique, la Conférence des Nations Unies sur les changements climatiques de 2015 (COP21) a fixé comme objectif la limitation du réchauffement climatique entre 1,5 à 2,0 °C d'ici 2100. Le passage des ressources fossiles aux ressources renouvelables est donc indispensable pour atteindre cet objectif ambitieux.

D'autre part, selon le dernier rapport de BP [1], la demande mondiale en énergie ne cesse d'augmenter (environ + 42% depuis 1993). Au contraire de ce que la société attend, la quantité totale d'énergie fossile consommée continument augmente dans le monde. En 2019, la consommation mondiale en énergie fossile représente encore environ 85% de la consommation totale en énergie. Le développement des vecteurs énergétiques renouvelables avec une minimisation de l'empreinte environnementale et un coût global compétitif est indispensable pour remplacer progressivement les ressources fossiles. Dans ce contexte, l'hydrogène est devenu un vecteur énergétique prometteur puisque son utilisation ne produit que de l'eau. L'hydrogène peut être produit à partir de combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon), et à partir de l'eau par l'électrolyse, la photo électrolyse ou encore la dissociation thermique. Actuellement, environ 96% de l'hydrogène est produit à partir d'hydrocarbures d'origine fossile, en particulier à partir du gaz naturel [2]. Cet hydrogène est considéré comme « hydrogène gris » ayant un impact environnemental élevé à cause de son origine fossile. Le reste est produit par l'électrolyse de l'eau qui est considérée comme voie plus propre à partir de l'électricité renouvelable produite par les éoliennes, les barrages hydrauliques, l'énergie photovoltaïque etc. Cet hydrogène est considéré comme « hydrogène vert ».

En partant du procédé industriel de la production d'hydrogène à partir du gaz naturel qui contient principalement du méthane, il est possible de produire de l'hydrogène à partir du biogaz qui contient principalement du méthane et du dioxyde de carbone, par un procédé similaire (Figure 1). Cela permet donc de produire de l'hydrogène vert puisque le biogaz est principalement produit à partir de bio-déchets et de déchets domestiques (enfouissement d'ordures ménagères). Comme détaillé dans le dernier rapport de l'association mondiale du biogaz [3], le nombre d'installations et la quantité de biogaz produit dans le monde a fortement augmenté pendant la dernière décennie. A part la production du biométhane (par la séparation de CO_2 et impuretés) pour injection dans les réseaux de gaz de ville et la combustion pour la production de la chaleur et d'électricité, la production d'hydrogène (Figure 1) est considérée comme une voie prometteuse pour la valorisation du biogaz. C'est ainsi l'objectif principal du projet VABHYOGAZ3 (2016-2020), financé par l'ADEME, qui vise à déployer la production d'H_2 à partir du biogaz dans le Tarn. Ce projet VABHYOGAZ3 est la 3ème phase du programme VABHYOGAZ ; ce dernier étant un programme de recherche de long terme dans le Tarn depuis 2007 entre IMT Mines Albi et les entreprises locales. En effet, en janvier 2014, une unité de production d'hydrogène à partir du biogaz (capacité de 10 kg d'hydrogène liquide/jour) et une station de distribution d'hydrogène liquide ont été inaugurées lors de la fin de la phase 2 (VABHYOGAZ2). Les partenaires du projet VABHYOGAZ3 sont : ALBHYON (porteur de VABHYOGAZ3), HP Systems, Trifyl, SARP Industrie, et IMT Mines Albi (Centre RAPSODEE). L'ambition de la phase 3 (VABHYOGAZ3) est de déployer la production d'hydrogène à l'échelle industrielle avec des unités de production de l'ordre de 80-200 kg d'hydrogène liquide par jour (prévues chez Trifyl à Graulhet) et des stations de distribution d'hydrogène

commerciales (prévues au centre commercial de Leclerc à Gaillac sur l'axe d'autoroute A68). Pour les deux phases 2 et 3, le reformage à la vapeur d'eau (vaporeformage) du méthane a été choisi par ALBHYON pour concevoir le procédé de production global d'hydrogène. Cette étape transforme le méthane et la vapeur d'eau en gaz de synthèse (mélange de CO et H_2) en utilisant un catalyseur à base de nickel supporté sur alumine. Pour éviter la désactivation catalytique, un rapport molaire de « steam/methane » (S/C) d'environ 3-4 est utilisé, qui correspond à un large excès d'eau. Cela conduit à une perte d'énergie important lors du refroidissement du syngas pour alimenter l'étape suivante (water-gas-shift) qui a lieu à des températures inférieures à 450 °C. Il est donc important de trouver une solution alternative de reformage, qui nécessite peu voire pas de vapeur d'eau et qui permet donc d'optimiser la consommation énergétique de la production d'hydrogène. Cela constitue l'aspect innovant du projet VABHYOGAZ3 qui fait l'objet de cette présente thèse de doctorat.

Figure 1 : Etapes principales de la production d'hydrogène à partir de biogaz : (1) Purification et reformage du biogaz en syngas ; (2) Réaction de water-gas-shift (WGS); (3) Séparation de l'hydrogène par exemple par le procédé d'adsorption à pression modulée (pressure swing adsorption – PSA)

L'objectif de cette thèse est de développer des catalyseurs performants pour le reformage à sec du biogaz (RSB : conversion de CH_4 et CO_2 en syngas – mélange de CO et H_2) et pour le tri-reformage du biogaz (Tri-RB : conversion de CH_4, CO_2, H_2O et O_2 en syngas). Le but final est d'optimiser l'efficacité énergétique du procédé global de la production d'H_2 via le reformage du biogaz, qui est indispensable pour rendre ce procédé économiquement viable. En fait, les catalyseurs en RSB et Tri-RB ont souvent le problème de désactivation catalytique en raison du dépôt de coke et du frittage thermique à haute température (> 700 °C). L'obtention d'un catalyseur performant sous les conditions sévères de RSB et Tri-RB est cruciale pour le déploiement de ces procédés à large échelle industrielle.

Ce rapport de thèse est divisé en six chapitres :

- Le premier chapitre correspond à une étude bibliographique. Tout d'abord, une étude générale sur le biogaz, l'hydrogène, les voies de production d'hydrogène à partir du méthane telles que le vaporeformage, le reformage à sec et le tri-reformage du méthane, y compris les aspects thermodynamiques et cinétiques est présentée. Les avantages et inconvénients de ces procédés sont discutés. Ensuite, une étude sur les catalyseurs développés pour les procédés de reformage du méthane est présentée. Cette étude discute l'effet des sites actifs, de la nature du support, et de l'ajout d'un promoteur sur la performance catalytique des catalyseurs. Ce chapitre est terminé par une présentation générale de l'hydroxyapatite et ses propriétés en tant que nouveau support catalytique prometteur.

- Le deuxième chapitre présente les résultats de l'étude thermodynamique et du bilan énergétique des procédés de production d'hydrogène par le reformage du biogaz. L'étude thermodynamique des procédés de reformage du biogaz a été réalisée par la simulation par Aspen Plus (version 8.6). Les résultats de cette étude permettent de choisir des paramètres opératoires des procédés globaux de production d'hydrogène via différentes voies de reformage du biogaz. Par l'analyse Pinch (pincement), les bilans énergétiques et les rendements thermiques ont été obtenus pour ces différents procédés globaux de production d'hydrogène.

- Le troisième chapitre concerne la description des matériels et des méthodes qui sont utilisés dans cette thèse, ainsi que les résultats de caractérisation des matériaux catalytiques. Tout d'abord, les méthodes de préparation des hydroxyapatites sans et avec substitution au Mg (HAP et Mg_HAP, respectivement) sont présentées. Ensuite, la préparation des catalyseurs à base de nickel supportés sur ces supports est décrite. Puis, les méthodes d'analyses et de caractérisation physico-chimiques et thermiques sont détaillées. Il s'agit de l'analyse élémentaire ICP-AES, l'analyse thermique gravimétrique (ATG), la spectroscopie infrarouge (FT-IR), la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage et à transmission (MEB, MET), l'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote, la réduction en température programmée (TPR), et la désorption en température programmée (TPD-NH_3, TPD-CO_2). Finalement, les résultats de ces analyses et caractérisations sont présentés et discutés permettant de comprendre les résultats catalytiques des chapitres qui suivent.

- Le quatrième chapitre porte sur l'étude des performances catalytiques des catalyseurs dans le reformage à sec du biogaz (RSB). Les effets de temps de contact, de la température et de la pression sur la performance catalytique sont étudiés. Les caractérisations des catalyseurs usés ont été effectuées afin de comprendre les résultats obtenus. Une comparaison entre les catalyseurs développés dans cette thèse et un catalyseur à base d'HAP commerciale est aussi présentée.

- Le cinquième chapitre porte sur l'étude des performances catalytiques du catalyseur 5Ni/HAP1,67 (un des meilleurs catalyseurs de cette étude identifiés dans le chapitre 4) dans le procédé de tri-reformage du biogaz (Tri-RB). Les paramètres d'opération suivants ont été étudiés pour ce procédé : le rapport molaire S/C (rapport molaire de vapeur d'eau sur méthane), le rapport molaire O/C (rapport molaire d'oxygène sur méthane) et la température de la réaction. La caractérisation du catalyseur après test catalytique a été réalisée afin de comprendre son comportement catalytique.

- Le dernier chapitre présente les résultats de l'étude de la désactivation catalytique du catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans les deux procédés de RSB et Tri-RB, ainsi que la régénération catalytique du catalyseur usé. Une comparaison globale de la performance catalytique des catalyseurs développés dans cette étude avec celle des catalyseurs reportés dans la littérature est également présentée dans ce chapitre.

Finalement, le rapport de thèse est terminé avec des conclusions générales, des suggestions pour la suite, des annexes et une section des références.

- Page laissée blanche intentionnellement -

Chapitre 1 : Étude bibliographique

1.1. Biogaz

Le biogaz est produit par la décomposition biochimique des matériaux organiques dans un milieu contenant peu ou pas d'oxygène. Ce procédé naturel a lieu dans un bioréacteur et inclut généralement les 4 étapes suivantes : l'hydrolyse, l'acidogénèse, l'acétogénèse et la méthanogénèse. Chaque étape fait intervenir un groupe de bactéries particulières [4]. Un bioréacteur peut être alimenté par différentes sources de biomasse et bio-résidus tels que les déchets agricoles, les déchets solides de municipalités, les gaspillages alimentaires, les rejets industriels, les eaux usées etc. [5]. Les matières organiques sont majoritairement transformées en différents composés présents dans le biogaz, qui sont principalement le méthane (CH_4), le dioxyde de carbone (CO_2), mais d'autres composés sont aussi présents dans un biogaz tels que l'azote (N_2), l'hydrogène (H_2), l'hydrosulfure (H_2S), l'ammoniac (NH_3), l'oxygène (O_2), la vapeur d'eau, des siloxanes, le monoxyde de carbone (CO), des matières particulaires et des hydrocarbures légers. Les molécules bio-récalcitrantes qui ne seront pas dégradées par cette voie, i.e. lignine, et les déchets de ces réactions anaérobies deviennent le digestat [6] [7].

En fonction du procédé mis en œuvre, deux types de biogaz sont distingués : le biogaz issu d'un digesteur anaérobie, et le gaz d'enfouissement (landfill gas en anglais) qui est généré par des sites d'enfouissement [8]. La composition du biogaz dépend de plusieurs paramètres comme la charge initiale, la température, le temps de digestion, le système de digestion etc. Selon Awe et al. [9], les biogaz bruts provenant de la dégradation anaérobie des boues d'épuration, du fumier de bétail et des biodéchets agro-industriels sont généralement composés de méthane (55 à 70% vol.), de dioxyde de carbone (30 à 45%), d'azote (0 à 15%), d'oxygène (0 à 3%), d'eau (1 à 5%), d'hydrocarbures (0 à 200 mg/m^3), de sulfure d'hydrogène (0 à 10000 ppm_v), d'ammoniaque (0 à 100 ppm), et de siloxanes (0 à 41 mg_{Si}/m^3). Cependant, les biogaz issus d'enfouissement contiennent moins de méthane (35 à 65%), et moins de dioxyde de carbone (15 à 40%). De plus, ces gaz contiennent de l'oxygène (0 à 5%), de l'hydrogène (0 à 3%), de l'azote (5 à 40%), du monoxyde de carbone (0 à 3%), de la vapeur d'eau (1 à 5%), des composés halogénés (20 à 200 ppm_v), des composés organiques volatils (0 à 4500 mg/m^3), et des siloxanes (0 à 50 mg_{Si}/m^3) [9][10].

Selon une étude récente de « world biogas association » [3], il existe actuellement environ 50 millions de digesteurs à petite échelle (taille familiale, ou petite ferme) qui sont réparties principalement dans les zones rurales des pays en développement (environ 42 millions en Chine, 4,9 millions en Inde, et 700 000 dans le reste de l'Asie, de l'Afrique et de l'Amérique du Sud). Ces micro-digesteurs jouent un rôle important dans le management de déchets et la production locale d'énergie (pour la cuisine). En parallèle avec les micro-digesteurs, il y a environ 132 000 digesteurs de taille variée en fonctionnement dans le monde. Il y a près de 18 000 digesteurs en Europe pour une capacité totale d'installation de 10,5 GW (en 2017) dont 10 971 en Allemagne, 1 655 en Italie et 742 en France. D'une façon générale, l'industrie du biogaz se développe rapidement depuis les dernières décennies.

En dehors de la consommation locale du biogaz produit par les micro-digesteurs, à l'échelle industrielle, le biogaz est principalement utilisé pour l'injection au réseau de gaz de ville (après purification et enrichissement pour atteindre la qualité du gaz naturel), et par combustion pour la production d'électricité et de chaleur (après purification). La valorisation du biogaz s'oriente vers le développement des produits à valeur ajoutée, tels que l'hydrogène pour la mobilité. Comme présenté précédemment, le projet VABHYOGAZ3, financé par l'ADEME, a pour objectif de déployer la production d'hydrogène liquide pour la mobilité via le reformage du biogaz issu du centre

d'enfouissement de Trifyl (Graulhet, Tarn). Cette thèse fait partie du projet VABHYOGAZ3 et est focalisée sur l'étape de reformage du biogaz.

1.2. Hydrogène

L'hydrogène est parmi les éléments les plus abondants de l'univers. En général, l'hydrogène se trouve rarement à l'état pur, mais il se combine avec d'autres éléments tels que l'oxygène dans l'eau, ou le carbone dans les hydrocarbures comme le méthane (CH_4), le propane (C_3H_8) etc.

Le dihydrogène est la molécule (communément dénommée hydrogène) qui contient la plus grande densité énergétique massique : 120 MJ/kg en PCI (Pouvoir Calorifique Inférieur) d'hydrogène brûlé [11], soit 2 fois plus grand que celui du gaz naturel ; 3 fois plus grand que celui de l'essence (environ 44-47 MJ/kg) et 5 fois plus grand que celui du charbon [12]. Cependant, son PCI volumique est de 10,0 MJ/m^3 qui est plus faible que celui du gaz naturel (environ 32,6 MJ/m^3) [13].

Actuellement, la demande mondiale d'hydrogène est environ de 70 millions tonnes par an (Mt/an) [14]. Il est utilisé dans de nombreux domaines, en particulier dans l'industrie chimique (production d'ammoniaque, procédés d'hydrogénation des hydrocarbures non saturés et des hydrocarbures aromatiques, l'hydrogénation d'aldéhyde et de cétones, l'hydrogénation d'azote pour la manufacture d'aniline, dans les raffineries etc.) [14]. Aujourd'hui, environ 96% de l'hydrogène est produit à partir de ressources fossiles (du gaz naturel, gazéification du charbon) et le reste par l'électrolyse de l'eau [2].

L'empreinte environnementale de l'hydrogène dépend des matières premières et du procédé de production. L'hydrogène produit par les ressources fossiles est considéré comme « hydrogène gris ». Également, l'hydrogène produit par l'électrolyse de l'eau en utilisant de l'électricité d'origine fossile, voire nucléaire, est considéré comme hydrogène gris. Seul l'hydrogène produit à partir des ressources renouvelables par des procédés d'efficacité énergétique élevée est considéré comme « hydrogène vert ». Ce dernier joue un rôle important pour limiter les émissions de CO_2 et d'autres polluants (gaz acides, hydrocarbures type COVs, particules fines…) dansl'atmosphère. Cela concerne en particulier le secteur du transport. La plupart des moteurs de nos transports (tous types confondus) utilisent des carburants d'origine fossile. Quelle que soit l'origine du carburant, ces moteurs émettent des gaz acides, hydrocarbures imbrulés, et particules fines qui posent de sérieux problèmes sur l'environnement et la santé publique, en particulier dans les zones urbanisées. Le monde actuel est sur le point de s'orienter vers des moyens de transport plus respectueux de l'environnement, et ce sont les véhicules électriques et les véhicules à hydrogène qui sont les plus prometteurs. Pour cela, il est indispensable que les vecteurs énergétiques (électricité, hydrogène, voire biocarburant) soient produits à partir de ressources renouvelables, telles que l'énergie solaire, éolienne, hydraulique, géothermique, ou encore l'énergie issue de la biomasse, des bio-résidus etc. Cependant, les produits finaux devraient avoir un coût compétitif par rapport à ceux d'origine fossile [2].

Comme présenté ci-dessus, une grande partie de l'hydrogène est encore produite par vaporeformage du gaz naturel dans lequel le méthane est le composant principal. La partie qui suit présente les procédés permettant d'obtenir de l'hydrogène à partir du méthane via le vaporeformage (procédé industriel). D'autres voies de reformage du méthane, qui sont encore à l'état de R&D, sont aussi présentées, y compris le reformage à sec du méthane par le dioxyde de carbone (CO_2) et le tri-reformage du méthane par un mélange de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone et de l'oxygène.

1.3. Production d'hydrogène à partir du méthane

1.3.1. Vaporeformage du méthane : procédé industriel

1.3.1.1. Description du procédé

Le procédé de reformage à la vapeur d'eau (vaporeformage) à l'échelle industrielle a été étudié et développé depuis plus de 80 ans. Les premières recherches sur le reformage à la vapeur d'eau avaient commencé dès 1913 lorsque BASF avait obtenu le premier brevet sur le reformeur tubulaire utilisant un catalyseur à base de nickel pour le vaporeformage. Un autre brevet en 1927 d'IG Farben avait proposé un procédé de vaporeformage utilisant un catalyseur dans un tube chauffé de l'extérieur. En 1930, la première usine du vaporeformage a été construite à Bayway, aux Etat-Unis, par Standard Oil. L'année suivante, une autre usine a été installée à Baton-Rouge, Louisiane, aux Etat-Unis. En 1936, la première usine du vaporeformage au Royaume Uni a été construite à Billingham [15]. L'avancement industriel est marqué par la mise en œuvre de deux reformeurs tubulaires à 15 bar en 1962 alimentés par le naphta. La première usine pour le reformage du naphta a été créée en 1965, et un an plus tard, la première usine de la production d'hydrogène a fonctionné à 42 bars [15].

En général, un procédé global du vaporeformage du gaz naturel pour la production d'hydrogène contient les étapes suivantes :

Nettoyage du gaz naturel : Le H_2S et les composés soufrés doivent être éliminés du gaz naturel afin d'éviter l'empoisonnement du catalyseur. Pour cela, un adsorbant spécifique, tel que ZnO, élimine sélectivement ces poisons avant que le flux de réactifs n'atteigne le catalyseur [16].

Génération de la vapeur d'eau : la vapeur d'eau est produite à partir de l'eau déminéralisée en utilisant le gaz naturel comme combustible et la chaleur récupérée du flux chaud de syngas après le reformage ou la chaleur de la combustion du gaz de purge après l'étape de séparation d'hydrogène (PSA).

Reformage catalytique à la vapeur d'eau : En générale, les catalyseurs à base de nickel supporté sur un support (alumine) sont utilisés. Les réactions principales et secondaires de cette étape sont montrées dans le Tableau 1. La réaction du méthane avec de l'eau permet d'obtenir le syngas selon deux réactions eq. 1 et eq. 2. La première est la réaction du méthane avec l'eau qui produit du CO et H_2. C'est une réaction endothermique et elle est caractérisée par le rapport théorique de H_2/CO égal à 3 aux conditions stœchiométriques de CH_4 et H_2O. La deuxième a lieu avec un rapport molaire de vapeur d'eau sur méthane (S/C) supérieur à l'unité. Le CO produit par eq. 1 réagit avec de l'eau en excès selon la réaction de Water-Gas-Shift (WGS, eq. 4) pour former CO_2 et H_2. La somme de eq. 1 et eq. 4 donne eq. 2. L'étude thermodynamique dans le chapitre 2 indiquera que ce procédé est favorisé à haute température et à faible pression avec un rapport S/C élevé (typiquement de 2,5 à 3). Une haute température et un rapport S/C élevé permettent d'obtenir une bonne conversion de méthane et de limiter la désactivation du catalyseur par la formation de carbone solide [2]. Le réacteur de vaporeformage est constitué de tubes verticaux contenant des catalyseurs et ils sont placés dans un four chauffé à une température souhaitée du reformage (800 à 950 °C). Normalement, cette chaleur peut venir de la combustion d'un combustible comme le gaz naturel ou le gaz de purge venant de l'unité de séparation d'hydrogène (PSA).

Water-Gas-Shift (WGS) : le syngas après reformage (mélange riche en CO et H_2) est refroidi et est alimenté au réacteur de WGS dans lequel il est converti en un mélange de gaz riche en H_2 et CO_2 par la vapeur d'eau. A l'échelle industrielle, deux étapes WGS à haute température (HTS) et à faible température (LTS) sont généralement appliquées. L'étape de HTS est effectuée à 310-450 °C sous la

présence d'un catalyseur à base d'oxyde de fer/d'oxyde de chrome. Cette étape produit un syngas contenant une concentration résiduelle de CO de 2-4%, qui correspond à la limite thermodynamique de cette réaction à cette gamme de température [17]. Pour augmenter la conversion du CO, il faut baisser la température autour de 200 °C, où les catalyseurs de HTS ne sont plus efficaces. Donc un 2ème réacteur, celui de LTS, est utilisé avec un catalyseur de cuivre, qui travaille à environ 200 °C. La concentration résiduelle de CO peut être baissée entre 0,1 et 0,3% [18].

Purification d'hydrogène par l'adsorption modulée (Pressure Swing Adsorption - PSA) : Le mélange après le WGS est riche en H_2 et contient encore du CO_2, H_2O, CH_4, et des traces de CO. La composition typique est de 70-80% H_2, 15-25% CO_2, 3-6% CH_4, 1-3% CO (% vol.). Pour obtenir H_2 pur, plusieurs procédés existent mais le PSA est souvent utilisé. Le syngas après WGS est introduit dans l'unité de PSA où l'hydrogène est séparé de tous les autres gaz. Ce procédé utilise les adsorbants tels que le charbon actif, les zéolites et les gels de silice. Le PSA est effectué à la même pression que le syngas en sortie de l'unité LTS, d'environ 8 à 28 bars, et à une température d'environ 20 à 40 °C. Le rendement de la séparation par PSA peut atteindre de 70 à 90% et l'hydrogène obtenu peut atteindre une pureté de 98 à 99,99% (% molaire) [19]. Le flux de gaz en sortie du PSA (gaz de purge) contient encore de l'hydrogène non récupéré et d'autres gaz tels que CH_4, CO etc. Dans certains procédés de PSA, le CO_2 est également séparé. Le gaz de purge du PSA, récupéré quant à lui à basse pression lors de la régénération des adsorbants, est utilisé comme combustible afin de fournir de la chaleur au reformage ou au préchauffage des charges de l'étape de reformage.

Tableau 1 : Réactions chimiques possibles du reformage du méthane

Procédé	Réaction chimique	$\Delta r H^{\circ}_{298}, kJ/mol$	N°
Vaporeformage du méthane	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	+206	eq. 1
Reformage du méthane à l'excès de vapeur d'eau	$CH_4 + 2H_2O \rightleftharpoons CO_2 + 4H_2$	+165	eq. 2
Reformage à sec du méthane	$CH_4 + CO_2 \rightleftharpoons 2CO + 2H_2$	+247	eq. 3
Water-Gas-Shift (WGS)	$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$	-41	eq. 4
Oxydation partielle du méthane	$CH_4 + {}^1/_2\, O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	-35,7	eq. 5
Oxydation totale du méthane	$CH_4 + 2O_2 \rightleftharpoons CO_2 + 2H_2O$	-802,5	eq. 6
Réaction de Boudouard	$2CO \rightleftharpoons C + CO_2$	-172	eq. 7
Craquage du méthane	$CH_4 \rightleftharpoons C + 2H_2$	+75	eq. 8
Gazéification du carbone solide	$C_s + H_2O \rightleftharpoons CO + H_2$	+131,3	eq. 9
Oxydation partielle du carbone solide	$C + {}^1/_2\, O_2 \rightleftharpoons CO$	-110,5	eq. 10
Oxydation totale du carbone solide	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-393,5	eq. 11
Hydrogénation de CO_2	$2H_2 + CO_2 \rightleftharpoons C + 2H_2O$	-90	eq. 12
Hydrogénation de CO	$H_2 + CO \rightleftharpoons C + H_2O$	-131,3	eq. 13

1.3.1.2. Cinétique et mécanisme réactionnel

Le vaporeformage du méthane (SRM-Steam reforming of methane) est un procédé complexe. Celui-ci implique non seulement le transfert et la diffusion de réactifs et de produits entre la phase gazeuse et la surface du catalyseur, mais aussi de nombreuses réactions qui ont lieu en parallèle ou en série. De nombreux efforts sur les études cinétiques du vaporeformage du méthane ont été rapportés dans la bibliographie durant les dernières décennies. Les modèles cinétiques les plus discutés sont la loi

de puissance (power law), les modèles Langmuir-Hinshelwood, Temkin, Eley-Rideal et plus récemment les modèles de micro-cinétique [20],[21],[22],[23],[24]. Les résultats sur la cinétique du vaporeformage du méthane ont été synthétisés par notre équipe et ils ont été publiés dans un chapitre du livre « Hydrogen Supply Chain – Design, Deployment and Operation » [2]. Le modèle cinétique proposé par Xu et Froment [21] (étude cinétique du procédé de vaporeformage utilisant le catalyseur $Ni/MgAl_2O_4$) est souvent considéré comme le modèle le plus approprié. Dans ce modèle, de nombreuses réactions chimiques ont été considérées afin d'expliquer la formation des produits tels que H_2, CO, H_2O, CO_2, et le carbone solide Cs. Brièvement, Xu et Froment ont considéré les hypothèses suivantes dans leur modèle [21] :

- L'eau réagit avec les atomes de nickel en surface, produisant de l'oxygène adsorbé et de l'hydrogène gazeux.
- Le méthane est adsorbé sur les atomes de nickel en surface. Le méthane adsorbé réagit avec l'oxygène adsorbé ou est dissocié pour former différents types de radicaux carbonés chimisorbés.
- Les concentrations de radicaux carbonés sont bien inférieures à la concentration totale des sites actifs.
- L'oxygène adsorbé et les radicaux carbonés réagissent pour former des radicaux oxygénés.
- L'hydrogène formé est directement libéré dans la phase gazeuse et/ou l'hydrogène gazeux est en équilibre avec l'hydrogène atomique ou moléculaire adsorbé.
- Tous les schémas réactionnels comportent une étape cinétiquement déterminante (RDS) parmi les réactions suivantes : vaporeformage, WGS et formation directe de CO_2 et H_2 à partir de CH_4 et H_2O (eq. 1, eq. 2 et eq. 4 dans le Tableau 1).

Xu et Froment [21] ont ensuite proposé un schéma triangulaire reliant les 3 molécules clés dans le vaporeformage comme montré dans la Figure 2 ci-dessous. La vitesse de disparition de CH_4 a ensuite été déterminée comme la somme des deux réactions (I) et (II) dans le schéma de la Figure 2.

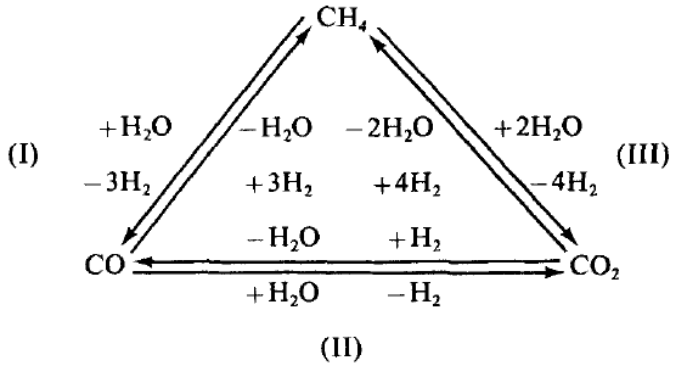


Figure 2 : Schéma de la formation de CO et CO_2 et disparition de CH_4 dans le vaporeformage selon Xu et Froment *[21]*

L'équation de vitesse de la réaction du procédé de vaporeformage ou bien « Steam Reforming of Methane – SRM » (eq. 1,Tableau 1) à 774-848 K et à 3-15 bar est montrée ci-dessous [21] :

$$r_1 = \frac{\frac{K_1}{P_{H_2}^{2,5}}\left(P_{CH_4}P_{H_2O} - \frac{P_{H_2}^3 P_{CO}}{K_1}\right)}{(DEN)^2}$$

$$DEN = \frac{1 + K_{CO}P_{CO} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{H_2O}P_{H_2O} + K_{CH_4}P_{CH_4}}{P_{H_2}}$$

K_1 = 0,2088, 0,5254 et 2,069 kmol.bar^{0,5} kg_{cat}^{-1}.h^{-1} at 773, 798 et 823 K,

P_i : pression partielle des espèces, i = CH_4, CO_2, H_2O, H_2, CO, bar ;

K*i* : constante d'adsorption des espèces, i = CH_4, H_2, CO, H_2O, bar^{-1}

Tableau 2 : Paramètres estimâtes dans la modèles de Xu et Froment [21]

Température (K)	K_{CO}	K_{H_2}	K_{CH_4}	K_{H_2O}
573	417,1	0,2317	-	-
598	104,4	0,1155	-	-
623	59,90	0,1400	-	-
648	32,35	0,09946	-	-
673	23,6	-0,05641	-	-
773	-	-	0,3218	0,1300
798	-	-	0,2174	0,1999
823	-	-	0,4356	0,6412

Comme conclusion partielle, le vaporeformage du méthane est un procédé complexe du point de vue cinétique et mécanistique. Le procédé est influencé par plusieurs facteurs comme le type de catalyseur, les conditions expérimentales, la composition des réactifs etc. Il n'y a donc pas un seul modèle cinétique général valable pour ce procédé, mais celui de Xu et Froment [21] est souvent utilisé et adapté.

1.3.2. Reformage à sec du méthane (Reformage à sec du biogaz-RSB)

1.3.2.1. Description du procédé

Bien que le procédé de vaporeformage ait été déployé à l'échelle industrielle, il est resté un procédé énergivore. En fait, le rapport S/C utilisé est souvent élevé (autour de 3/1-4/1), avec une température de fonctionnement aux alentours de 900 °C, ce qui conduit à une perte considérable d'énergie thermique lors du refroidissement dans les étapes qui suivent. En plus, ce procédé est adapté pour le gaz naturel, qui fait partie des ressources fossiles et qui contient principalement du méthane. Le biogaz est un candidat idéal pour remplacer partiellement le gaz naturel du fait de leur similarité en composition chimique. Toutefois, le biogaz contient une part considérable de CO_2 et le reformage à sec apparaît comme un procédé adapté pour transformer le biogaz en syngas. La réaction principale du procédé de reformage à sec est présentée dans l'eq. 3 dans le Tableau 1. Cette réaction est fortement endothermique. Une haute température est thermodynamiquement nécessaire afin d'obtenir une conversion élevée du méthane [25].

Le produit principal de ce procédé est le syngas avec un rapport molaire de H_2/CO égal possiblement à 1/1 au rapport stœchiométrique de CH_4/CO_2. Cependant, cette réaction est influencée par différentes réactions secondaires incluant : la réaction inverse de WGS (reverse water-gas-shift: RWGS), la réaction de Boudouard (eq. 7) et le craquage du méthane (eq. 8). De ce fait, le rapport molaire de H_2/CO varie autour de 1/1 et est possiblement utilisable pour la synthèse de Fischer-Tropsch [26].

Le carbone solide (coke) est un sous-produit indésirable qui est très souvent observé en RSB. Il cause la désactivation du catalyseur en provoquant un blocage physique des tubes de réacteur de

reformage, une encapsulation des sites actifs métalliques et un blocage des pores du support [27]. Le coke est principalement formé par les réactions de Boudouard et de craquage du méthane [28]. La température élevée requise par la thermodynamique du RSB peut également provoquer la désactivation due au frittage thermique des supports et des nanoparticules métalliques[16], [29].

1.3.2.2. Cinétique et mécanisme réactionnel du RSB

Les modèles cinétiques typiques généralement mis en œuvre dans la réaction RSB sont les modèles de loi de puissance, Eley Rideal (ER) et Langmuir Hinshelwood-Hougen Watson (LHHW). Parmi ces principaux modèles cinétiques, le modèle de loi de puissance empirique est considéré comme le plus simple, qui est capable de générer des valeurs acceptables des paramètres cinétiques de réaction associés dans des conditions définies [2]. Le modèle de loi de puissance empirique pour la réaction RSB est donné par l'équation suivante :

$$-r_{CH_4} = kP_{CH_4}^{\alpha} P_{CO_2}^{\beta}$$

Où : P_i est la pression partielle du composant i (i : CH_4 ou CO_2) et k est la constante cinétique apparente. α et β sont les ordres partiels de la réaction qui sont variés avec chaque type du catalyseur alors que r_{CH4} est la vitesse de la réaction.

Cette loi de puissance a été appliquée dans les travaux de Özkara - Aydınoglu et Aksoylu sur le RSB utilisant le catalyseur Pt-Ni/Al_2O_3 [30].

Bien que le modèle de loi de puissance ait été utilisé dans de nombreuses études pour calculer approximativement les paramètres cinétiques en raison de sa simplicité et du fait qu'il n'est pas nécessaire de comprendre les voies de réaction mécanistiques, ce modèle n'est pas applicable et n'est pas assez précis pour une large gamme de pressions partielles de réactifs [26] [31]. Les modèles de loi de puissance ne reflètent pas les étapes de réaction RSB intrinsèques émergeant à la surface du catalyseur. Afin de bien comprendre des mécanismes complexes du RSB, on utilise normalement les modèles de cinétiques de ER et LHHW [32] ainsi que des critères statistiques et une cohérence thermodynamique pour évaluer l'adéquation de l'ajustement des données expérimentales aux mécanismes.

La cinétique du RSB sur le catalyseur de Co/La_2O_3 a été étudiée par Ayodele et al. [33]. Six modèles différents de LHHW dérivés du mécanisme d'un site unique (adsorption de réactifs CH_4 et CO_2 sur le même site actif) et de double sites (CH_4 et CO_2 adsorbés favorablement sur deux sites actifs non identiques du métal ou du support) ont été explorés. Ils ont découvert que les données expérimentales sur le taux de conversion de CH_4 à différentes pressions partielles de 5 à 50 kPa et à différentes températures de réactions de 923 K à 1023 K sont bien décrites par le modèle LHHW à double sites. La réaction entre les espèces de CH_4 et de CO_2 adsorbés est l'étape déterminante RDS. Ce modèle satisfait aux critères statistiques et thermodynamiques avec un coefficient de corrélation élevé (> 0,95). Le mécanisme correspondant à ce modèle a été montré comme suit :

Tableau 3 : Mécanisme de réaction du RSB proposé par Ayodele et al. [33]

$CH_4 + X_1 \overset{k_1}{\leftrightarrow} CH_4 - X_1$
$CO_2 + X_2 \overset{k_2}{\leftrightarrow} CO_2 - X_2$
$CH_4 - X_1 + CO_2 - X_2 \overset{k_3}{\leftrightarrow} 2H_2 + 2CO + X_1 + X_2$ (RDS)
$-r_{CH_4} = \dfrac{k_{rxn} P_{CH_4} P_{CO_2}}{(1 + k_1 P_{CH_4})(1 + k_2 P_{CO_2})}$

Verykios et al. ont étudié le mécanisme du RSB sur le catalyseur de Ni/La_2O_3. Par l'analyse DRX et FTIR, ils ont montré qu'il existe une phase relativement stable de $La_2O_2CO_3$ provenant de CO_2 et La_2O_3 [34]. Les phases de $La_2O_2CO_3$ ou La_2O_3 sont responsables de la formation de CO car ils jouent le rôle d'une source d'oxygène [35]. Cependant, la dissociation de CO_2 sur les cristallites de nickel est faible. Par conséquent, l'espèce carbonée provient principalement de la décomposition du méthane [36]. Sur la base des résultats obtenus avec le catalyseur Ni/La_2O_3 pendant la période 1996-2003 [34]-[36], Verykios et al. ont proposé le mécanisme suivant (Tableau 4) [37] :

Tableau 4 : Mécanisme du RSB utilisant le catalyseur de Ni/La_2O_3 proposé par Verykios et al.

$$CH_4 + S \overset{k_1}{\leftrightarrow} S - CH_4$$

$$Ni - CH_4 \overset{k_2}{\rightarrow} S - C + 2H_2 \quad (RDS)$$

$$CO_2 + La_2O_3 \overset{k_3}{\leftrightarrow} La_2O_2CO_3$$

$$La_2O_2CO_3 + C - S \overset{k_4}{\rightarrow} La_2O_3 + 2CO + S \quad (RDS)$$

$$r_{CH_4} = \frac{k_1 k_2 k_3 k_4 P_{CH_4} P_{CO_2}}{k_1 k_2 k_3 P_{CH_4} P_{CO_2} + k_1 k_2 P_{CH_4} + k_3 k_4 P_{CO_2}}$$

Où : k_1 est la constante d'équilibre de l'adsorption du méthane et k_2 est la constante de vitesse de la réaction de décomposition du méthane sur la surface du nickel ; k_3 et k_4 sont des constantes de vitesse de réaction, en fonction de la température et de leurs énergies d'activation respectives.

La cinétique de la réaction a été étudiée dans la gamme de température de 650 à 750 °C aux pressions partielles variées des réactifs. Ce modèle de cinétique a été validé par des résultats expérimentaux [37].

Malgré les nombreuses études reportées dans la littérature, il existe encore des débats sur le mécanisme précis et l'étape cinétiquement déterminant (RDS) du modèle de LHHW. Néanmoins, la dissociation du méthane sur la surface du site métallique a été principalement prise en compte. La différence entre les mécanismes suggérés pourrait venir de la nature des catalyseurs et des conditions de réaction dans les différentes études.

1.3.3. Tri-reformage du méthane : solution alternative

1.3.3.1. Description du procédé

Le procédé de tri-reformage est une combinaison simultanée de reformage à sec (eq. 3), de vaporeformage (eq. 1) et d'oxydation partielle (eq. 5) du méthane dans un seul réacteur pour la production efficace de syngas. Ce procédé utilise les trois agents d'oxydation, O_2, CO_2 et H_2O, pour convertir le méthane en syngas. La présence de vapeur d'eau peut promouvoir les réactions de vaporeformage et WGS, et réduire le risque de dépôt de carbone, qui est souvent observée lors du reformage à sec, alors que l'O_2 peut compenser les réactions endothermiques du SRM et du RSB, et par conséquent, réduit la consommation d'énergie totale du procédé. En outre, ce procédé contribue non seulement à la réduction d'émission de CO_2, mais il produit aussi un rapport molaire de H_2/CO de 1,5-2 qui est favorable pour des applications en aval telles que la synthèse de Fischer-Tropsch, la synthèse de méthanol ou la synthèse d'ammoniac [38]. Zhao et al. ont proposé un procédé qui combine le tri-reformage et la synthèse Fischer-Tropsch pour convertir un gaz d'enfouissement en biocarburants tels que l'essence, le diesel et le kérosène [39]. En terme d'application, le tri-reformage est adapté pour transformer le gaz d'enfouissement, ayant une composition typique de 35-45% CH_4, 5-50% CO_2, 5-40%N_2, 0-5%O_2, en syngas [2]. Ce procédé peut également être envisagé pour valoriser les fumées de combustion et le gaz naturel (ou une autre source de méthane) en syngas [38] [40] [41]. En fait, les

fumées de combustion contiennent principalement du CO_2 (environ 9%), H_2O (environ 19%), O_2 (environ 2,5%) et N_2. La plus grande difficulté de la valorisation de ces fumées concerne la teneur élevée en N_2 qui devrait être séparé du syngas [41].

1.3.3.2. Cinétique et mécanisme réactionnel

Le tri-reformage a été effectué avec différentes sources de carbone telles que le gaz naturel, le gaz de combustion dans les centrales au charbon, le gaz de combustion du gaz naturel ou du biogaz. Par conséquence, la cinétique de tri-reformage dépend de la composition du gaz et le catalyseur utilisé. Sur la base des résultats obtenus avec les catalyseurs à base de nickel supporté sur différents oxydes métalliques, Song et Pan [38] ont proposé un modèle cinétique (eq. 14) basé sur la loi de puissance afin de déterminer la vitesse de réaction de CH_4 et CO_2. Dans cette étude, afin de simplifier le modèle de loi de puissance, la pression partielle de CH_4 et d'O_2 sont maintenue constantes.

$$r_i = A.exp\left(\frac{-E_{app,i}}{RT}\right)\left(P_{CO_2}\right)^{\alpha,i}\left(P_{H_2O}\right)^{\beta,i} \qquad \textit{eq. 14}$$

Où : *i* est CH_4 ou CO_2

r_i est la vitesse de réaction de CH_4 ou de CO_2

A est le facteur pré-exponentiel,

E_{app} est l'énergie d'activation apparente de la conversion de CH_4 ou de CO_2,

α,i et β,i sont les ordres de réaction partiels de CO_2 et H_2O, respectivement,

P_{CO2} et P_{H2O} sont les pressions partielles de CO_2 et de H_2O, respectivement.

L'énergie d'activation et l'ordre de la réaction pour les conversions de CH_4 et de CO_2 sont estimés selon l'équation eq. 14 pour les différents catalyseurs à base de nickel et sont montrés dans le Tableau 5.

Dans ce modèle cinétique, Song et Pan ont observé une compétition entre CO_2 et H_2O pour convertir le méthane en syngas. Si la pression partielle de l'eau augmente, l'eau pourrait devenir l'oxydant prédominant et par conséquent, la conversion de CO_2 baisse. Par ailleurs, la réaction de WGS peut partiellement contribuer à la baisse de la conversion de CO_2 lorsque la pression partielle de l'eau augmente [38].

Tableau 5 : Energie d'activation et ordre de réaction pour le tri-reformage du méthane sur différents catalyseurs (Song et Pan 2004 [38])

		Energie d'activation apparente, Eapp (kJ/mol)		Ordre de la réaction			
				CH_4		CO_2	
Catalyseur	Température (K)	CH_4	CO_2	α	β	α	β
Ni/Al_2O_3	1123	69.1	69,1	0,79	-0,06	1,90	-1,57
Ni/MgO	1123	219,6	219,6	-0,87	-0,64	0,53	-2,59
Ni/MgO/CeZrO	1123	67,4	67,4	0,00	0,03	0,98	-1,08

Cependant, les résultats dans le Tableau 5 montrent que les ordres partiels en CH_4 et CO_2 varient avec les catalyseurs utilisés. En plus, la loi de puissance ne permet pas d'exprimer les voies réactionnelles du procédé, bien qu'elle soit largement utilisée pour calculer l'énergie d'activation

apparente et l'ordre de réaction. Le mécanisme du tri-reformage a été expliqué par le modèle simplifié de Langmuir-Hinshelwood (Tableau 6) [38].

Tableau 6 : Mécanisme du tri-reformage proposé par Song et Pan [38]

$$CH_4 + * \overset{K_{CH_4}}{\longleftrightarrow} CH_4^*$$

$$CO_2 + * \overset{K_{CO_2}}{\longleftrightarrow} CO_2^*$$

$$CH_4^* + CO_2^* \overset{K_{CH_4}}{\longleftrightarrow} 2H_2 + 2CO + 2^*$$

$$-r_{CH_4} = \frac{kK_{CH_4}K_{CO_2}P_{CH_4}P_{CO_2}}{\left(1 + K_{CH_4}P_{CH_4} + K_{CO_2}P_{CO_2}\right)^2}$$

* est un site actif disponible sur la surface du catalyseur et k est la constante de vitesse de l'étape cinétiquement déterminante RDS.

Sur la base de ce modèle, ils ont insisté sur le fait que la constante d'équilibre d'adsorption de CO_2, K_{CO2} dépend fortement de l'interaction entre le CO_2 et la surface du catalyseur. Dans le cas où le CO_2 interagit fortement avec la surface du catalyseur, les sites actifs sont occupés par des espèces de CO_2 adsorbées ce qui limite ainsi la disponibilité de la surface pour l'adsorption de CH_4. Par conséquent, l'augmentation de la pression partielle de CO_2 entraîne la diminution du taux de conversion de CH_4 et l'ordre de réaction CO_2 devient négatif. Le résultat est logiquement inversé dans le cas où l'interaction entre CO_2 et la surface du catalyseur est faible [38].

1.4. Avantages et inconvénient des procédés de reformage

Les avantages et les inconvénients des trois procédés de vaporeformage, RSB et tri-reformage sont regroupés dans le Tableau 7. Il est particulièrement important de noter que le vaporeformage a été industrialisé depuis longtemps pour reformer le gaz naturel et les hydrocarbures lourds issus de l'industrie pétrochimique. Au contraire, le RSB et le **tri-reformage** sont encore à l'échelle de recherche et développement.

Tableau 7 : Avantages et inconvénients des procédés de reformage

	Vaporeformage	RSB	Tri-reformage
Avantage	Conversion du méthane élevée ; Limite de la formation de coke sous l'effet de la vapeur d'eau ; Procédé déjà commercialisé	Consommation simultanée de CH_4 et CO_2, deux gaz à effet de serre principaux	Consommation simultanée de CH_4 et CO_2, deux gaz à effet de serre principaux, et de l'oxygène ; Limite de la formation de coke sous l'effet de l'oxygène et de la vapeur d'eau ; Moins énergivore ; Possibilité de varier le rapport molaire de H_2/CO ; Possibilité de conversion de CH_4 élevée
Inconvénient	Procédé endothermique ; Rapport S/C élevé donc procédé énergivore	Procédé très endothermique ; Favorable à la formation de coke conduisant à la désactivation catalytique	Procédé endothermique ; Besoin de contrôler la composition du mélange des réactifs

Rapport molaire théorique de H_2/CO	$H_2/CO = 3$, ce qui est favorable pour la production d'hydrogène	$H_2/CO = 1$, ce qui est le moins favorable pour la production d'hydrogène parmi les 3 procédés considérés	$H_2/CO = 1,5\text{-}2$, ce qui est favorable pour la production d'hydrogène et la synthèse de Fischer-Tropsch
Niveau de commercialisation	Déjà commercialisé à l'échelle industrielle pour le gaz naturel	Pas encore commercialisé	Pas encore commercialisé

1.5. Catalyseurs pour le reformage

Les réactions de reformage du méthane sont fortement endothermiques et sont favorisées à des températures élevées (>700 °C). De nombreuses réactions secondaires ont lieu conduisant à la formation de sous-produits comme le carbone solide, ou de l'eau, comme montré précédemment. Les procédés de reformage du méthane (vaporeformage, RSB et tri-reformage) sont généralement des procédés catalytiques avec l'utilisation d'un catalyseur solide.

1.5.1. Métaux actifs

En général, il existe deux familles de catalyseurs pour les procédés de reformage du méthane. Ce sont des catalyseurs à base des métaux nobles tels que Rh, Ru, Pt, Pd… et des catalyseurs à base de métaux de transition tels que Ni, Co, Fe, Cu etc. [26]. Les catalyseurs à base de métaux nobles ont généralement une bonne activité et une bonne résistance à la formation de carbone [42]. Hou et al. [43] ont étudié différents métaux nobles (Rh, Ru, Pt, Pd et Ir à 5% massique) supportés sur de l'alumine et ont trouvé l'ordre décroissant suivant de l'activité catalytique dans le procédé de RSB : $Rh/\alpha\text{-}Al_2O_3 > Ru/\alpha\text{-}Al_2O_3 > Ir/\alpha\text{-}Al_2O_3 > Pd/\alpha\text{-}Al_2O_3 > Pt/\alpha\text{-}Al_2O_3$. Aux conditions de 800 °C et 1 atm, très peu de carbone solide a été formé sur le catalyseur $Pd/\alpha\text{-}Al_2O_3$ et il n'y a pas eu de coke déposé sur les catalyseurs $Rh/\alpha\text{-}Al_2O_3$, $Ru/\alpha\text{-}Al_2O_3$, $Ir/\alpha\text{-}Al_2O_3$, $Pt/\alpha\text{-}Al_2O_3$. Par contre, les catalyseurs à base de Pt et Pd ont eu une désactivation importante qui peut être due au frittage des nanoparticules métalliques à haute température. Rostrup-Nielsen et al. [44] ont comparé les catalyseurs à base de Rh, Ru, Pt, Pd et Ni supporté sur MgO à 550-600 °C pour le RSB. L'ordre décroissant d'activité est comme suit : Ru, Rh > Ir >Ni, Pt, Pd.

Récemment, Boukha et al. ont étudié les catalyseurs à base de Rh supporté sur l'hydroxyapatite ($Rh_{(x)}$/HAP, x=0,5, 1, 2 % en masse) pour le vaporeformage et ?l'oxydation partielle du méthane [45]. Ces catalyseurs sont très actifs et ont montré une excellente stabilité à 700 °C (pendant la durée de 30 h de réaction examinée). Ce comportement catalytique est expliqué par la bonne résistance au coke des nanoparticules de Rh. La meilleure performance catalytique a été obtenue avec la charge à 1% en masse de Rh. Ce catalyseur est comparable au catalyseur commercial Rh/Al_2O_3 qui est présenté dans le même article [45].

Les catalyseurs à base de métaux de transition incluant Ni, Co, Mn, Cu, Re, et Fe ont aussi été étudiés. Généralement, Ni est trouvé comme le métal de transition le plus actif. Selon Valderrama et al. [46] et Asami et al. [47], la comparaison des différents métaux nobles et de transition dans les mêmes conditions du reformage à sec du méthane (à 850 °C et à la pression atmosphérique) conduit à l'ordre décroissant de l'activité catalytique suivant : Rh, Ru > Ir > Ni, Pt, Pd > Co >Fe > Cu.

Une autre étude sur le RSB a été réalisée par Ferreira-Aparicio et al. [48] sur les deux séries de catalyseurs à base de métaux nobles et métaux de transitions (Ru, Rh, Ir, Pt, Ni et Co) supportés sur la

silice et l'alumine, dans la gamme de température de 400-750 °C. L'activité catalytique de ces catalyseurs est classée comme suit :

- Sur Al_2O_3 : Rh > Ni > Pt > Ru > Ir > Co
- Sur SiO_2 : Ni > Ru > Rh, Ir > Co, Pt

Les catalyseurs à base de métaux de transition comme Ni, Cu, Cu_Co supportés sur différents supports tels que MgO, MgO_CeZrO, $Mg_{0,75}Ti_{0,25}O$, CeO, β-SiC, ZrO_2, Fe@MWCNT (nanotubes de carbone multi-parois) ont été étudiés dans le tri-reformage du méthane et les résultats sont résumés dans le Tableau 8. Du fait que l'activité et la stabilité d'un catalyseur dépend de la nature du métal, du support et des conditions opératoires, il n'est pas possible de comparer ces travaux et de tirer des conclusions précises. Néanmoins, l'analyse de ces études conduit aux commentaires suivants :

- La ré-oxydation du catalyseur par l'oxygène dans les gaz d'entrée peut conduire à une désactivation catalytique [49]. Donc le contrôle de la teneur en oxygène en entrée du réacteur est important.

- La réalisation du procédé tri-reformage du méthane dans un réacteur à lit fluidisé est favorable pour limiter le problème de ré-oxydation de la phase active dans le cas où le catalyseur a une réductibilité appropriée. En fait, lors de la phase de fluidisation, le catalyseur peut être réduit par le syngas produit par le tri-reformage [50].

- Il est possible d'obtenir un rapport molaire de H_2/CO dans la gamme de 1,5-2 [38]. Cela dépend fortement de la composition des réactifs et les conditions de température et de pression. Selon Song et Pan [38], pour un rapport molaire de H_2/CO de 2,0 accompagné par une conversion élevée de CO_2, la meilleure composition d'alimentation (rapport molaire) serait : $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1/0,3-0,4/0,6-0,8/0,1-0,2. Pour obtenir le rapport molaire de H_2/CO de 1,5, il faut utiliser le mélange d'alimentation dont le rapport molaire de $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1/0,4-0,5/0,4-0,5/0,1-0,2 [38]. En ce qui concerne le chauffage externe, ce besoin peut être réduit par l'augmentation de la concentration de l'oxygène dans la charge d'alimentation, mais cela s'accompagne en parallèle parune baisse de la conversion de CO_2 [38] et un risque de ré-oxydation du catalyseur [49].

- L'augmentation de la température de réaction permet d'augmenter la conversion de CH_4 et CO_2 en raison de l'endothermicité de la réaction de reformage. En même temps, la réaction RWGS qui peut généralement avoir lieu, est aussi favorisée par l'élévation de la température de réaction. De ce fait, le rapport molaire de H_2/CO peut être baissé par l'augmentation de la température de réaction. D'autre part, si le reformage du CH_4 par CO_2 (donc réaction de RSB) est prédominant par rapport au reformage par H_2O (donc réaction de vaporeformage), le rapport molaire de H_2/CO obtenu baisse. Par conséquent, en termes de capacité à convertir le CO_2 en présence de H_2O, le rapport H_2/CO est un bon indicateur de comparaison [49].

- Finalement, la formation de carbone solide peut être limitée ou évitée dans le tri-reformage du méthane sous la présence de vapeur d'eau et d'oxygène [38],[49].

Tableau 8 : Activité catalytique des différents catalyseurs dans le procédé de tri-reformage reportée dans la littérature

	Réacteur, conversion de CH_4, CO_2 et rapport H_2/CO								
Catalyseur	T (°C)	P (atm)	X_{CH4} (%)	X_{CO2} (%)	H_2/CO	$CH_4/CO_2/H_2O/O_2/N_2$ (ou He)	Durée (h)	Année	Ref.
Réacteur à lit fluidisé									
$Ni_{0,15}Mg_{0,85}O$	850	1	100	28	0,9	35/35/0/30/0	1	2004	[50]
$Ni_{0,15}Mg_{0,85}O$	800	1	79	-	2,0	50/10/10/30/0	5	2004	[50]
$Ni_{0,15}Mg_{0,85}O$	850	10	85	-	1,9	50/10/10/30/0	5	2004	[50]
Réacteur à lit fixe									
Ni/MgO/CeZrO	850	1	92	68	1,5	1/0,475/0,475/0,1/0	5	2004	[38]
$Ni/Mg_{0,75}Ti_{0,25}O$	850	1	95	83	1,6	1/0,48/0,54/0,1/0	50	2007	[49]
Ni–La–CeO_2	800	1	93	84		1/0,55/0,55/0,1	6	2011	[41]
Ni–MgO–$(Ce,Zr)O_2$	800	1	99,6	65,6	2,2	1/0,7/0,5/0,2	4	2012	[51]
Rh-Ni/Ce-Al_2O_3	800	1	99,1	39,1	1,7	1/0,67/1/0,25	-	2013	[52]
$Ce_{0,7}La_{0,2}Ni_{0,1}O_{2-\gamma}$	800		94		1,6-1,64	1/0,46/0,46/0,05	150	2014	[53]
$NiCeO_2$	800		98,9	89	1,34	1/0,67/0,1/0,3		2014	[54]
Ni/Mg-β-SiC	800	1	-	-	>3	0,6/0,3/0,3/0,06/0,91	24	2015	[55]
Ni/ZrO_2	800	1	95	95	1,9	1/0,42/0,2/0,2/3,6	100	2016	[56]
$NiMg/Ce_{0,6}Zr_{0,4}O_2$	770	3	99	60	1,7	1/0,71/0,20/0,63	4	2019	[39]
$Ni/CeZrO_2/MgAl_2O_4$	750	-	75	38	2,0	3/1/1,4/0,5/2	5	2020	[57]
Réacteur à lit fixe de type U									
Fe@MWCNT/Cu	800	1	62	38	0,3	1/0,5/0,25/0,5/1He	27	2019	[58]
Fe@MWCNT/Co	800	1	46	36	0,5	1/0,5/0,37/0,33/1He	27	2019	[58]
Fe@MWCNT/CoCu	800	1	33,2	35,7	0,7	1/0,5/0,37/0,33/1He	27	2019	[58]

En plus de la nature du métal actif, d'autres facteurs comme la nature du support catalytique, la méthode de préparation des catalyseurs, et l'utilisation d'un promoteur jouent aussi un rôle important pour obtenir un catalyseur performant [59] [60].

1.5.2. Support

Les supports jouent un rôle important sur la performance des catalyseurs en reformage du méthane. Les propriétés requises d'un support prometteur comprennent généralement une grande surface spécifique, une bonne stabilité thermique, une bonne capacité de stockage de l'oxygène et la présence des sites basiques. De plus, une interaction métal-support forte est cruciale pour avoir une bonne activité et stabilité dans le reformage du méthane [61].

Barroso-Quiroga et Castro-Luna [62] ont étudié l'effet de différents oxydes métalliques, Al_2O_3, CeO_2, La_2O_3 et ZrO_2, sur l'activité catalytique du nickel (10% en masse) dans le RSB. Le catalyseur Ni/CeO_2 est le plus actif pour la conversion de CH_4, alors que le Ni/ZrO_2 montre la meilleure stabilité catalytique grâce à la présence des sites basiques et la stabilité thermique du support ZrO_2.

Lou et al. [63] ont réussi à préparer un catalyseur très stable de Ni/ZrO_2 pour le RSB avec des particules de nickel de taille de 1-2 nm, qui sont bien dispersées sur la surface du support. Ce catalyseur possède une bonne stabilité dans le RSB, avec seulement une perte de 10% de l'activité initiale après 60 h de fonctionnement. Cela est expliqué par la disponibilité des atomes de Ni aux contours des particules et en contact avec le support, qui favorise l'activation de CO_2 à l'interface $Ni\text{-}ZrO_2$, et favorise donc la gazéification du carbone solide de surface.

Les supports basiques utilisés pour le RSB aident à la gazéification des espèces de carbone et donc limitent la désactivation [64] [65] [66]. Wang et al. [67] ont étudié les catalyseurs à base de nickel supporté sur l'oxyde basique MgO dans le reformage à sec du méthane. Le catalyseur contenant 8% massique de Ni calciné à 600 °C est le plus actif pour la conversion du CH_4 (84% à 750°C, 1 bar) et maintient parfaitement la stabilité catalytique pendant 50 h de test. Sokolov et al. [68] ont étudié les catalyseurs à base de nickel supporté sur différents supports, qui sont des oxydes simples ZrO_2, La_2O_3-ZrO_2, TiO_2, SiO_2, MgO, Al_2O_3 et des mélanges d'oxydes comme le Siral10 (SiO_2 et Al_2O_3) et Pural MG30 (30%MgO, 70%Al_2O_3) pour le reformage à sec du méthane à basse température (400°C). Les catalyseurs à base de supports de zirconium sont les plus actifs. Le rendement en H_2 peut être classée comme suit : $Ni/La_2O_3\text{-}ZrO_2 > Ni/ZrO_2 >$ Ni/Pural MG30 > Ni/Siral10 > $Ni/TiO_2 >$ Ni/MgO > Ni/SiO_2. La forte interaction entre Ni et le support mésoporeux de La_2O_3-ZrO_2 entraîne une bonne résistance à la formation de carbone solide, expliquant la performance de ce catalyseur [68].

Les catalyseurs à base de CeO_2 (CeO_2, CeO_2-ZrO_2) ont aussi été trouvés actifs et stables en RSB [69]. Ces résultats sont expliqués par une forte interaction entre le métal et le support, une grande capacité de stockage d'oxygène et le potentiel rédox du couple Ce^{4+}/Ce^{3+}. L'ajout le ZrO_2 au CeO_2 permet d'améliorer la stabilité thermique et la mobilité d'oxygène comparé au support CeO_2 seul [69].

Les supports catalytiques qui sont souvent utilisés pour le tri-reformage du méthane sont montrés dans le Tableau 8. Comme CO_2 est l'un des réactifs de ce procédé, les supports ayant un caractère basique ou une capacité de stockage d'oxygène élevée pourraient améliorer l'adsorption du CO_2 et ainsi augmenter sa conversion [38]. Les supports les plus couramment étudiés dans le tri-reformage sont donc MgO, CeO_2, TiO_2-MgO, CeO_2, ZrO_2, β-SiC, et $MgAl_2O_4$. Song et Pan ont étudié les catalyseurs à base de nickel supporté sur les supports CeO_2, ZrO_2, MgO, Al_2O_3 et CeO_2-ZrO_2 (rapport atomique Ce/Zr=3) dans le tri-reformage à 800-900 °C et à la pression atmosphérique. De bonnes activités (jusqu'à 97% de conversion de CH_4, et environ 80 % de conversion de CO_2) ont été obtenues et le rapport molaire H_2/CO

varie entre 1,5 à 2 [38]. En particulier, la plupart des catalyseurs n'ont pas de dépôt de coke sauf le catalyseur Ni/ZrO_2 dont la teneur en coke atteint 1,34 % en masse en fin de réaction. Ils ont également constaté que la capacité de la consommation du CO_2 dépend fortement de l'interaction entre le métal et le support. L'ordre de conversion de CO_2 dans le tri-reformage est comme suit [38]:

$Ni/MgO > Ni/MgO\text{-}CeZrO > Ni/CeO_2 \approx Ni/ZrO_2 \approx Ni/Al_2O_3 > Ni/CeZrO$

La conversion de CO_2 élevée sur le catalyseur Ni/MgO et Ni/MgO-CeZrO a été attribuée à l'interaction forte entre CO_2 et MgO [38].

Garcia et al. ont étudié le reformage du méthane avec des catalyseurs à base de nickel sur les supports Al_2O_3, CeO_2, β-SiC, YSZ (zircone stabilisée à l'yttria) et YSZ-O_2 (zircone stabilisée à l'yttria calcinée dans un environnement pauvre en oxygène) [70]. Les résultats obtenus montrent que les conditions de calcination du catalyseur Ni/YSZ ont modifié la réductibilité du NiO et le nombre de lacunes d'oxygène de surface, et par conséquent, influencent le comportement catalytique du catalyseur dans les deux procédés RSB et tri-reformage [70]. Parmi les catalyseurs étudiés, le catalyseur Ni/Al_2O_3 montre la plus faible performance catalytique, qui est attribuée à la formation de la phase spinelle inactive $NiAl_2O_4$ [70]. Le catalyseur Ni/CeO_2 ayant la basicité la plus élevée, conduit au rapport H_2/CO le plus faible. Celui-ci est associé à la capacité d'adsorption du CO_2 élevée de ce catalyseur qui favorise le RSB [70]. Finalement, sous les conditions similaires, les catalyseurs Ni/CeO_2 et Ni/β-SiC montrent les meilleures performances catalytiques pour le tri-reformage ainsi qu'une bonne résistance à la formation de coke [70].

Récemment, le support d'hydroxyapatite ($Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$) a été étudié dans le RSB, avec des résultats prometteurs [71], [72], [73]. Les propriétés de ce support seront discutées plus tard dans ce chapitre.

1.5.3. Effet du promoteur

Les promoteurs ont aussi une forte influence sur l'activité et la stabilité des catalyseurs dans le reformage. L'ajout d'un promoteur permet d'augmenter les performances catalytiques de certains catalyseurs, en augmentant leur activité, leur stabilité et leur résistance au coke, via le renfort des sites basiques, l'amélioration de l'interaction métal-support, la réduction de la taille des nanoparticules métalliques et l'amélioration de la réductibilité de la phase active [61].

Lucrédio et al. [74] ont étudié l'effet du Rh sur les catalyseurs $Ni/\gamma\text{-}Al_2O_3$ et Ni/MgAlO (MgAlO : oxydes mixtes de MgO et Al_2O_3) dans le RSB. Pour les catalyseurs sans Rh, le Ni interagit fortement avec le support et devient moins réductible. L'ajoute de Rh, qui favorise l'adsorption d'hydrogène, rend le nickel plus réductible et donc permet d'augmenter la quantité de sites métalliques actifs pour le reformage. Par contre, lors de la réaction RSB à 600-800 °C, les catalyseurs dopés au Rh ont un dépôt de carbone plus important que ceux sans Rh. Pour le support $\gamma\text{-}Al_2O_3$, la présence de Rh conduisait possiblement à une ségrégation des espèces de Ni pendant la réaction, entraînant un dépôt de carbone plus important. Pour le support MgAlO, le dépôt de carbone solide pourrait être dû à la décomposition de CH_4 sur les sites de Rh.

Hou et al. [43] ont également étudié l'effet promoteur de Rh sur le catalyseur Ni/Al_2O_3 pour le RSB et ont trouvé des résultats plutôt contradictoires à ceux de Lucrédio et al. [74]. Le catalyseur Ni/Al_2O_3 a une vitesse de formation de coke élevé (17,2 mg coke/$mg_{catalyseur}$/h) et des conversions de CH_4 de 62,0% et de CO_2 de 68% (à 750 °C et à la pression atmosphérique). L'ajout de Rh aux rapports molaires de Rh/Ni de 0,01-0,1 permet d'améliorer à la fois l'activité catalytique du reformage et la résistance à la formation de coke. Au rapport de Ru/Ni de 0,1, le coke n'est pas formé même aux temps de contact

faibles. Des résultats similaires ont été obtenus par Ma et al. [75] lors du RSB sur le catalyseur à base de nickel supporté sur l'alumine mésoporeuse, promus au Pd. Le nano-alliage bimétallique de Ni-Pd a été formé après la réduction du catalyseur sous hydrogène qui permet d'améliorer l'activité et la stabilité du catalyseur.

Gracia et al. [76] ont étudié le catalyseur bimétallique de Pt-Ni supporté sur Al_2O_3 pour le procédé RSB. Ils ont constaté que l'activité catalytique de Ni/Al_2O_3 pourrait être améliorée en ajoutant du Pt. En détail, le catalyseur bimétallique ($0,4Pt-4Ni/\gamma-Al_2O_3$) est le plus actif avec 69% de conversion du méthane par rapport aux catalyseurs monométalliques de $4Ni/\gamma-Al_2O_3$ (60%) et $0,4Pt/\gamma-Al_2O_3$ (65%) à 700 °C. Cela est expliqué par la formation d'un alliage de Pt-Ni et des nanoparticules métalliques de taille plus petite (10 nm) que celles du catalyseur monométallique de Ni (25 nm).

Les métaux alcalins ou alcalino-terreux peuvent aussi jouer le rôle de promoteurs catalytiques pour les catalyseurs en reformage du méthane. Leurs propriétés basiques permettent d'améliorer la capacité d'adsorption de CO_2 et peuvent donc contribuer à l'oxydation des espèces de carbone déposées. Ils contribuent aussi à la formation des solutions solides avec le NiO, et à la réduction de taille des particules métalliques de la phase active [77], [78], [79], [80]. Zhang et al. [77] ont étudié le RSB sur le catalyseur à base de Ni supporté sur $\gamma-Al_2O_3$ seul et dopé par 10% (en mole) de CaO à 500-850 °C et à la pression atmosphérique. L'ajoute de CaO entraîne une augmentation de la vitesse de réaction et une amélioration de la stabilité catalytique qui peut être liée à une meilleure réductibilité du catalyseur promu. Dans une autre étude menée par Alipour et al. [78], l'effet des promoteurs (CaO, BaO et MgO) sur l'activité catalytique et la résistance à la formation de coke de Ni/Al_2O_3 dans le reformage à sec du méthane à 700 °C et à la pression atmosphérique a été étudié. Le dépôt de carbone solide diminue par l'addition des promoteurs. Les promoteurs auraient amélioré les propriétés basiques des catalyseurs, par conséquent, l'adsorption de CO_2 a été favorisée, ce qui a entraîné une bonne résistance à la formation de coke. L'activité catalytique est la plus élevée avec le catalyseur promu par MgO grâce à la meilleure réductibilité des particules de nickel, ce qui rend la phase active plus disponible. Toutefois, Luna et al. [81] ont trouvé des effets inattendus de l'ajout de K, Ca, Mn et Sn comme promoteurs sur le catalyseur Ni/Al_2O_3, synthétisé par la méthode de sol-gel. Le catalyseur initial Ni/Al_2O_3 montre la conversion de CH_4 la plus élevée de 84,7% pendant 30 h à 750 °C et à la pression atmosphérique. La promotion au K baisse légèrement l'activité en maintenant le catalyseur stable. Au contraire, l'ajout d'autres promoteurs, Ca, Mn et Sn, conduit à une diminution de la performance, en particulier la stabilité catalytique.

Jiang et al. ont étudié le tri-reformage du méthane sur le catalyseur $Ni/Mg_xTi_{(1-x)}O$ (x = 0,25 ; 0,5 ; 0,75) à 850 °C et à 0,1 MPa avec la composition de $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,48/0,54/0,1 (rapport molaire) (débit de CH_4 = 250 mL/min). Pour le catalyseur sans Ti, la ré-oxydation des sites métalliques de Ni a été identifiée comme la raison de la désactivation catalytique. En raison de la température élevée, NiO (formé par la ré-oxydation de Ni) s'est infiltré dans le support MgO en formant la solution solide. L'ajout de TiO_2 au support MgO permet d'empêcher la formation de cette solution solide, entrainant une bonne stabilité catalytique des catalyseurs $NiO/Mg_{0,5}Ti_{0,5}O$ et $NiO/Mg_{0,75}Ti_{0,25}O$ [49].

Pino et al. ont étudié le tri-reformage à 800 °C et à la pression atmosphérique en utilisant les catalyseurs à base de Ni supporté sur CeO_2 dopé au lanthane. Le dopage au lanthane permet d'améliorer l'activité catalytique, ce qui semble être lié à un effet synergique du système nickel - lanthane - lacunes d'oxygène de surface d'oxyde de cerium via des sites actifs interfaciaux. Cela contribue à augmenter la dispersion du nickel et à créer des sites basiques sur la surface qui sont capables d'interagir avec le CO_2 [41].

1.5.4. Désactivation du catalyseur

La désactivation du catalyseur est encore un défi majeur des procédés de reformage du méthane [82] [83]. La désactivation du catalyseur est la perte de l'activité et/ou de la sélectivité du catalyseur pendant la réaction. Connaître les différents mécanismes de désactivation permet de développer des stratégies afin d'augmenter la durée de vie du catalyseur et d'éviter les conséquences associées. Généralement, il existe trois catégories principales de désactivation : l'empoissonnement, la formation de coke et le frittage thermique.

1.5.4.1. L'empoisonnement

L'empoisonnement d'un catalyseur est dû à l'adsorption chimique forte des réactifs, des produits ou des impuretés sur des sites actifs du catalyseur ou plus généralement sur la surface du catalyseur. Si une espèce est considérée comme un poison ou pas dépend de sa force d'adsorption sur les sites catalytiques par rapport aux autres espèces en compétition [84]. Dans le reformage du méthane, les espèces soufrées (par exemple H_2S) sont souvent les poisons critiques. Les catalyseurs au Ni sont sensibles même aux concentrations faibles de ces espèces (de l'ordre du ppb) en raison de la formation de sulfures métalliques [85]. Une étape de désulfuration de la source d'alimentation (gaz naturel, biogaz) est généralement nécessaire avant le reformage.

1.5.4.2. La formation de carbone solide

Le dépôt de carbone solide est principalement dû au craquage de CH_4 (eq. 8, Tableau 1) et à la réaction de Boudouard (eq. 7, Tableau 1) [86]. Le craquage du méthane est favorisé par l'augmentation de la température et la réduction de la pression. Au contraire, la réaction de Boudouard est favorisée par la diminution de la température et par l'augmentation de la pression [87].

Différents types de carbone solide peuvent être déposés sur la surface d'un catalyseur et ont différents impacts sur la performance catalytique. Rostrup-Nielsen et al. [83] et Bartholomew [88] ont distingué les 3 types de carbone solide les plus couramment rencontrés dans le vaporeformage du méthane comme suivants:

- Carbone du type Whisker : Il est formé par la diffusion des atomes de carbone autour des cristallites de nickel. La croissance du carbone du type Whisker s'accompagne par le détachement du site actif de nickel de la surface du catalyseur. La formation de ce type de carbone est favorable au-delà de 450 °C et ne conduit théoriquement pas à la désactivation catalytique car le site actif est accessible.
- Carbone encapsulé : Ce type de dépôt est formé par la polymérisation lente des radicaux d'hydrocarbures sur la surface de nanoparticules de nickel en-dessous de 500 °C. Cela entraîne la formation d'un film de carbone sur les sites actifs métalliques (sites encapsulés) et cause la désactivation catalytique.
- Carbone pyrolytique : ce type de dépôt est formé par le craquage thermique du méthane au-delà de 650 °C. Le film de gaz sur les parois du tube du réacteur est généralement surchauffé et devient la source de radicaux et précurseurs de coke. Plus le temps de séjour est long, plus le risque de formation de carbone pyrolytique est élevé.

La décomposition du CO (réaction de Boudouard) conduit également à la formation du carbone solide. Bartholomew a fait une revue détaillée sur la formation de carbone solide dans le vaporeformage et la méthanation. Différents types de carbone formés par la dissociation de CO ont été distingués incluant le carbone atomique adsorbé (carbure de surface) C_α ; le carbone amorphe sous forme

de films ou filaments C_β ; le carbone vermiculaire (carbone polymérique amorphe sous forme de filaments, fibres ou whisker) C_v ; le carbure de métal massique (carbure de nickel) C_γ ; et le carbone graphitique cristalline (sous forme de plaquette ou de film) C_c. Le C_α est formé à basse température autour de 200-400 °C. Il peut être transformé en C_β, en carbure de nickel (C_γ), ou en C_v. A haute température, les deux formes C_α et C_β peuvent être converties en carbone graphitique (C_c) qui est plus stable et moins réactif. Le carbure de nickel est formé à haute température (500-900 °C) par la dissolution de carbone atomique dans les couches de nickel à une profondeur d'au moins 50-70 nm [89].

La formation du carbone solide dépend significativement de la nature du métal, de la taille des particules métallique, de la présence d'un promoteur et de la nature des supports. Par exemple, les catalyseurs à base de Co, Fe et Ni supportés favorisent la formation de filaments de carbone à partir de la dissociation de CO et d'hydrocarbures au-delà de 350 °C. L'ordre décroissant de l'activité est rapporté : Fe > Co > Ni [88]. D'autre part, les catalyseurs aux métaux nobles Pt, Ru et Rh, sont plus actifs que Ni, Co ou Fe dans le reformage à la vapeur d'eau, et produisent moins (voire pas) de carbone solide [88]. Ceci est attribué à la mobilité et/ou à la solubilité réduite du carbone dans les métaux nobles, retardant ainsi le processus de nucléation. Ainsi, il n'est pas surprenant que l'ajout de métaux nobles aux métaux de transition retarde la formation du carbone solide.

La taille des nanoparticules métalliques a des impacts importants sur la désactivation catalytique. En fait, les nanoparticules métalliques petites défavorisent la formation du carbone solide en reformage. Plus la taille des nanoparticules est petite, plus la vitesse de désactivation catalytique par le dépôt de carbone solide est faible [88], [90].

Les propriétés de surface des supports influencent fortement la formation de carbone solide. Les supports acides comme les zéolites et l'alumine favorisent la formation de carbone solide, conduisant en général à des désactivations importantes [91], [86]. Au contraire, les supports basiques limitent le dépôt du carbone solide [92]. Les sites basiques favorisent l'adsorption du CO_2 qui intervient dans les équilibres des espèces carbonées et donc réduisent la formation de carbone solide par la réaction de Boudouard [92].

1.5.4.3. Le frittage

Le frittage est la perte de la surface spécifique du catalyseur et/ou du support due à la densification du catalyseur et la croissance de cristallites de la phase active ou due à l'effondrement du support. Ceci est généralement un phénomène physique en nature, sous l'effet thermique à des températures élevées (> 500 °C) qui peut être accéléré sous la présence de vapeur d'eau [84]. Le frittage entraîne généralement une désactivation du catalyseur [16]. Toutefois, l'activité spécifique du catalyseur calculée sur la surface catalytique peut varier (augmenter ou diminuer) quand la taille des cristallites métalliques augmente, en fonction de la sensibilité de la réaction à la taille des cristallites [84].

1.6. Hydroxyapatite comme nouveau support

Dans les procédés de reformage, le nickel apparaît comme choix incontournable pour la phase active grâce à son activité catalytique élevée et son coût raisonnable. Au contraire, jusqu'à présent, il n'y a pas encore de support qui démontre la supériorité nette par rapport aux autres. Les recherches menées au centre RAPSODEE depuis 20 ans ont montré la réactivité des hydroxyapatites. Aussi leur utilisation comme support de catalyseur a été un axe de recherche important. En outre, récemment, HAP montre une bonne performance catalytique en reformage à sec du méthane comme montré par Boukha et al.[73]

1.6.1. Structure d'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite stœchiométrique (HAP) a la formule chimique suivante : $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. Elle fait partie des matériaux inorganiques très importants en biologie et en chimie [93] [94]. Les HAP biologiques sont des principaux constituants minéraux des os et de l'émail dentaire, dont la composition et la morphologie sont très modulables. Les HAP synthétiques sont largement utilisés comme biomatériaux pour les greffages osseux et dentaires [95].

L'HAP stœchiométrique est caractérisée par le rapport atomique de Ca/P de 10/6. Elle se cristallise dans le système hexagonal (groupe spatial $P_{6m/3}$) avec les dimensions de la maille élémentaire suivantes : a = b = 9,443 Å , c = 6,882 Å, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$ [97].

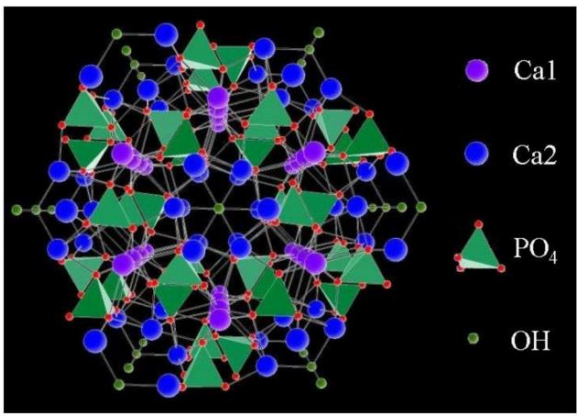


Figure 3 : Structure de la maille d'hydroxyapatite, projection selon l'axe [001] [98]

La structure cristalline de l'hydroxyapatite est formée par l'assemblage compacté des tétraèdres de PO_4 dans lesquels le phosphore est au centre et les oxygènes sont aux sommets. Chaque tétraèdre de PO_4 est partagé par une colonne et délimite deux types de tunnels non-connectés [96]. Le premier type de tunnel a un diamètre de 2,5 Å, et est entouré par des atomes de $Ca_{(I)}$. Ces derniers sont en coordination 9 avec des atomes d'oxygène des tétraèdres PO_4 conduisant à la formation des polyèdres. Le deuxième type de tunnel a un diamètre de 3-4,5 Å, et joue un rôle important sur les propriétés physico-chimiques d'HAP. Ce tunnel, sous forme hélicoïdale, est entouré par des atomes de $Ca_{(II)}$ qui sont en coordination 7 avec six atomes d'oxygène du tétraèdre PO_4 et un groupe d'hydroxyle OH^- [96]. Ces tunnels peuvent abriter les groupes d'hydroxyle le long de l'axe *c* afin d'équilibrer les charges positives de la matrice [96].

1.6.2. Propriétés des HAP

1.6.2.1. Stœchiométrie

La stœchiométrie de la HAP est définie par le rapport molaire atomique de Ca/P. Ce dernier est de 1,67 pour l'hydroxyapatite stœchiométrique correspondant à la formule chimique de $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. En général, une HAP donnée est souvent un matériau non-stœchiométrique dont le rapport Ca/P varie dans une large gamme de 1,5 à 1,67 correspondant à la formulation de $Ca_{10-x}(HPO_4)_x(PO_4)_{6-x}(OH)_{2-x}$ ($0<x<1$) [99]. Le rapport Ca/P dépend fortement des conditions de synthèse, en particulier la température, la valeur de pH, le mode et la vitesse d'ajout des précurseurs, la nature des précurseurs etc. [100]. La maîtrise du rapport molaire de Ca/P permet de contrôler les propriétés acido-basiques. Un rapport molaire de Ca/P < 1,67 conduit à une HAP plutôt acide, alors qu'un rapport Ca/P ≥ 1,67 correspond plutôt à une HAP basique [101]. Toutefois, les sites acides et basiques sont généralement simultanément présents dans une HAP.

1.6.2.2. Substitutions

Comme mentionné ci-dessus, les tunnels jouent un rôle important sur les propriétés physico-chimiques d'HAP. Les propriétés structurales d'HAP leur confèrent une grande capacité de substitution des sites de calcium, phosphate et hydroxyle [102]. Différentes apatites peuvent être dérivées de la HAP par la substitution totale ou partielle des cations et/ou des anions par d'autres cations et/ou anions [103]. Ces substitutions induisent une légère variation du diamètre moyen des tunnels et modifient ainsi les propriétés des HAPs. Tableau 9 ci-dessous montre quelques exemples de substitutions et les effets sur les paramètres cristallins d'HAP [104]:

Tableau 9 : Effets qualitatifs de certains substituants à la HAP [104]

Substituant	Rayon ionique, Å	Paramètre du réseau cristallin		Cristallinité
		a, Å	c, Å	
Substitution de Ca^{2+}				
Ca^{2+}	0,99	9,443	6,882	
Pb^{2+}	1,12	+	+	ic
Ba^{2+}	1,34	+	+	-
Pb^{2+}	1,20	+	+	-
K^{+}	1,33	+	ic	ic
Na^{+}	0,97	ic	ic	ic
Mg^{2+}	0,66	-b	-b	-
Cd^{2+}	0,97	-b	-b	-
Mn^{2+}	0,80	-	-	-
Substitution de PO_4^{3-}				
CO_3^{2-}		-	+	-
HPO_4^{2-}		+	ic	ic
Substitution de OH^{-}				
F^{-}	1,36	-	ic	+
Cl^{-}	1,81	+	-	ic

(+) = augmentation ; (-) = diminution ; (ic) = inchangé ; [b] = formation de la phase de β-TCP (phosphate tricalcique)

1.6.2.3. Stabilité thermique

La stabilité d'HAP dépend essentiellement de l'environnement et de la température. Sous l'effet thermique, plusieurs déshydratations peuvent avoir lieu en fonction de la pureté d'HAP. Une HAP synthétique peut contenir des teneurs plus ou moins importantes d'autres phosphates de calcium comme MCPM (monocalcium phosphate monohydrate, $Ca(H_2PO_4)_2{\cdot}2H_2O$), DCPD (dicalcium phosphate dihydrate, ou brushite, $CaHPO_4{\cdot}2H_2O$), DCPA (dicalcium phosphate anhydride, ou monétite, $CaHPO_4$), HAP carbonatée (CAP) etc. MCPM se déshydrate autour de 110°C. DCPD et DCPA se déshydratent vers 175–360 °C. CAP se déshydrate autour de 720 °C [105] [106]. Ensuite, HAP se déshydrate continument vers 1000-1360 °C pour former l'oxyapatite (OAP) selon l'équation suivante [107] :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x + xH_2O$$

Au-delà de 1360 °C l'OAP se décompose partiellement en phosphate tétracalcique monoxyde (TCPM, $Ca_4(PO_4)_2O$) et phosphate tricalcique (TCP, $Ca_3(PO_4)_2$) selon la réaction suivante [108] :

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-2x}O_x \rightarrow 2Ca_3(PO_4)_2 + Ca_4(PO_4)_2O + (1-x)H_2O$$

Pour des applications dans les procédés catalytiques à hautes températures comme le reformage du méthane, HAP est considéré comme un support thermiquement stable. Un prétraitement thermique pourrait également stabiliser HAP avant le dépôt de la phase active [109].

1.6.3. Applications de l'HAP

Les HAP en tant que constituants minéraux principaux des os et de l'émail dentaire, possèdent de très bonnes propriétés de biocompatibilité et notamment des propriétés d'adsorption spécifique des cellules ou des protéines [110], [111]. Elles sont donc utilisées fréquemment dans le domaine de la médecine et de la pharmacie comme biomatériaux (greffages osseux et dentaires).

Grâce aux capacités d'échanges ioniques exceptionnelles, les HAP ont également été largement étudiées et appliquées dans le domaine de l'environnement, pour le traitement de l'air, de l'eau, de déchets solides (comme les sédiments pollués) et des sols et des sites industriels pollués [112]. Comme exemple, Pham Minh et al. ont étudié la sorption de Pb^{2+} en phase aqueuse, en utilisant une HAP synthétisée en une seule étape à partir de H_3PO_4 et de $CaCO_3$. La capacité de sorption de Pb^{2+} a été trouvée à 1226 mg de Pb^{2+} par g d'HAP qui est beaucoup plus élevée que celle obtenue avec un charbon actif conçu pour le traitement des métaux lourds. En phase gazeuse à haute température, HAP a également été trouvée efficace pour la fixation des métaux lourds vaporisés comme Cd^{2+} [113].

HAP est récemment étudiée comme catalyseur et support catalytique grâce aux propriétés physico-chimiques et thermiques intéressantes telles que la grande surface spécifique, la stabilité thermique, la capacité d'échange ionique, le contrôle des propriétés acido-basiques etc. L'HAP a directement été étudiée comme un catalyseur pour la déshydratation de l'acide lactique pour produire l'acide acrylique. Une série d'HAP dont le rapport molaire de Ca/P varie de 1,3 à 1,89 a été utilisée. Une bonne conversion d'acide lactique et une bonne sélectivité de 60% en acide acrylique est observée pour le rapport Ca/P égal à 1,3. La sélectivité élevée en acide acrylique a été corrélée à l'acidité élevée de cette HAP déficitaire en calcium [114]. HAP a également été étudiée comme catalyseur dans d'autres procédés tels que la synthèse de bio-carburant à partir de l'éthanol [115], la synthèse du formaldéhyde [116], l'oxydation sélective d'alcools [117], l'oxydation partielle du méthane [118].

HAP est surtout étudiée en tant que support catalytique dans différents procédés de synthèse organique. Moffat [119] a fait une revue sur la structure des différents phosphates, incluant HAP, et leurs propriétés catalytiques dans les procédés d'alkylation, d'isomérisation, d'oxydation, d'aromatisation, de déshydratation, de déshydrogénation, d'hydrogénation, d'époxidation, de cyclo-addition, de réaction de Knoevenagel, de condensation de Claisen-Schmidt, de réaction d'addition de Michael, de réaction de Vilsmeier-Haack etc. Plus récemment, Fihri et al. [96] a également fait une revue sur différentes routes de synthèse d'HAP et sur les applications en catalyse hétérogène de ces matériaux. HAP est souvent trouvé comme un support compétitif par rapport aux autres matériaux conventionnels à base d'alumine, de silice, d'oxyde de titane ou de zirconium etc.

Pour le reformage du méthane, il semble que les premiers travaux ont été réalisés par Boukha et al. [120], en utilisant les HAP et fluoroapatite (substitution partielle des anions OH^- par des anions F^-) comme supports catalytiques. Des premiers résultats catalytiques intéressants dans le RSB ont été obtenus par cette équipe. Leur étude récente a démontré l'influence importante du rapport molaire de Ca/P sur la performance des catalyseurs Ni/HAP dans le RSB [73].

Avec une longue expérience sur l'utilisation des hydroxyapatites dans différentes réaction chimiques, le centre RAPSODEE apparaît comme un 2ème groupe de travail qui s'intéresse au développement des catalyseurs à base d'HAP pour le reformage du méthane. Les travaux ont commencé en 2013 avec notamment la thèse de Bruna Rêgo de Vasconcelos, financée par un industriel international [109]. Dans cette thèse, les HAP produites à l'échelle industrielle ont été étudiés dans le RSB. Les catalyseurs à base de Ni supportés sur ces supports sont comparables aux meilleurs catalyseurs $Ni/MgAl_2O_4$ identifiés dans la littérature.

1.7. Conclusions et objectifs de la thèse

La digestion anaérobie permet de transformer la biomasse et les biodéchets en biogaz. La production de biogaz ne cesse d'augmenter dans le monde entier. A ce jour, les deux utilisations principales du biogaz sont la production du biométhane qui est ensuite injecté dans le réseau de gaz de ville, et la production de la chaleur et d'électricité via la combustion. En parallèle, la valorisation du biogaz en produits à valeur ajoutée tels que l'hydrogène apparaît comme une des voies intéressantes, qui reste à ce jour à l'étape de recherche et développement.

L'hydrogène est principalement produit à l'échelle industrielle par le reformage à la vapeur d'eau (vaporeformage) des hydrocarbures comme le gaz naturel. C'est un procédé catalytique multi-étapes : 1) le vaporeformage catalytique à haute température autour de 900 °C, avec un rapport S/C élevé autour de 3-4 ; 2) le WGS qui est aussi un procédé catalytique autour de 200-450 °C ; et 3) la séparation d'hydrogène par un procédé tel que le PSA. Généralement, cette voie de production est énergivore en raison du rapport S/C élevé de l'étape de vaporeformage à haute température, qui est nécessaire pour maintenir les catalyseurs commerciaux stables. Le développement d'un catalyseur performant pour le reformage efficace du méthane sans ou avec un rapport S/C minimisé permettra d'optimiser le bilan énergétique du procédé global de la production d'hydrogène.

Le reformage à sec et le tri-reformage sont les solutions alternatives au vaporeformage. Le premier consiste à reformer le méthane par le dioxyde de carbone, alors que le deuxième utilise simultanément la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et l'oxygène pour reformer le méthane. Ces deux voies sont encore étudiées à l'échelle laboratoire.

Ces trois procédés de reformage nécessitent l'utilisation d'un catalyseur. Les métaux nobles sont généralement actifs, sélectifs en syngas et stables. Toutefois, leurs coûts élevés limitent leur utilisation. Les métaux de transition sont moins performants, mais sont aussi moins chers. Le nickel est considéré comme le meilleur métal pour le reformage du méthane. La combinaison des deux métaux, l'un comme la phase active principale, l'autre comme promoteur conduit généralement à un effet synergique. Au niveau des supports de catalyseur, de nombreuses études ont porté sur différents supports qui sont plutôt conventionnels : Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, CeO_2 etc. Un bon support en reformage du méthane devrait être stable à haute température (au-delà de 700 °C), contenir des sites basiques, et avoir de fortes interactions avec le métal actif.

La désactivation est encore un grand défi des procédés de reformage catalytique. Les trois raisons principales d'une désactivation catalytique sont l'empoissonnement, la formation de carbone solide, et le frittage thermique. Les catalyseurs en reformage du méthane sont principalement concernés par la formation de carbone solide, et le frittage thermique parce que les impuretés telles que H_2S à l'entrée du reformeur peuvent être contrôlées. Pour développer un catalyseur performant à base de nickel pour le reformage du méthane, il est recommandé de travailler avec un support qui est thermiquement stable, qui a des propriétés acido-basiques contrôlées, qui a des fortes interactions avec le nickel, et qui est

capable de disperser les nanoparticules de nickel. L'hydroxyapatite (HAP) est récemment étudié comme un nouveau support prometteur qui répondrait à ces critères.

Ce travail de thèse est consacré à l'étude des catalyseurs à base de nickel supporté sur différents supports HAP dans différents procédés de reformage du méthane. Dans un premier temps, une étude thermodynamique des procédés de reformage sera présentée, suivie par une comparaison de ces procédés de reformage en termes de production d'hydrogène et rendement thermique global. Cela fait l'objet du chapitre 2 de la thèse.

- Page laissée blanche intentionnellement -

Chapitre 2 : Étude thermodynamique et simulation du bilan énergétique des procédés de reformage du méthane

2.1. Introduction

Actuellement, environ 96% de l'hydrogène est produit à partir d'hydrocarbures tels que le gaz naturel et le charbon, et le reste vient de l'électrolyse et photoélectrolyse de l'eau [2]. Dans le contexte actuel de la transition énergétique, il est important d'explorer des voies de production d'hydrogène à partir de ressources renouvelables telles que le biogaz provenant de la digestion anaérobie ou de l'enfouissement de la biomasse ou biodéchets [2].

Pour rappel, les trois étapes principales de la production d'hydrogène à partir du biogaz sont les suivantes (Figure 1) :

- La purification et le reformage du biogaz en syngas ;
- La réaction de water-gas-shift (WGS);
- La séparation de l'hydrogène par exemple par le procédé d'adsorption à pression modulée (pressure swing adsorption – PSA). Cette opération permet d'obtenir de l'hydrogène purifié. Le gaz de purge issu de cette opération contient encore du méthane, de l'hydrogène et du monoxyde de carbone qui peuvent être recyclés.

Comme montré dans le chapitre 1, le biogaz est en général composé de 50-65% (en volume) de CH_4, 30 à 40% de CO_2, et 0 à 5% de O_2 [2]. L'étape de reformage peut être réalisée par différents procédés de reformage :

- Reformage à sec du biogaz (RSB) : réaction de CH_4 avec CO_2, sans ajout de vapeur d'eau ;
- Reformage à sec du biogaz avec un recyclage du gaz de purge. Pour un recyclage de 30% en volume du gaz de purge, le procédé est appelé RSB0,3C ;
- Bi-Reformage du biogaz (BRB) : la vapeur d'eau est ajoutée au biogaz, souvent à des rapports S/C élevés (S/C = rapport molaire de « vapeur d'eau sur méthane »). De ce fait, le méthane est reformé à la fois par le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. Ce procédé est appliqué dans le concept de base du projet VABHYOGAZ3 ;
- Tri-reformage (Tri-RB) : réaction de CH_4 avec CO_2, H_2O et O_2. Le biogaz peut contenir de l'oxygène jusqu'à 5% en volume. L'ajout de la vapeur d'eau à ce biogaz correspond à un Tri-RB où le méthane est reformé à la fois par ces trois oxydants ;
- Tri-reformage avec recyclage du gaz de purge. Pour un recyclage de 30% en volume du gaz de purge, le procédé correspondant est appelé Tri-RB0,3C.

Quel que soit le procédé de reformage, un catalyseur solide est nécessaire. De plus, ces procédés sont menés à haute température (>700 °C) pour favoriser la réaction du point de vue thermodynamique. Pour un biogaz donné, la productivité d'hydrogène dépend des paramètres opératoires tels que la température, la pression, la formation de coke, la conversion de CO par WGS, le rendement de PSA. Ce chapitre est focalisé sur l'aspect thermodynamique du reformage et la simulation de la production d'hydrogène en intégrant un des cinq procédés de reformage indiqués ci-dessus à l'aide du simulateur Aspen Plus. Les paramètres opératoires seront étudiés en vue de l'optimisation de la production d'hydrogène et du rendement énergétique du procédé global. En effet, les applications industrielles actuelles se basent sur le vaporeformage du biogaz, qui nécessite un catalyseur et un rapport molaire

S/C élevé, sachant que le vaporeformage a lieu à haute température (autour de 900 °C) suivi par une étape de Water-Gas-Shift (WGS) à 200-350 °C, d'où une perte importante d'énergie entre ces deux étapes. L'objectif de cette étude est de comparer les bilans énergétiques et matières des différentes configurations de production d'hydrogène via les procédés de reformage du biogaz cités ci-dessus.

2.2. Méthode de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs et hypothèses pour la simulation

2.2.1. Méthode de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs

La méthode de minimisation de l'énergie libre de Gibbs a souvent été utilisée pour déterminer la composition d'un système chimique à l'état équilibre [121], [28], [122], [123]. L'énergie totale de Gibbs ou enthalpie libre d'un système de réactions à une température et pression définies est fonction de la composition d'équilibre des composants. Elle est décrite par eq.15 [123] :

$$G^{t}_{(T,P)} = \sum_{i=1}^{N} n_i \mu_i \qquad eq.15$$

Où $G^{t}_{(T,P)}$ est l'énergie totale de Gibbs du mélange, kJ, n_i est le nombre de mole d'espèce *i* du mélange, μ_i est le potentiel chimique de l'espèce i dans le mélange, *N* est le nombre de composant dans le mélange. Le potentiel chimique de l'espèce *i* à n'importe quelle température et à n'importe quelle pression est obtenu par eq.16 [28] [123].

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT\ln\left(\widehat{f_i}/f_i^{\circ}\right) = \mu_i^o + RTln\left(y_i\emptyset_i P/P^o\right) = G_i^o + RTln\left(y_i\emptyset_i P/P^o\right) \qquad eq.16$$

Dans la phase gazeuse, à l'état standard, $P^{\circ} = 1\ atm$ et $G^{\circ g}_{i.e} = 0$ (kJ/mol) pour chaque élément, de ce fait, on peut assumer $G_i^{\circ g} = \Delta G_{fi}^{\circ g}$ (kJ/mol) [124].

Où : *R* est la constante molaire des gaz parfait (J/K/mol), y_i est la fraction molaire de l'espèce *i*, Φ_i est le coefficient fugacité, $\widehat{f_i}$ est la fugacité de l'espèce *i*, f_i^o et G_i^osont respectivement la fugacité et l'énergie libre de Gibbs de l'espèce *i* à l'état standard, $G^{\circ g}_{i.e}$ est l'enthalpie libre de Gibbs d'élément *e* d'espèce *i* dans la phase gazeuse à l'état standard, (kJ/mol), $\Delta G_{fi}^{\circ g}$ est l'enthalpie libre de Gibbs de la formation de l'espèce *i* dans la phase gazeuse à l'état standard, (kJ/mol), *g* est la phase gazeuse.

Par la combinaison des équations eq.15 et eq.16 avec l'utilisation de la méthode de multiplicateur de Lagrange, l'énergie libre minimale du système global en phase gazeuse peut être exprimée par eq. 17 [28]

$$\sum_{i=1}^{N} n_i \left(\Delta G_{fi}^{\circ g} + RT\ln\left(y_i\emptyset_i P/P^o\right) + \sum_k a_{ik}\lambda_k\right) = 0 \qquad eq.\ 17$$

Dans un système fermé, la minimisation de l'équation eq. 17 est soumise aux contraintes du bilan de matière. Donc, le nombre de moles de chaque type d'atome reste constant pendant la réaction :

$$\sum_{i=1}^{N} n_i a_{ik} = A_k \qquad eq.\ 18$$

Où : λ_k est le multiplicateur de Lagrange ; a_{ik} est le nombre d'atomes de l'élément *k* dans chaque espèce moléculaire *i* ; A_k est la masse totale d'élément *k* du mélange alimenté au système, $k = (1, 2, \dots, E)$ avec *E* est le nombre d'élément présents dans le mélange.

En considérant la présence de carbone solide (graphite pur) dans le système, lorsque les phases vapeur et solide sont à l'équilibre, l'énergie libre de Gibbs pour le carbone est calculée par eq. 19 :

$$\bar{G}_C^g = \bar{G}_C^s = G_C^{\circ s} = \Delta G_{fC}^{\circ s} \cong 0 \qquad eq.\ 19$$

L'équation eq. 17 devient [125] :

$$\sum_{i=1}^{N} n_i \left(\Delta G_{fi}^{\circ g} + RTln\left({y_i \widehat{\emptyset}_i P}/{P^\circ} \right) + \sum_k a_{ik}\lambda_k \right) + n_C \Delta G_{fC(s)}^{\circ} = 0 \qquad eq.\ 20$$

Où $\bar{G}_C^g$: est l'énergie libre de Gibbs molaire partielle du carbone en phase gazeuse ; $\bar{G}_C^s$ l'énergie libre de Gibbs molaire partielle du carbone en phase solide ; $G_C^{\circ s}$ est l'énergie libre de Gibbs du carbone solide à l'état standard ; $\Delta G_{fC}^{\circ s}$ est l'énergie libre de Gibbs de la formation du carbone solide à l'état standard, et n_C est le nombre de moles de carbone, *s* est phase solide.

Les calculs d'équilibre utilisant la méthode de minimisation de l'enthapie libre ont été réalisés avec Aspen Plus (Aspen Tech™). Le programme est capable de simuler un système contenant une seule phase ou plusieurs phases.

Pour notre étude, les mélanges considérés contiennent les différents composés polaires et apolaires tels que H_2, N_2, CO_2, CO, CH_4, O_2 et H_2O. L'équation d'état **PRMHV2** a donc été choisie. Elle est basée sur le modèle d'équation d'état de Peng-Robinson qui permet de calculer le coefficient de fugacité $\widehat{\emptyset}_i$ dans l'équation eq. 20 [122] [126]. De plus, la règle de mélange **MHV2** (Huron-Vidal Mixing rules) permet de prédire les interactions binaires à toute pression [127].

2.2.2. Hypothèses considérées pour la simulation

Afin de simplifier les calculs, les hypothèses ci-dessous ont été considérées :

- La composition initiale du biogaz est à 59,70% de méthane, 40,06% de dioxyde de carbone, 0,20% d'azote et 0,04% d'oxygène (en % volumique). Cela correspond à la composition typique du biogaz produit par notre partenaire industriel dans le projet VABHYOGAZ3.

- Les produits principaux sont CO, H_2, H_2O, CO_2, CH_4 et carbone solide (graphite)

- Les pertes de chaleur sont ignorées dans le reformage, la réaction de water-gas-shift, et la combustion.

- Les effets de transfert de chaleur et de transfert de masse sont ignorés.

- Les simulations des procédés sont effectuées en régime stationnaire.

- La composition de l'air est considérée à 79 vol.% d'azote et 21 vol.% d'oxygène.

- Le rendement des pompes est imposé à 75%.

- L'efficacité isentropique du compresseur est imposée à 75%.

En réalité, afin d'éviter la désactivation du catalyseur, il faut avoir une étape d'élimination des poisons catalytiques. Dans cette modélisation, le biogaz utilisé pour le reformage est considéré comme un mélange de gaz pur et l'étape de désulfurisation a été ignorée.

2.3. Composants et équipements utilisés dans la simulation

2.3.1. Composants dans la simulation

Le biogaz issu de l'enfouissement contient principalement des composés suivants : CH_4, CO_2, N_2, O_2. Les autres polluants présentés dans le biogaz purifié sont négligeables. Les produits principaux du reformage du biogaz sont CO et H_2. Les produits secondaires sont H_2O, CO_2 et le carbone solide (C_s). Le Tableau 10 résume les composés et mélanges chimiques retenus pour la modélisation Aspen Plus.

Tableau 10 : Liste des composés et mélanges chimiques pour la modélisation

Nom des composants	Formulaire chimique
Hydrogène	H_2
Azote	N_2
Méthane	CH_4
Dioxyde de carbone	CO_2
Monoxyde de carbone	CO
Eau	H_2O
Coke ou solide de carbone	C_s
Oxygène	O_2
Air	N_2/O_2

2.3.2. Équipements utilisés dans la simulation

2.3.2.1. Réacteur

- Réacteur de Gibbs (**RGIBBS**) :

Ce modèle a souvent été utilisé car il travaille sur la base de la méthode de minimisation d'enthalpie libre. Toutes les propriétés à l'état standard de chaque molécule sortant du réacteur sont utilisées, ce qui évite de devoir introduire les réactions et les constantes d'équilibre. **RGIBBS** est le modèle le plus flexible. Il permet de travailler avec plusieurs phases (y compris les phases solides depuis la version V7.3) et plusieurs espèces. Dans cette étude, ce réacteur a été utilisé pour simuler l'étape de reformage (Figure 4).

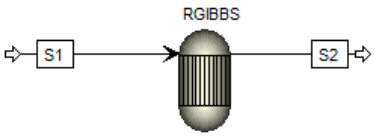


*Figure 4 : Illustration d'un réacteur **RGibbs** sous Aspen Plus*

- Réacteur de **RSTOIC** :

Le réacteur de **RSTOIC** (Figure 5) est utilisé lorsque la stœchiométrie de la réaction est connue. Dans notre étude, ce réacteur a été utilisé pour l'étape de WGS et de combustion. Le coefficient stœchiométrique est fixé de 100% et la conversions est spécifié dans les réacteurs, 75% pour les réacteurs de WGS et 100% pour le réacteur de combustion.

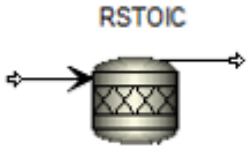


*Figure 5 : Illustration d'un réacteur **RSTOIC** sous Aspen Plus*

2.3.2.2. Changement de la pression

Les appareils qui permettent de changer la pression sont les pompes, les compresseurs (Figure 6), les valves ou les tuyaux.

Dans cette étude, des pompes et des compresseurs ont été utilisés. Pour une pompe, on fixe soit la pression de sortie, soit la puissance. Quant au compresseur, il faut préciser le mode de calcul (isentropique ou polytropique). Le rendement, isentropique ou polytropique, peut aussi être spécifié.

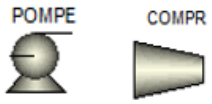


Figure 6 : Illustration d'une pompe et d'un compresseur dans la simulation Aspen Plus

2.3.2.3. Mélangeur (mixer)

Figure 7 : Illustration d'un mélangeur (mix) dans la simulation Aspen Plus

Un mélangeur (mixer) reçoit un nombre illimité de débits d'entrée et les combine en un débit de sortie unique (Figure 7). Le mélangeur est supposé adiabatique.

La pression de sortie du mélange est, par défaut, la plus petite des pressions des débits d'entrée.

2.3.2.4. Séparateur (FLASH)

Figure 8 : Illustration d'un séparateur dans la simulation Aspen Plus

Un **FLASH** (Figure 8) est une unité où l'équilibre entre les fluides est supposé en sortie. Dans Aspen Plus, il existe deux modèles : **FLASH2** pour deux sorties à l'équilibre liquide-vapeur, et **FLASH3** pour trois sorties à l'équilibres liquide-liquide-vapeur.

2.3.2.5. Diviseur (Splitter)

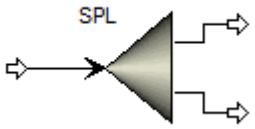


Figure 9 : Illustration d'un diviseur dans la simulation Aspen Plus

Un diviseur de débit peut diviser un débit d'entrée en un nombre illimité de débits de sortie, aux mêmes conditions de température, pression et composition (Figure 9). Le débit de sortie peut être exprimé en débit molaire ou massique, ou en fraction par rapport au débit d'entrée.

2.3.2.6. Chaudière et échangeur de chaleur

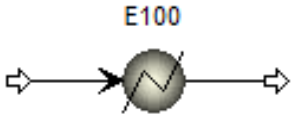


*Figure 10 : Illustration d'une chaudière (**HEATER**) dans la simulation Aspen Plus*

Une chaudière, **HEATER**, peut représenter n'importe quelle opération qui échange de la chaleur avec l'extérieur. Il peut y avoir plusieurs débits d'alimentation, mais une seule sortie en comparaison avec des **FLASHs**.

2.3.2.7. Séparateur idéal (Components splitter)

Un séparateur idéal (Figure 11) est une unité qui peut séparer les composants entre les courants de sortie en fonction des fractions affectées à chaque composant. Dans notre étude, le séparateur idéal a été utilisé pour simuler l'unité de PSA. L'hydrogène est séparé du syngas et le reste constitue le gaz de purge après le PSA.

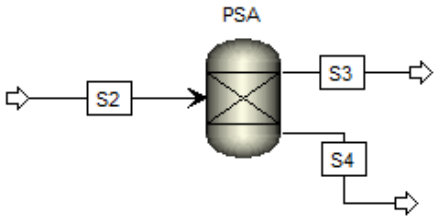


Figure 11 : Illustration d'un séparateur idéal dans la simulation Aspen Plus

2.4. Étude thermodynamique

Connaître le comportement thermodynamique d'un procédé de reformage est essentiel pour déterminer la température de réaction, la pression et le rapport d'alimentation les mieux adaptés pour obtenir un rendement élevé en gaz de synthèse. Dans notre étude, une étude de sensibilité par Aspen Plus a été réalisée afin d'étudier l'influence de la température, de la pression, du rapport molaire de CO_2/CH_4, et des rapports molaires de vapeur d'eau sur méthane (S/C) et d'oxygène sur méthane (O/C) choisis en entrée du réacteur **RGIBBS** sur les taux de conversions du CH_4, CO_2, sur les sélectivités en H_2, CO et en carbone solide.

Tableau 11 : Résumé des paramètres de l'étude thermodynamique des procédés de reformage

Paramètre	Reformage à sec (RSB)	Bi-reformage (BRB)	Tri-reformage (Tri-RB)
Rapport molaire S/C	0	0 à 1,2	0 à 1,2
Rapport molaire O/C	0	0	0 à 0,1
Rapport molaire CO_2/CH_4	0,5 à 1,5	0,4/0,6	0,4/0,6
Température (°C)	550 à 950	500 à 950	500 à 950
Pression (bar)	1	1	1

La composition d'un biogaz ou d'un gaz d'enfouissement varie largement en fonction de leur production [8]. Il n'est pas possible de modéliser tous les mélanges. Dans cette étude, la composition de base du gaz d'enfouissement produit sur le site industriel de Trifyl à Graulhet (Tarn, France), qui est un partenaire industriel du projet VABHYOGAZ3, a été utilisée. Ce biogaz contient 59,7% en méthane, 40,06% en dioxyde de carbone, 0,2% en azote et 0,04% en oxygène (en fraction molaire). En fait, les unités industrielles de production d'hydrogène liquide pour la mobilité dans le cadre du projet VABHYOGAZ3 étaient conçues pour ce type de biogaz. A partir de ce mélange de base, différentes configurations de reformage ont été proposées pour l'étude de simulation : reformage à sec du biogaz (RSB) où le mélange réactif est seulement composé de CH_4 et CO_2 ; bi-reformage du biogaz (BRB) où CH_4 est reformé à la fois par CO_2 et H_2O ; et tri-reformage du biogaz (Tri-RB) où CH_4 est reformé à la fois par O_2, CO_2 et H_2O. Le Tableau 11 montre les paramètres étudiés pour les différents procédés de reformage lorsque la pression du reformage est fixée à 1 bar.

Le Tableau 12 montre la gamme de pression du reformage étudiée lorsque la température du reformage est fixée à 700 ou 900 °C, et le rapport molaire de CH_4/CO_2 est fixé à 60/40.

Tableau 12 : Résumé des paramètres de l'étude sur la pression des procédés de reformage

Paramètre	Reformage à sec (RSB)	Bi-reformage (BRB)	Tri-reformage (Tri-RB)
T=700 °C et 900 °C	S/C=0, O/C=0	S/C=0,9 ; O/C =0	S/C=0,9 et O/C=0,1
P (bar)	1 à 30	1 à 30	1 à 30
Composition du biogaz (% mole)	CH_4/CO_2=60%/40%		

Il est à noter que le procédé dit « vaporeformage » développé par nos partenaires industriels pendant les phases 1 et 2, qui précèdent le projet VABHYOGAZ3, est en effet un Tri-RB. En réalité, le biogaz purifié contenant CH_4, CO_2 et O_2 est reformé avec un grand excès de vapeur d'eau ;le rapport molaire de vapeur d'eau sur méthane (S/C) étant environ 4/1 pour maintenir les catalyseurs stables. En raison de la faible teneur en oxygène dans le biogaz utilisé (0,04% en volume), ce vaporeformage est aussi similaire à un bi-reformage dans lequel H_2O et CO_2 sont les deux agents oxydants principaux.

Comme montré dans le Tableau 1 du chapitre 1, le reformage du biogaz est un procédé complexe. La formation des produits dépend des différents équilibres chimiques mis en jeu.

Afin d'évaluer la performance des procédés de reformage comme RSB, BRB et Tri-RB, différents paramètres tels que le taux de conversion du CH_4, CO_2, CO, le taux de sélectivité en H_2, CO et en carbone solide ont été définis comme montrés dans le Tableau 13:

Tableau 13 : Définitions des indices dans la simulation

Taux de conversion du CH_4 :	$X_{CH_4}(\%) = \frac{Q_{CH4entrée} - Q_{CH4sortie}}{Q_{CH4entrée}} \, x \, 100$	eq.21
Taux de conversion du CO_2 :	$X_{CO2}(\%) = \frac{Q_{CO2entrée} - Q_{CO2sortie}}{Q_{CO2entrée}} \, x \, 100$	eq.22
Taux de sélectivité en carbone solide :	$S_C(\%) = \frac{Q_{Csformé}}{(Q_{CH4entrée} - Q_{CH4sortie}) + (Q_{CO2entrée} - Q_{CO2sortie})} x100$	eq.23
Taux de conversion du CO	$X_{CO}(\%) = \frac{Q_{COentrée} - Q_{COsortie}}{Q_{COentrée}} \, x \, 100$	eq.24

Où :

- $Q_{CH4entrée}$, $Q_{CH4sortie}$: débit molaire de méthane à l'entrée et à la sortie du réacteur (kmol/h).
- $Q_{CO2entrée}$, $Q_{CO2sortie}$: débit molaire de dioxyde de carbone à l'entrée et à la sortie du réacteur (kmol/h).
- $Q_{COentrée}$, $Q_{COsortie}$: débit molaire de monoxyde de carbone à l'entrée et à la sortie du réacteur (kmol/h).
- $Q_{Csformé}$: débit molaire de carbone solide (kmol/h) à la sortie du réacteur. Les simulations étant faites dans le cas d'un procédé continu en régime stationnaire, un débit de carbone est calculé ; dans un réacteur chimique réel, le carbone solide est principalement accumulé dans le lit catalytique.

2.4.1. Reformage à sec du biogaz

Pour un rapport molaire initial de CO_2/CH_4 égal à l'unité, les espèces présentes à l'équilibre à 1 bar et à une température qui varie de 550 à 950 °C sont montrées dans la Figure 12. Le dioxyde de carbone (CO_2) et le méthane (CH_4) sont consommés pour former le monoxyde de carbone (CO), l'hydrogène (H_2), de l'eau et le du carbone solide. La réaction est favorisée à haute température car la réaction principale du reformage à sec est endothermique. Le carbone solide peut être formé par la réaction de Boudouard (eq. 7), le craquage du méthane (eq. 8), l'hydrogénation de CO_2 (eq. 12), et l'hydrogénation de CO (eq. 13) (Tableau 1- chapitre 1). La réaction correspondant à eq. 8 est endothermique mais les trois réactions correspondant à eq. 7, eq. 12, eq. 13 sont exothermiques [128]. Par conséquent, la formation de carbone solide diminue lorsque la température augmente. Le rapport molaire de H_2/CO atteint l'unité au-delà de 900 °C où les réactions secondaires sont défavorables.

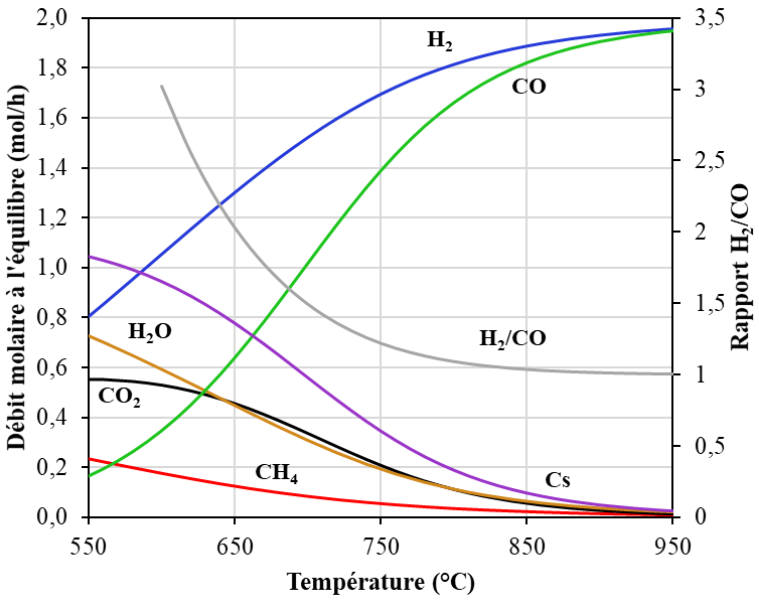


*Figure 12 : Débits partiels dans le courant de sortie du réacteur **RGIBBS** à l'équilibre ; mélange de départ ayant un rapport molaire CO_2/CH_4 = 1 (débit total du mélange de départ : 2 mol/h)*

Dans le cas de la composition du biogaz ou du gaz d'enfouissement, les concentrations de CH_4 et de CO_2 peuvent atteindre de 35 à 65% et de 15 à 50% (en volume) respectivement [2]. La Figure 13 montre l'équilibre pour un mélange contenant initialement 1 mol/h de CH_4 et 0,7 mol/h de CO_2, soit 59% de CH_4 et 41% de CO_2 (ou le rapport molaire de CH_4/CO_2 = 1,43) en fonction de la température et

à 1 bar. Dans ces conditions, le carbone solide est omniprésent quelle que soit la température de réaction, ce qui n'est pas souhaité pour la stabilité catalytique.

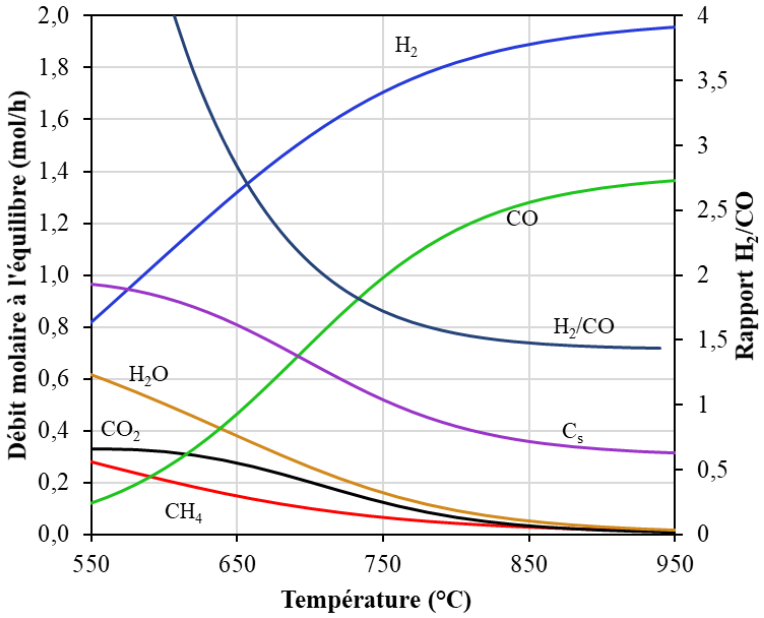


*Figure 13 : Débits partiels dans le courant de sortie du réacteur **RGIBBS** à l'équilibre ; mélange de départ ayant le rapport molaire de CH_4/CO_2 = 1,43 (débit total du mélange de départ : 1,7 mol/h)*

L'effet du rapport molaire de CO_2/CH_4 et de la température sur la conversion de CH_4, et sur la sélectivité en carbone solide est montré dans la Figure 14 et la Figure 15, respectivement.

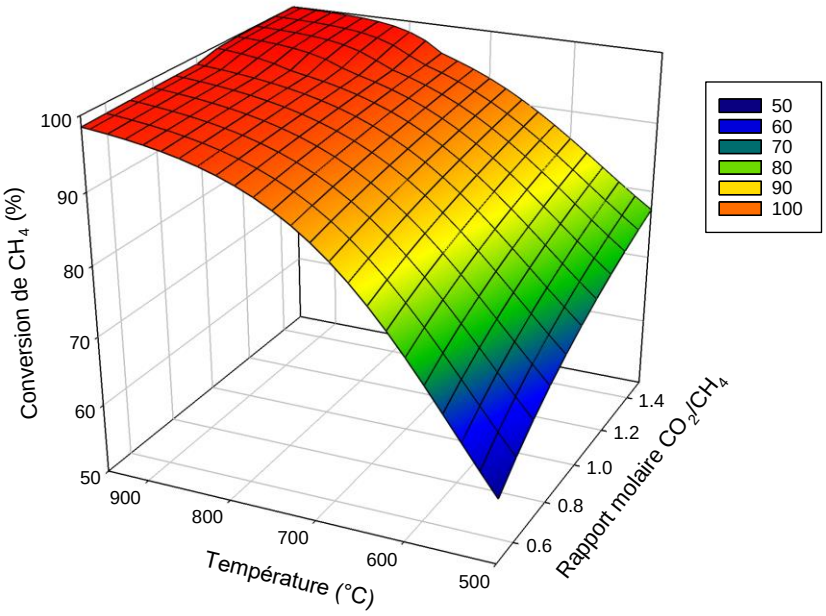


Figure 14 : Conversion de CH_4 en fonction de la température et du rapport molaire CO_2/CH_4 à la pression totale de 1 bar

A un rapport molaire de CO_2/CH_4 donné, l'augmentation de la température entraîne l'augmentation de la conversion du CH_4. A une température donnée, l'augmentation de rapport CO_2/CH_4 entraîne l'augmentation de la conversion de CH_4 particulièrement dans la région de température de moins de 700 °C.

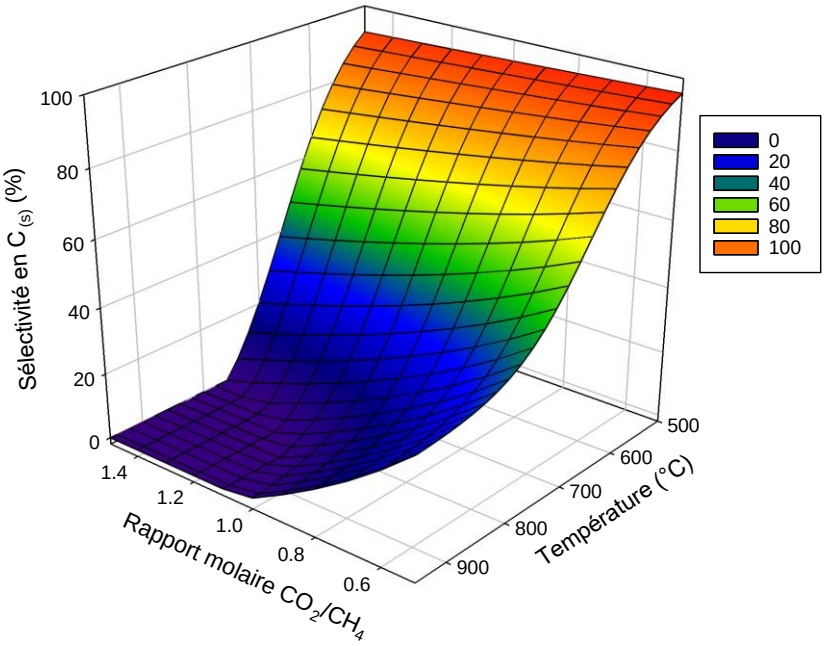


Figure 15 : Sélectivité en carbone solide (Cs) en fonction de la température et du rapport molaire de départ de CO_2/CH_4 à la pression totale de 1 bar

La Figure 15 montre la sélectivité en carbone solide en fonction de la température de réaction et du rapport molaire de départ de CO_2/CH_4. A une température donnée, l'augmentation du rapport CO_2/CH_4 conduit à une diminution de la sélectivité en carbone solide, expliqué par la gazéification de Cs par le CO_2. A un rapport molaire de CO_2/CH_4 donné, la sélectivité de carbone solide, diminue avec l'augmentation de la température. Quand il y a moins de CO_2 que de CH_4 à l'entrée (rapport molaire de départ de $CO_2/CH_4 < 1$), il est impossible d'éviter la formation du carbone solide. Ces résultats montrent que pour un biogaz contenant plus de CH_4 que de CO_2, il est indispensable d'ajouter d'autres agents oxydants comme le dioxyde de carbone, l'oxygène ou la vapeur d'eau pour limiter et éviter la formation du carbone solide. Ce cas sera discuté dans les procédés de bi-reformage et tri-reformage.

2.4.2. Bi-reformage du biogaz (BRB)

Ce procédé a été étudié pour un mélange contenant initialement 60% CH_4 et 40% CO_2 (en mole). Les deux paramètres étudiés sont le rapport molaire S/C et la température qui varient respectivement dans la gamme de 0-1,5 et 500-950 °C.

La Figure 16 illustre l'équilibre d'un mélange ayant le rapport molaire de départ S/C=0,5 et CH_4/CO_2=0,6/0,4 dans la gamme de température de 500 à 950 °C et à 1 bar. Comme attendu, le reformage du méthane est favorisé à haute température (>800 °C). Sa concentration diminue progressivement et approche zéro au-delà de 850 °C, où il reste encore des quantités considérables de vapeur d'eau et de CO_2. Quant au carbone solide, sa concentration est pratiquement nulle à partir d'environ 800 °C. En parallèle, le rapport molaire de H_2/CO est stable autour de 1,5 au-delà de 800 °C.

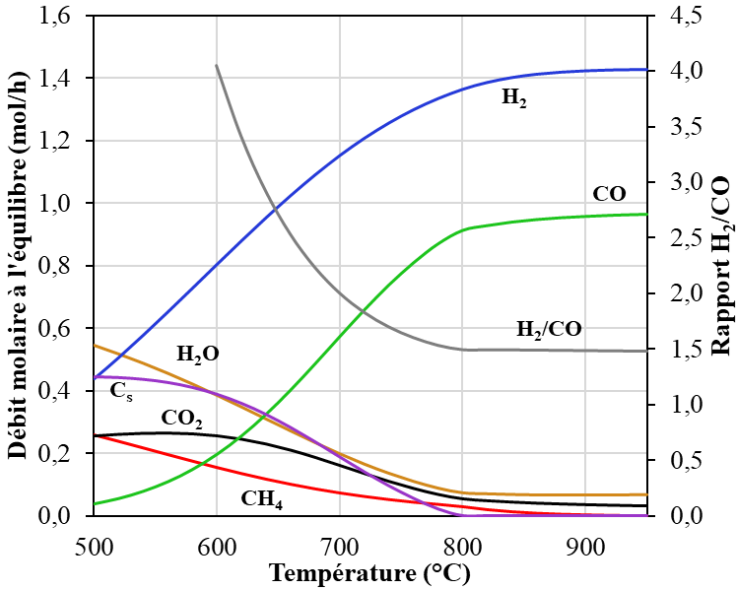


*Figure 16 : Débits partiels du courant de sortie du réacteur **RGIBBS** à l'équilibre ; mélange de départ ayant le rapport molaire S/C=0,5 et CH_4/CO_2=0,6/0,4 (débit du mélange de gaz de départ : 1 mol/h)*

Les Figure 17 à Figure 19 montrent la conversion de CH_4 et de CO_2 et la sélectivité en carbone solide en fonction de la température et du rapport molaire de départ S/C pour un mélange en entrée contenant le rapport molaire de CH_4/CO_2=0,6/0,4, la pression totale étant fixée à 1 bar. Sur la Figure 17, la conversion de CH_4 est favorisée à la fois par la température et le rapport molaire de départ de S/C. Sur la Figure 18, la conversion de CO_2 est favorisée par la température mais elle diminue quand le rapport molaire de départ de S/C augmente. Il y a donc une concurrence entre la vapeur d'eau et le CO_2 à travers différents équilibres chimiques comme montrés dans le Tableau 1 du chapitre 1. Toutefois, pour le BRB, une conversion élevée en CH_4 est en priorité. Sur la Figure 19, il existe une zone étendue où la sélectivité en carbone solide est nulle. Cette zone est observée pour la température supérieure à 650 °C et le rapport S/C supérieur à 0,4. Pour éviter la formation du carbone solide en baissant le rapport S/C, il est nécessaire d'augmenter la température, par exemple travailler au-delà de 700 °C avec S/C>0,8, ou au-delà de 800 °C avec S/C>0,5. Cela induit une consommation énergétique plus élevée.

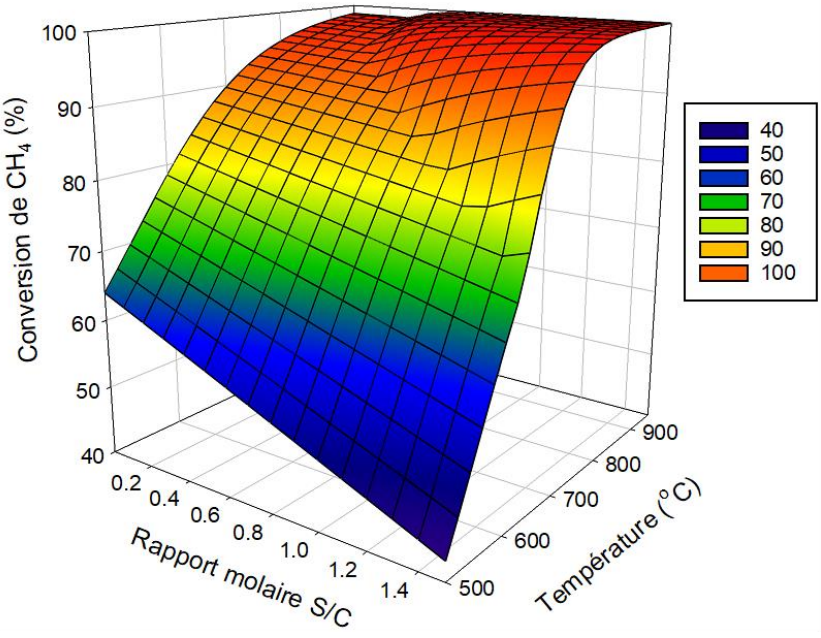


Figure 17 : Conversion de CH_4 en fonction de la température et du rapport molaire de départ de S/C ; mélange de départ ayant le rapport molaire de CH_4/CO_2=0,6/0,4 ; la pression totale étant fixée à 1 bar

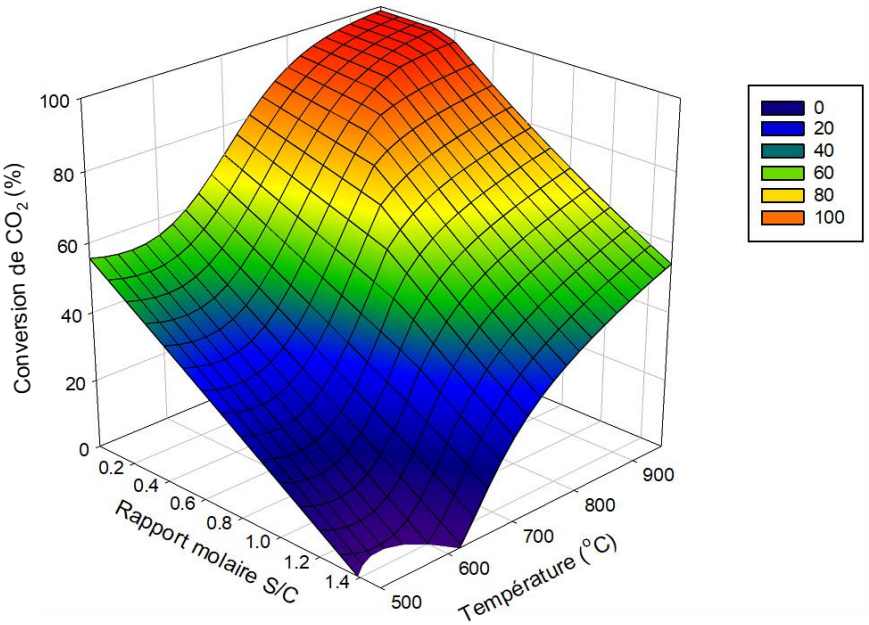


Figure 18 : Conversion de CO_2 en fonction de la température et du rapport molaire de départ de S/C ; mélange de départ ayant le rapport molaire de CH_4/CO_2=0,6/0,4 ; la pression totale étant fixée à 1 bar

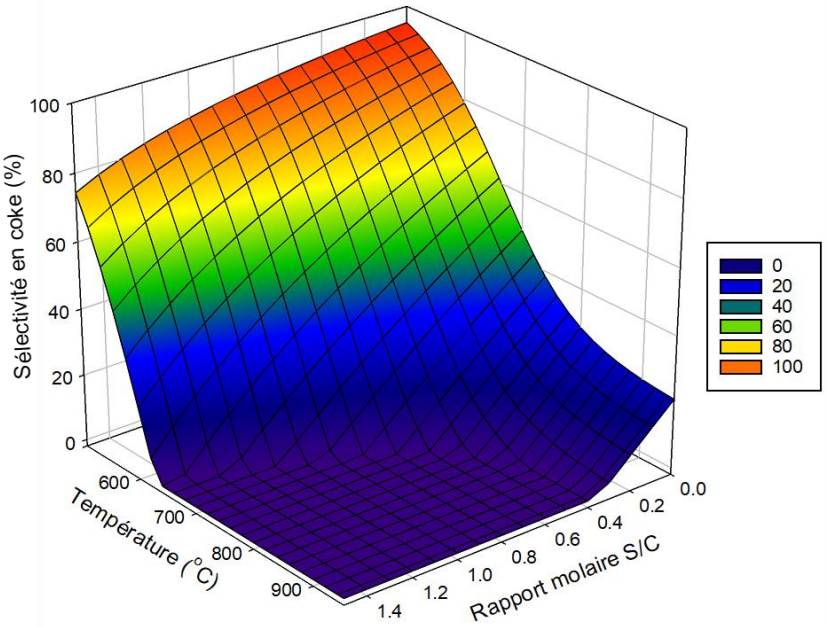


Figure 19 : Sélectivité en carbone solide en fonction de la température et du rapport molaire de départ de S/C ; mélange de départ ayant le rapport molaire de CH_4/CO_2=0,6/0,4 ; la pression totale étant fixée à 1 bar

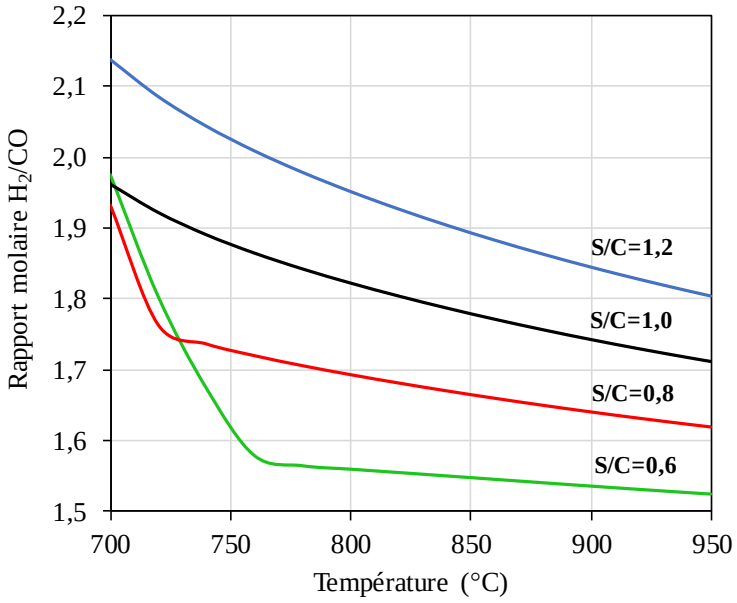


Figure 20 : Rapport molaire H_2/CO en fonction de la température aux différents rapports molaires de départ de S/C ; mélange de départ ayant le rapport molaire de CH_4/CO_2=0,6/0,4 ; la pression totale étant fixée à 1 bar

La Figure 20 montre l'évolution du rapport molaire H_2/CO obtenu en fonction de la température à différents rapports molaire de départ de S/C. Le rapport molaire H_2/CO est favorisé par l'augmentation du rapport S/C en raison de la réaction Water-Gas-Shift. Pour un rapport S/C donné, le rapport molaire H_2/CO diminue par l'augmentation de la température, car la réaction Water-Gas-Shift est exothermique donc non favorisée par l'augmentation de la température. Dans tous les cas, le rapport molaire H_2/CO est plus élevé que l'unité, ce qui est favorable pour des applications en aval du syngas, comme la synthèse Fisher-Tropsch, la synthèse du méthanol ou la production d'hydrogène. L'ajout de la vapeur d'eau pour reformer un biogaz semble avantageux du point de vue du rendement chimique pour la production d'hydrogène. Toutefois, l'ajout de vapeur d'eau augmente la consommation d'énergie. Un bon compromis entre rendement en hydrogène et la consommation énergétique devrait être déterminé, d'où la nécessité de la comparaison des bilans de matière et énergétique des procédés globaux de production.

2.4.3. Tri-reformage du biogaz

Comme mentionné auparavant, la concentration en oxygène dans le gaz d'enfouissement peut atteindre 5% en volume [129]. L'ajout de la vapeur d'eau à un tel biogaz correspond au procédé de tri-reformage où les trois oxydants (oxygène, eau et dioxyde de carbone) participent au reformage. Il s'agit à la fois de l'oxydation partielle, le reformage à sec et le vaporeformage du méthane par respectivement l'oxygène, le dioxyde de carbone et la vapeur d'eau. La Figure 21 montre les débits molaires partiels des composés en sortie du réacteur RGIBBS pour un mélange de départ de 0,60 mol/h de CH_4 et 0,40 mol/h de CO_2 (correspondant à la composition du biogaz chez Trifyl), 0,30 mol/h de vapeur d'eau et 0,06 mol/h d'O_2, dans la gamme de température de 500-950 °C à la pression totale de 1 bar. Ce mélange correspond au rapport molaire de S/C et O/C de 0,5/1 et 0,1/1, respectivement, et la concentration d'oxygène est de 3,75% en volume dans le biogaz de départ. Du point de vue thermodynamique, l'oxygène est totalement consommé dans toute la gamme de température étudiée. L'équilibre thermodynamique de ce mélange ressemble à celui du BRB (Figure 16). Par contre, sous l'effet de l'ajout d'oxygène, le CH_4 est presque totalement converti à la température de 780 °C et le carbone solide n'est plus présent à partir de 740 °C.

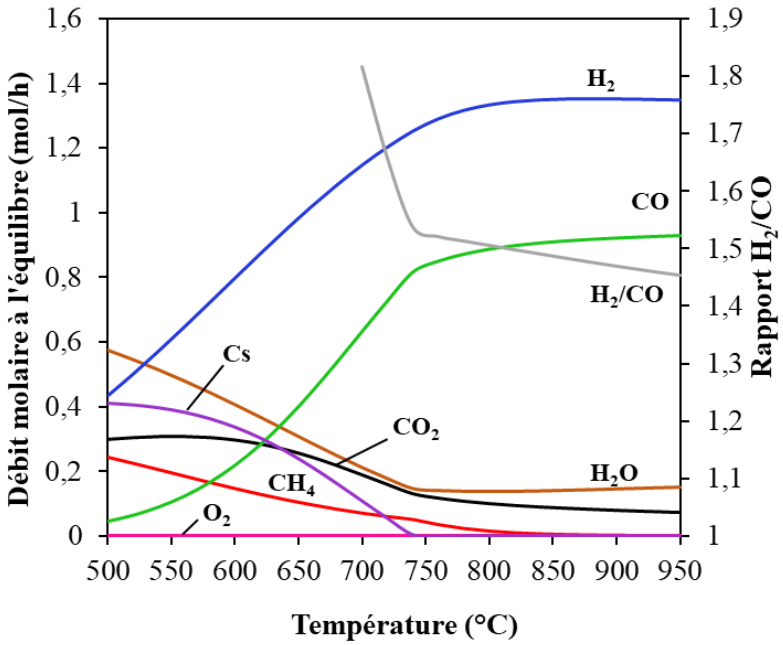


Figure 21 : Débits molaires partiels dans le courant de sortie du réacteur RGIBBS en fonction de la température de Tri-RB avec les rapports molaires de départ de S/C=0,5 ; O/C = 0,1. Débit molaire du CH_4 et du CO_2 au départ sont de 0,6 et 0,4 mol/h, respectivement

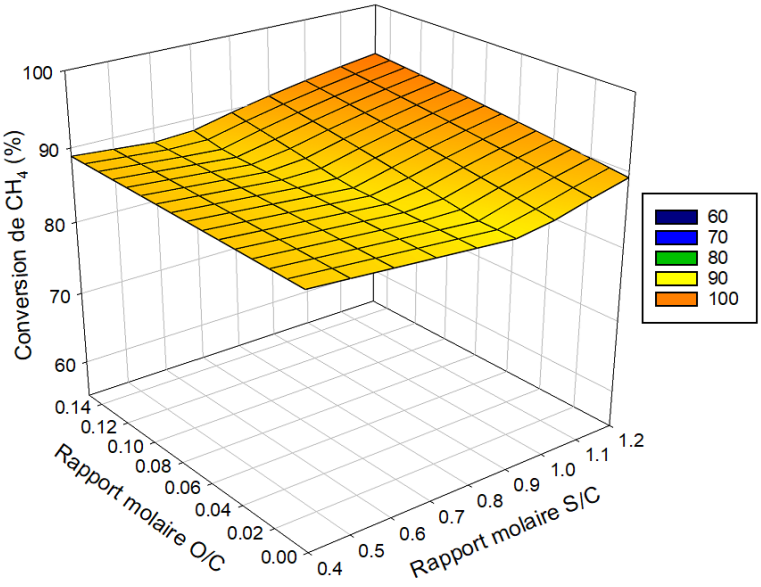


Figure 22 : Conversion du CH_4 en fonction des rapports molaires de départ de O/C et S/C en Tri-RB à 700 °C et 1 bar. Débit molaire du CH_4 et du CO_2 au départ sont de 0,6 et 0,4 mol/h, respectivement.

Les figures Figure 22, Figure 23 et Figure 24 montrent les effets des rapports molaires de départ de O/C et S/C sur la conversion du méthane, du dioxyde de carbone et sur la sélectivité en carbone solide dans le Tri-RB à 700 °C et 1 bar ; le mélange de départ ayant le rapport molaire CH_4/CO_2=0,6/0,4. La conversion du méthane est constante et égale à 90% dans une large gamme de rapports molaire de O/C et S/C (Figure 22). Du point de vue thermodynamique, il est possible d'atteindre des conversions élevées en méthane à 700 °C, température bien plus faible que celle utilisée dans le vaporeformage du gaz naturel à l'échelle industrielle (autour de 900 °C). Toutefois, il n'est pas possible de reformer tout le méthane à cette température aux rapports de départ de S/C et O/C étudiées. En revanche, la conversion de CO_2 est fortement impactée par l'ajout d'oxygène et de vapeur d'eau (Figure 23). Le CO_2 est thermodynamiquement plus stable que l'oxygène et la vapeur d'eau dans ce système. La formation du

carbone solide est fortement réduite en augmentant l'ajout d'oxygène et de vapeur d'eau (Figure 24). A 700 °C avec les rapports O/C = 0,1 et S/C = 0,75, le carbone solide n'est plus formé.

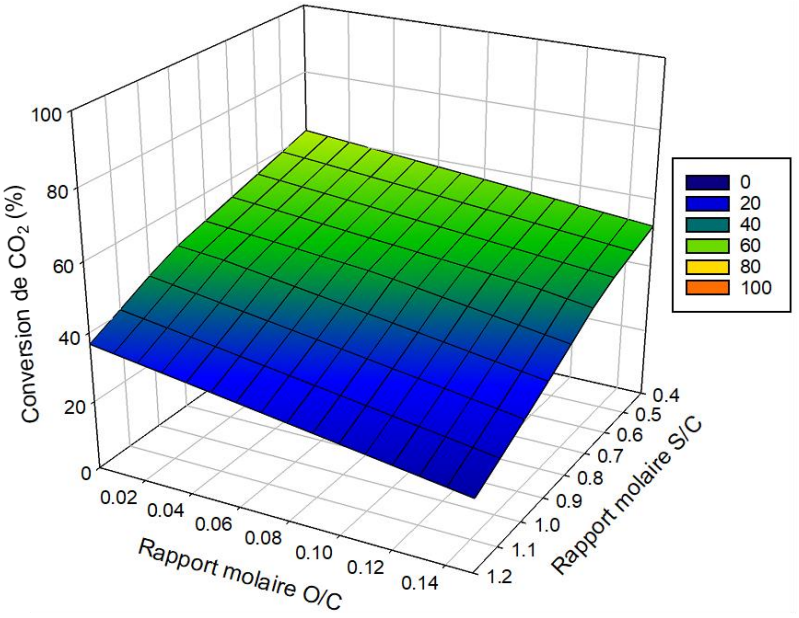


Figure 23 : Conversion du CO_2 en fonction des rapports molaires de départ de O/C et S/C en Tri-RB à 700 °C et 1 bar. Débit molaire du CH_4 et du CO_2 au départ sont de 0,6 et 0,4 mol/h, respectivement.

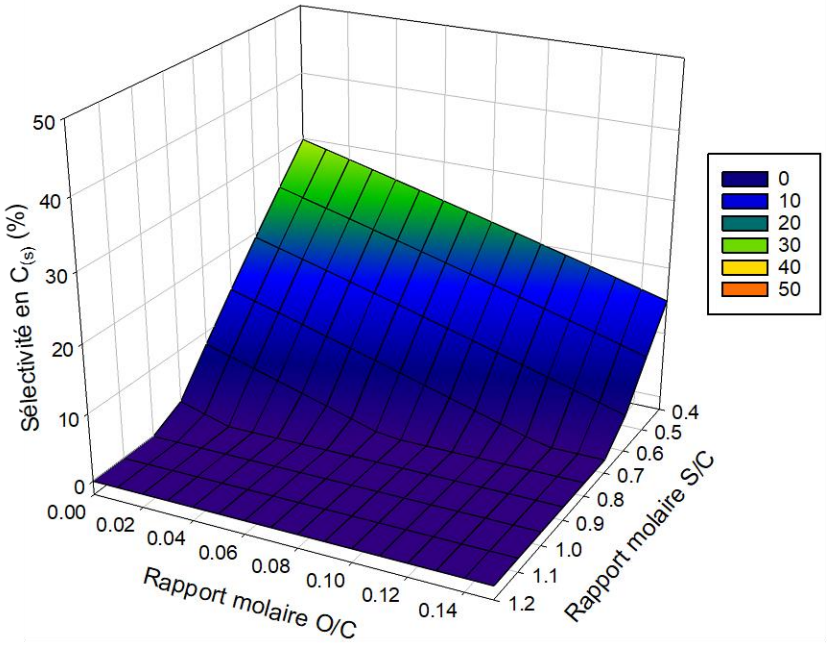


Figure 24 : Sélectivité en carbone solide en fonction des rapports molaires de départ de O/C et S/C en Tri-RB à 700 °C et 1 bar. Débit molaire du CH_4 et du CO_2 au départ sont de 0,6 et 0,4 mol/h, respectivement.

2.4.4. Effet de la pression

L'effet de la pression a été étudié dans les trois procédés de RSB, BRB et Tri-RB. Pour cela, le mélange de départ ayant le rapport molaire de CH_4/CO_2=0,6/0,4 a été considéré. Pour le RSB, rien n'y a été ajouté. Pour le BRB, la vapeur d'eau a été ajoutée pour atteindre le rapport molaire de départ de S/C=0,5. Pour Tri-RB, l'oxygène et la vapeur d'eau ont été ajoutés pour obtenir les rapports molaires

de départ de S/C=0,5 et O/C=0,1. Les équilibres ont été obtenus à 700 °C et 900 °C dans la gamme de pression totale de 1-30 bar.

En général, les effets de la pression totale sont similaires dans les trois procédés de reformage. L'augmentation de la pression conduit à une diminution de la conversion de CH_4 et une augmentation de la sélectivité en carbone (Figure 25, Figure 26), ce qui a été observé précédemment [87]. Le taux de conversion est plus faible à 30 bar (68 à 75%) qu'à 1 bar. La conversion de CH_4 est plus importante à 900 °C qu'à 700 °C.

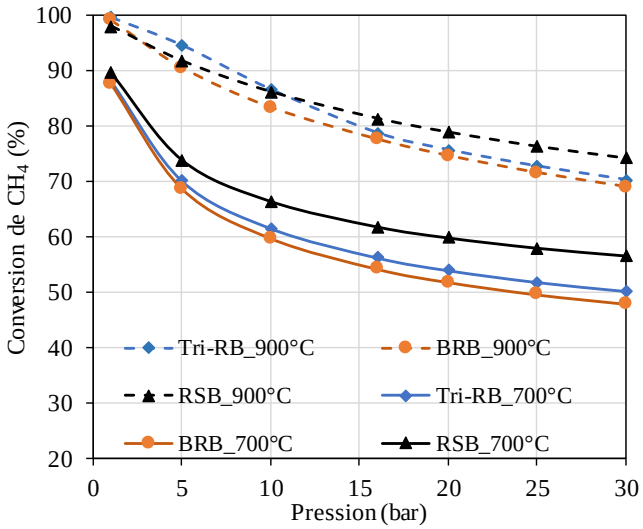


Figure 25 : Effet de la pression totale sur la conversion du CH_4 des procédés de reformage du mélange de 0,6 mol/h de CH_4 et 0,4 mol/h de CO_2 à 700 °C (courbe en continu) et à 900 °C (courbes en pointillé)

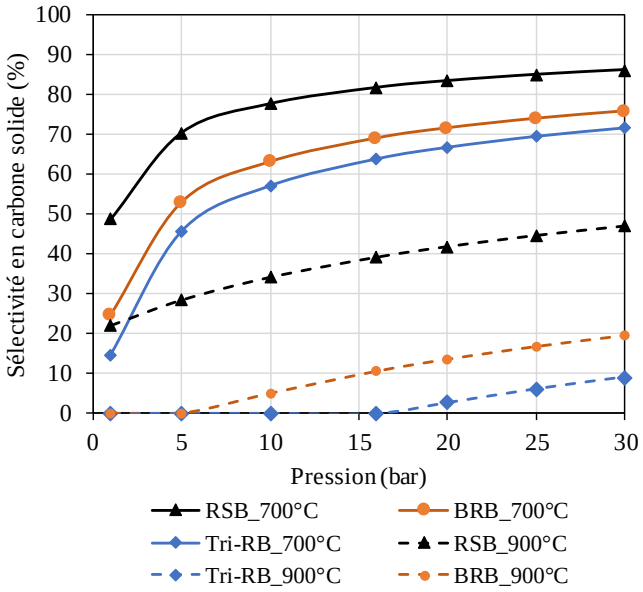


Figure 26 : Sélectivité en carbone solide en fonction de la pression totale des procédés de reformage du mélange de 0,6 mol/h de CH_4 et 0,4 mol/h de CO_2 à 700 °C (courbes en continu) et à 900 °C (courbes en pointillé)

Au niveau de la sélectivité en carbone solide, elle est fortement influencée par l'augmentation de la pression totale comme montré dans la Figure 26. A 700 °C, la sélectivité en carbone solide est déjà élevée à 1 bar comme précédemment observée ; elle augmente encore davantage aux pressions plus élevées et atteint environ 70-87% à 30 bar. A 900 °C, le procédé RSB ne permet pas d'éviter la formation élevée en carbone solide, en raison d'un manque d'oxydant du mélange de départ. Pour les procédés BRB et Tri-RB, il existe des zones où le carbone solide est absent, entre 1 et 5 bar pour le BRB et 1-16

bar pour Tri-RB. Puis, la sélectivité en carbone solide augmente. Rappelons que chez Trifyl, le Tri-RB est réalisé à environ 16 bar et 915 °C avec un rapport S/C environ 4/1. Dans ces conditions, le carbone solide est évitable du point de vue thermodynamique.

2.4.5. Discussions

Le biogaz contient généralement plus de CH_4 que de CO_2. Le procédé RSB d'un tel mélange qui est déficitaire en oxydant n'est pas souhaité en raison de la formation de carbone solide. Il est possible d'ajouter du CO_2 pour augmenter le pourcentage de cet oxydant dans le mélange à réformer. Toutefois, la fourniture de CO_2 à proximité d'un site d'enfouissement de déchets nécessite des unités supplémentaires de capture ou de fourniture de CO_2. Au contraire, l'eau est en général plus accessible que le CO_2. L'ajout de vapeur d'eau au biogaz donne lieu au BRB ou Tri-RB. Ces deux procédés ont des avantages par rapports au RSB. Tout d'abord, le rapport molaire de H_2/CO est en général plus élevé que l'unité ce qui n'est pas le cas du RSB. Pour la production d'hydrogène, c'est un gain important. Ensuite, la formation du carbone solide peut être fortement diminuée, voire évitée à des températures plus faibles en comparaison avec le RSB. Cela est crucial pour éviter la désactivation catalytique à la fois par le frittage thermique et par le dépôt de carbone solide. Toutefois, l'ajout de la vapeur d'eau s'accompagne par une augmentation de la consommation énergétique. Il est donc important de trouver le bon compromis entre l'efficacité du procédé, en termes de conversion de CH_4 et de sélectivité en carbone solide, et la consommation énergétique totale. Cela nécessite l'évaluation du procédé global de la production d'hydrogène via ces différents procédés de reformage. Cela est abordé dans la partie suivante.

2.5. Procédé global de production d'hydrogène à partir d'un biogaz

2.5.1. Description

L'hydrogène peut être produit à partir de biogaz via différentes voies de reformage. Cette partie a pour objectif de comparer le rendement en hydrogène et la consommation énergétique. Comme précisé à la section d*'Introduction* de ce chapitre, différentes configurations ont été considérées pour le procédé global de production d'hydrogène comme rappelées ci-dessous :

- BRB (bi-reformage du biogaz) : réaction de CH_4 avec CO_2 et vapeur d'eau ;
- RSB (reformage à sec du biogaz) : réaction de CH_4 avec CO_2 ;
- RSB0,3C : reformage à sec du biogaz, avec le recyclage de 30% du gaz de purge ;
- Tri-RB (tri-reformage) : réaction de CH_4 avec CO_2, H_2O et O_2 ;
- Tri-RB0,3C : tri-reformage avec le recyclage de 30% du gaz de purge.

La Figure 27 présente le schéma global du procédé de production d'hydrogène par le BRB. Ce schéma représente les étapes principales du procédé de production d'hydrogène développé par les industriels partenaires du projet VABHYOGAZ3, avec notamment un pilote de capacité de 10 kg d'hydrogène liquide par jour implanté sur le site industriel de Trifyl à Graulhet (Tarn, France). Ce procédé comprend quatre blocs principaux qui sont :

- Le reformage du biogaz en syngas (CO, H_2),
- Le water-gas-shift (WGS) qui transforme le monoxyde de carbone et la vapeur d'eau en hydrogène et en dioxyde de carbone,
- La séparation de l'hydrogène par l'adsorption modulée PSA (Pressure Swing Adsorption),

• La combustion du gaz de purge récupéré après la séparation PSA pour fournir de la chaleur au procédé global. Pour réaliser cette combustion, le gaz de purge est mélangé avec de l'air et ce mélange est préchauffé à 250 °C avant d'entrer dans l'unité de combustion. Cela permet d'atteindre des températures de combustion élevées (1327-1742 °C) et donc d'augmenter l'efficacité de la combustion. Le gaz de purge peut être aussi recyclé en alimentant à nouveau le réacteur de reformage.

Afin de diminuer la consommation d'énergie, des échangeurs de chaleurs ont été utilisées pour transférer de la chaleur des fluides chauds aux fluides froids. Par ailleurs, les consommations principales de chaleur concernent le préchauffage du biogaz, le préchauffage de l'eau, l'évaporation de l'eau et le reformage qui sont tous endothermiques. Cette chaleur est fournie par l'unité de combustion du gaz de purge venant de l'unité PSA et du biogaz d'appoint (en cas de besoin). Dans cette simulation, les échangeurs de chaleur sont modélisés par des simples HEATERs afin d'avoir une liberté totale dans les calculs de l'efficacité thermique des procédés.

Le schéma présenté dans la Figure 27 peut être facilement adapté pour obtenir d'autres procédés de reformage qui sont considérés dans cette étude :

- Le reformage à sec du biogaz (RSB) en supprimant les débits d'oxygène et de vapeur d'eau, et en ajoutant un débit d'eau (EAU) pour produire la vapeur d'eau (STEAM2) pour WGS comme montré dans la Figure 28. Dans ce cas, le débit du recyclage du gaz de purge est égal à zéro.

- Tri-reformage du biogaz (Tri-RB) en utilisant simultanément les deux débits d'oxygène et de vapeur d'eau avant l'étape de reformage et un débit de vapeur d'eau pour le WGS comme montré dans la Figure 29. Dans ce cas, le débit du recyclage du gaz de purge est aussi égal à zéro.

- Pour les deux procédés RSB0,3C et Tri-RB0,3C, comme montré dans la Figure 30 et la Figure 31, il y a un débit de 30% du gaz de purge (GAZ-P-R) qui est renvoyé au reformeur.

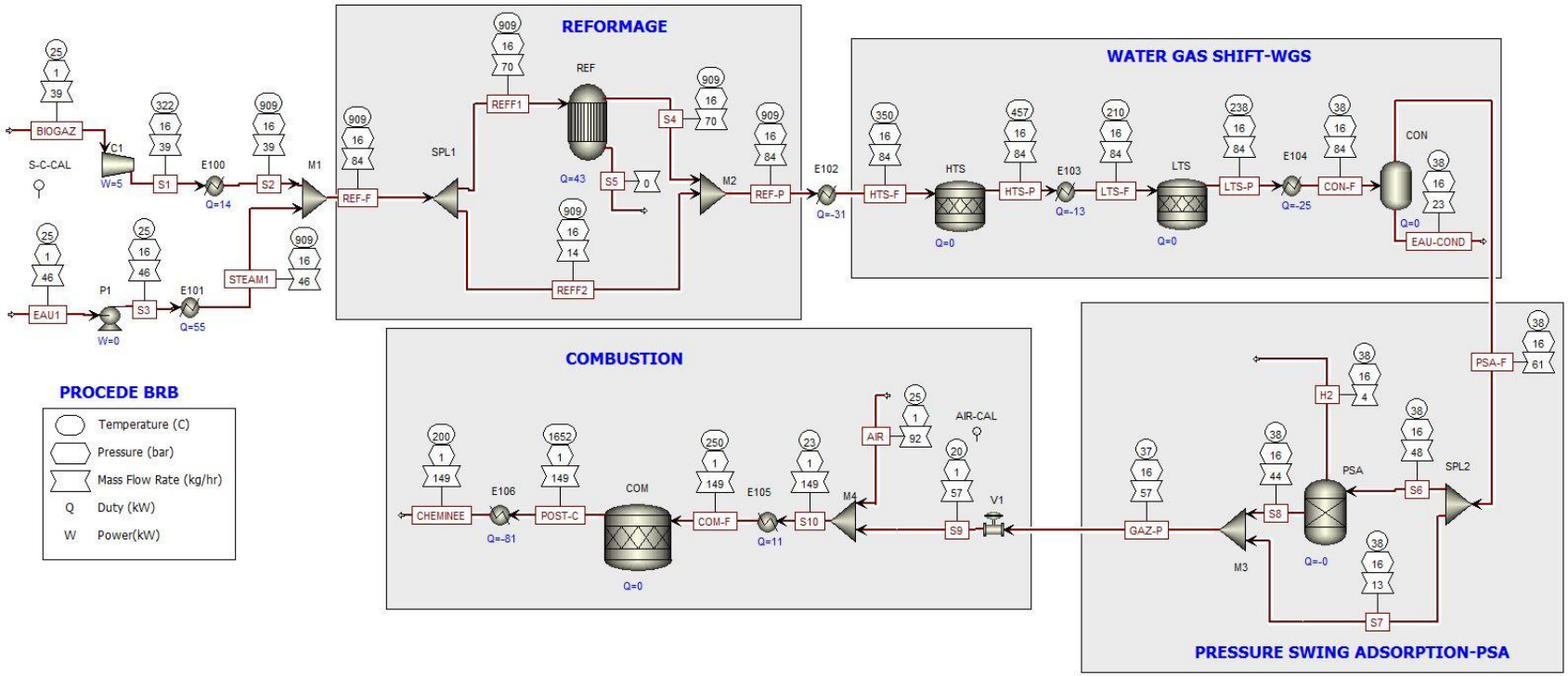


*Figure 27 : Schéma du procédé de production d'hydrogène à partir du biogaz par le bi-reformage (**BRB**)*

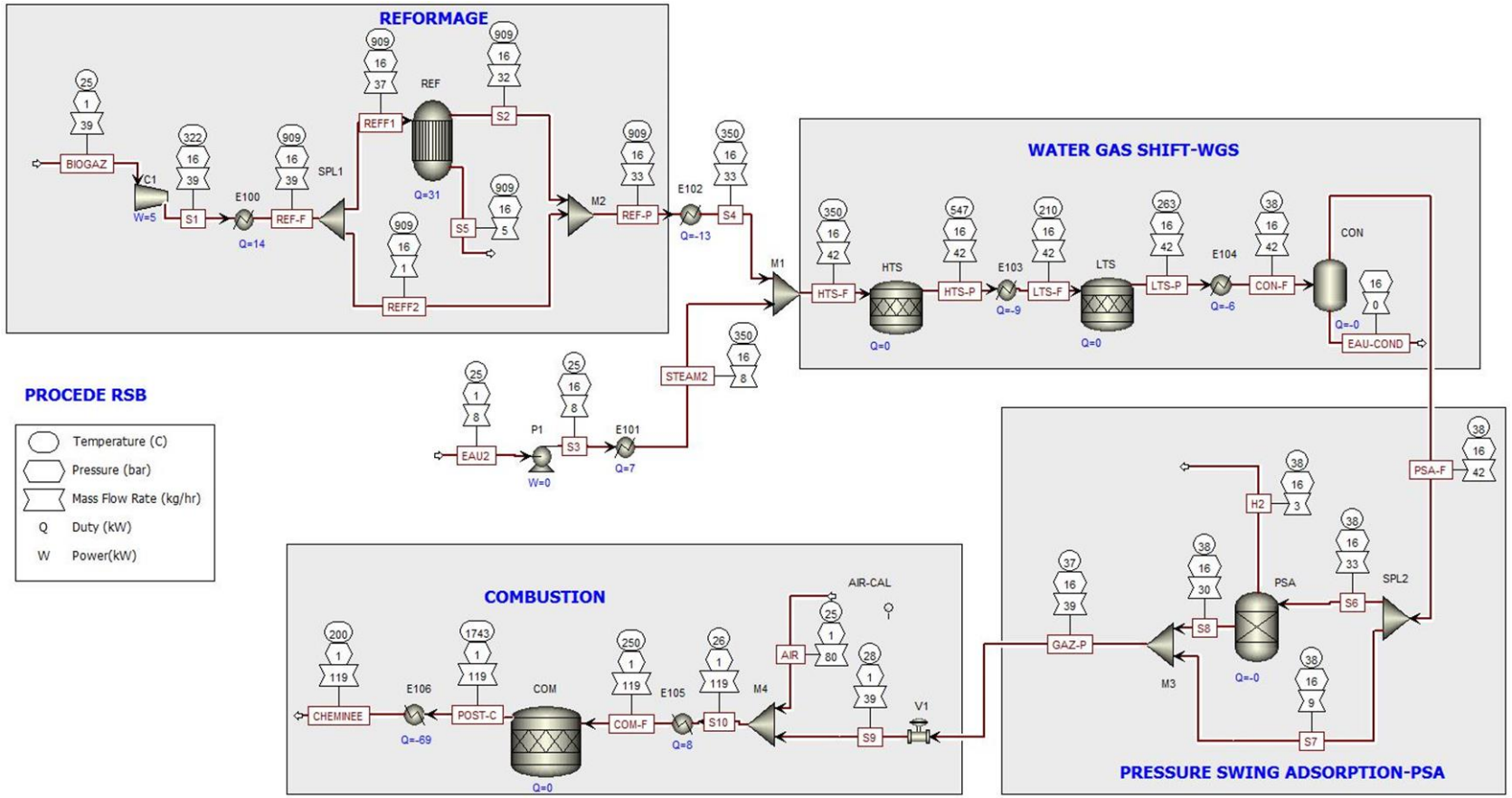


Figure 28 : Schéma du procédé de production d'hydrogène à partir du biogaz par le reformage à sec ***(RSB)***

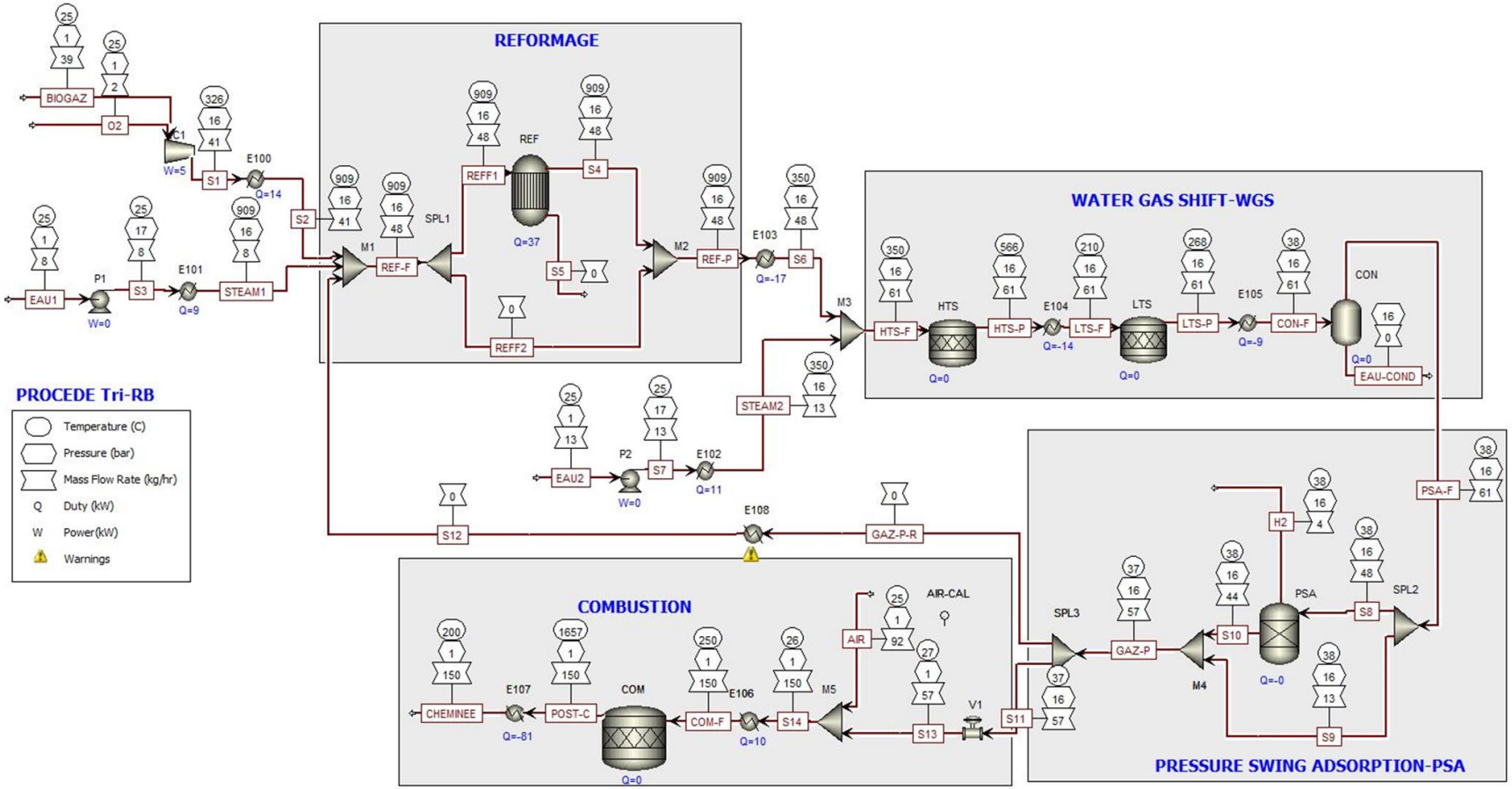


Figure 29 : Schéma du procédé de production d'hydrogène à partir du biogaz par le tri-reformage ***(Tri-RB)***

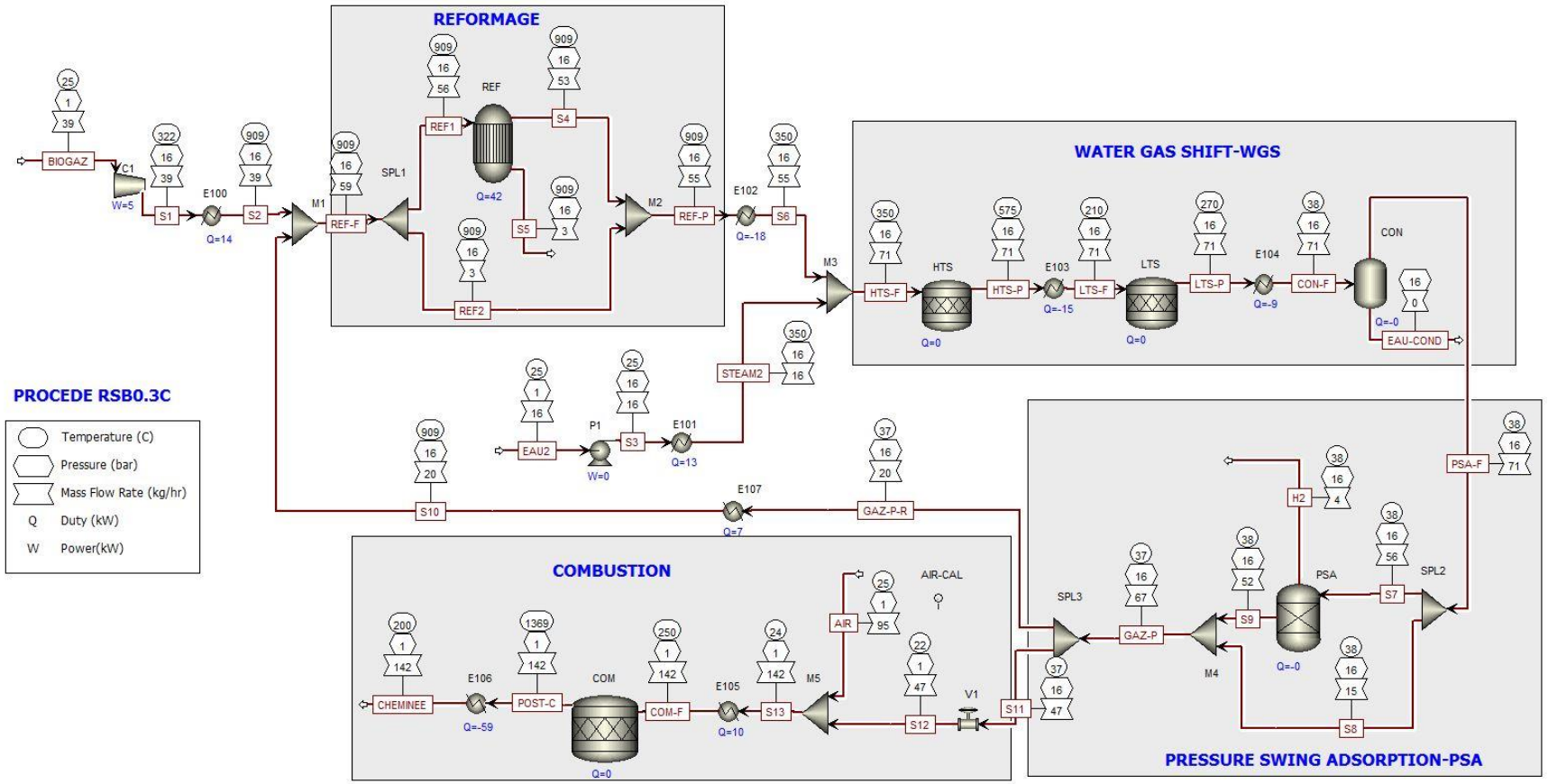


Figure 30 : Schéma du procédé de production d'hydrogène par le reformage à sec avec un recyclage du gaz de purge ***(RSB0,3C)***

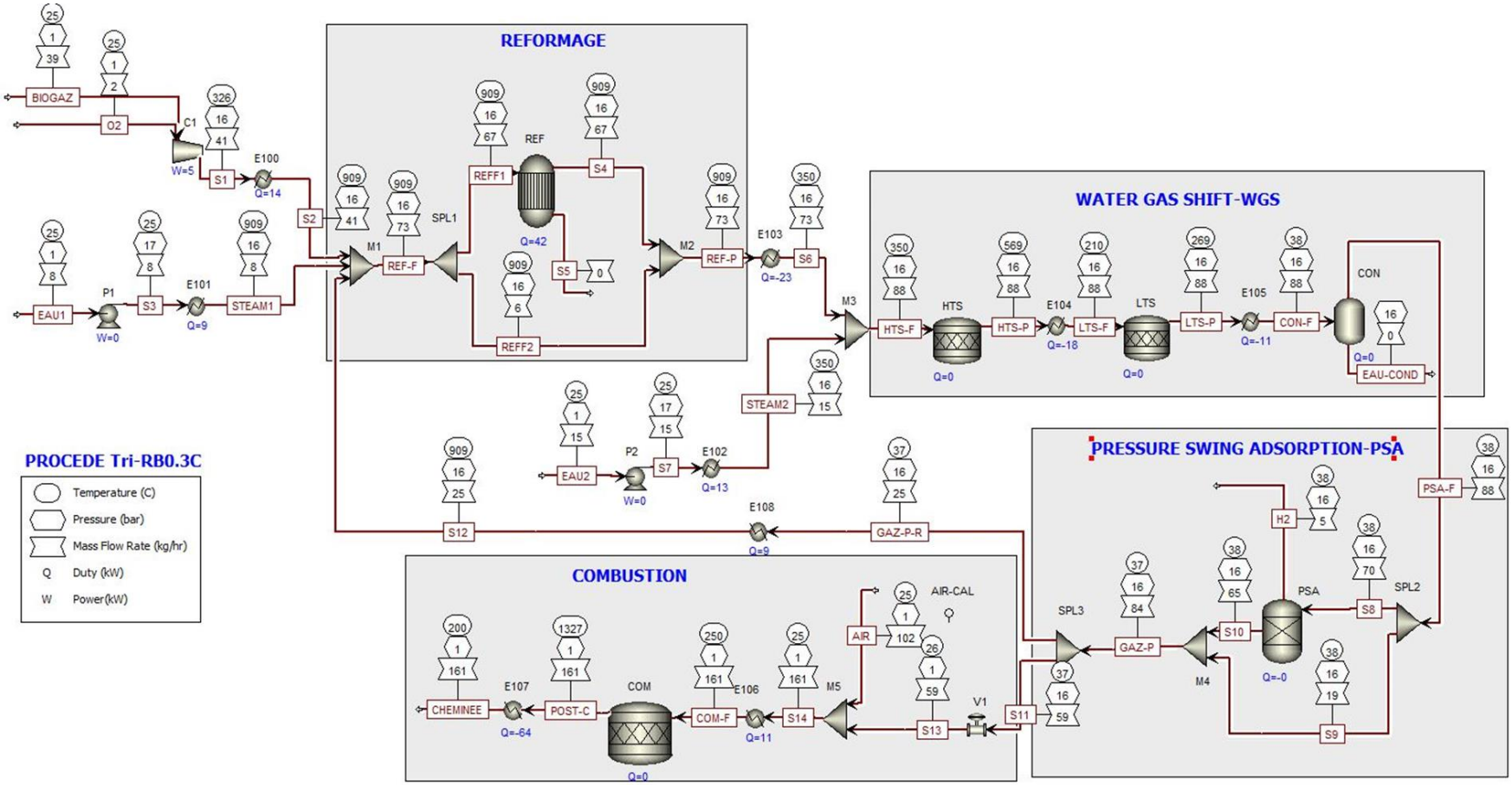


*Figure 31 : Schéma du procédé de la production d'hydrogène par le tri-reformage avec un recyclage du gaz de purge (**Tri-RB0,3C**)*

2.5.1.1. Bloc de reformage

Le biogaz est majoritairement composé de CH_4 et de CO_2 mais également des polluants tels que H_2S qui ont des effets néfastes sur la durée de vie des catalyseurs de reformage. Le biogaz devrait être purifié avant l'étape de reformage. Afin de simplifier les calculs de cette simulation Aspen Plus, l'étape de purification a été ignorée et le biogaz utilisé est considéré comme un mélange de gaz pur. Comme observé précédemment, le reformage du méthane est favorisé à hautes températures (> 700 °C) et à faibles pressions (pression atmosphérique) en présence d'un catalyseur. A l'échelle industrielle, malgré l'effet défavorable de la pression, le reformage est réalisé à haute pression (15-42 bars) afin de diminuer la consommation totale d'énergie du procédé [130] [131]. Dans cette étude de simulation, les procédés de production d'hydrogène ont été effectués à 909 °C et à la pression totale de 16 bars, avec un biogaz qui contient **59,97 % de CH_4, 40,06% de CO_2, 0,20% de N_2 et 0,04% d'O_2 (% molaire).** Ce sont des conditions opératoires utilisées par notre partenaire industriel (Trifyl) du projet VABHYOGAZ3.

Le bloc de reformage représente le procédé de reformage dans un réacteur modélisé par le module RGIBBS (REF). La conversion du méthane pour tous les procédés est imposée à 80% par un diviseur de courant SPL1. Ce dernier est placé avant le reformeur où une quantité de charge de reformage est séparée de sorte qu'une conversion de méthane pour le bloc de reformage soit égale à 80%. Cela a été fait en utilisant un module **Design spec** sous Aspen Plus.

La charge du réacteur de reformage est le courant REF-F. Il contient un ou plusieurs constituants tels que les constituants de biogaz, de vapeur d'eau (issue du courant EAU1), d'oxygène ou bien le courant du gaz de purge recyclé (GAZ-P-R) (Tableau 14). L'eau (EAU 1) et le biogaz ou le mélange de biogaz et d'oxygène sont comprimés jusqu'à 16 bars à l'aide respectivement de la pompe P1 et du compresseur C1. La vapeur d'eau (STEAM 1, cas de BRB) est obtenue par évaporation de l'eau (EAU1) à la pression de 16 bars. Les courants de charge du reformage sont chauffés jusqu'à la température de 909 °C avant d'être mélangés et introduits dans le réacteur de reformage (REF). Dans notre étude, ces courants sont chauffés individuellement jusqu'à la température choisie afin de faciliter l'analyse thermique.

Pour le procédé de BRB, le rapport molaire de vapeur d'eau sur méthane de départ (S/C) a été fixé à 3 valeur utilisée chez Trifyl. Ce procédé est considéré comme la référence pour la comparaison avec les autres procédés de production d'hydrogène.

Pour le Tri-RB, les rapports molaires de départ de S/C=0,5 et O/C=0,08 ont été choisis, sur la base des résultats obtenus dans la section 2.5.4.2.

Tableau 14 : Constitution de la charge des différents procédés de reformage étudiés

	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
Biogaz	☒	☒	☒	☒	☒
STEAM 2 (vapeur d'eau à WGS)		☒	☒	☒	☒
O_2			☒		☒
GAZ-P-R				☒	☒

Le produit en sortie du bloc de reformage est le syngas. Le courant correspondant est appelé REF-P. Il contient principalement du H_2, CO, CH_4, CO_2, et de la vapeur d'eau. Il n'y a plus d'oxygène dans le syngas car l'O_2 est plus réactif par rapport à CO_2 et H_2O. Le syngas est ensuite refroidi à 350 °C avant d'entrer dans le bloc Water-Gas-Shift (WGS).

2.5.1.2. Bloc de Water-Gas-Shift (WGS)

Après le reformage, le syngas (mélange riche en CO et H_2) alimente le water-gas-shift (WGS) dans lequel il est converti par de la vapeur d'eau en un mélange de gaz riche en H_2 et CO_2 (eq. 4). Cette réaction est exothermique et sa constante d'équilibre diminue avec l'augmentation de la température [132]. Le procédé de WGS est généralement effectué par deux étapes notées par HTS (WGS à haute température) et LTS (WGS à basse température). Industriellement, un catalyseur à base d'oxyde de fer et d'oxyde de chrome est utilisé pour l'étape HTS (de 310 à 450 °C). Dans ce cas, une composition de syngas avec une concentration résiduelle de CO de 2 à 4% est produit [17]. Pour convertir ce CO résiduel, le mélange en sortie du HTS est introduit dans le réacteur LTS qui travaille à des températures plus basses (environ 200 °C). Cette température est thermodynamiquement favorable pour cette réaction exothermique. Industriellement, un catalyseur de cuivre est utilisé dans le réacteur LTS. La concentration de CO résiduel en sortie de LTS atteint 0,1 à 0,3% [18]. Dans cette étude, deux réacteurs RSTOIC ont été utilisés pour simuler HTS et LTS. L'équation de réaction WGS a été spécifiée avec une conversion de CO imposée à 75% pour chaque réacteur. La concentration de CO à la sortie de LTS atteint moins de 2 % pour tous les procédés de production d'hydrogène globaux.

La température d'entrée du HTS est de 350 °C. En raison de l'exothermicité de cette réaction, le produit issu du HTS a une température entre 457 et 595 °C en fonction du procédé. Ce produit est ensuite refroidi jusqu'à 210 °C avant d'être introduit au réacteur LTS. Le produit en sortie du réacteur LTS contient moins de 2% en CO. Tous les deux réacteurs de HTS et LTS ont été maintenus à 15,75 et 15,70 bar respectivement. Le produit issu du réacteur LTS est ensuite refroidi jusqu'à 38 °C et la vapeur d'eau est condensée et séparée du mélange de gaz permanents avec un modèle FLASH adiabatique isobare. Ce dernier est ensuite introduit dans la zone PSA (Pressure Swing Adsorption).

2.5.1.3. Bloc de purification PSA (Pressure Swing Adsorption)

Après la séparation de l'eau, le mélange de gaz permanents qui est riche en hydrogène est introduit dans l'unité PSA afin de séparer l'hydrogène. Ce procédé est basé sur l'adsorption sélective des impuretés (principalement CO, CO_2 et CH_4) à l'aide d'un tamis moléculaire qui fonctionne à 8-28 bar et 21-38 °C. La pureté d'H_2 peut atteindre 99,99% avec un rendement de PSA de 70 à 90% [19] [133]. Le procédé de PSA ne nécessite pas d'appoint significatif de chaleur [126]. Donc, dans notre étude, un séparateur des composants (component splitter) a été utilisé pour simuler le PSA à 38 °C et 15,65 bars. La pureté en hydrogène est de 99,99% et le rendement de séparation est imposé à 79% [19]. Le gaz de purge en sortie de l'unité PSA contient encore de CH_4, CO_2, CO, et H_2 résiduel, et vapeur d'eau.

Après l'unité PSA, le gaz de purge peut être valorisé, soit dans une unité de combustion pour produire de la chaleur pour d'autres unités, soit pour l'alimentation du réacteur de reformage afin d'augmenter la production d'hydrogène. Pour le procédé BRB avec un rapport S/C élevé, la consommation énergétique est élevée. Il est possible de brûler totalement le gaz de purge et d'utiliser toute la chaleur produite pour chauffer l'eau en entrée. Pour les deux procédés RSB et Tri-RB, la consommation énergétique est moins importante que BRB. Nous avons proposé de brûler 70% du gaz de purge et de retourner le reste au réacteur de reformage. Les procédés RSB0,3C et Tri-RB0,3C correspondent aux RSB et Tri-RB, avec un recyclage de 30% du gaz de purge dans le réacteur de reformage, respectivement.

2.5.1.4. Bloc de combustion

Cette zone de la combustion peut être alimentée par un combustible, par exemple le gaz naturel ou le gaz de purge après l'unité de PSA. Ce courant de combustible a été mélangé avec un excès d'air

(125% de la stœchiométrie). Ensuite, ils sont chauffés avant d'entrer dans le four où ils sont brûlés pour fournir de la chaleur aux réactions de reformage ou pour préchauffer le biogaz ou la vapeur d'eau. La combustion est totale et les fumées sont refroidies avant d'être rejetées à l'air à 200 °C [134]. Cela conduit à une perte d'énergie du procédé global. En baissant cette température, l'efficacité thermique augmente mais cette température ne devrait pas être inférieure au point de rosée acide (de 110 °C à 170 °C en fonction de la teneur en sulfure dans les gaz) pour éviter la condensation qui cause des corrosions aux surfaces métalliques des échangeurs de chaleur [135].

Les capacités de récupération de chaleur et les rendements thermiques de chaque procédé sont calculés par la méthode d'analyse de pincement (Pinch analyse). Les résultats sont exprimés dans les tableaux de synthèse de bilan matière et de bilan d'énergie dans la section de résultat.

2.5.2. Méthode du pincement

La méthode du pincement permet de déterminer la consommation énergétique minimale qu'un procédé industriel nécessite pour fonctionner [136] [137]. En fait, une usine chimique comprend généralement plusieurs unités qui sont opérationnelles à différents niveaux de température. Il est judicieux d'optimiser la consommation énergétique de ces unités en récupérant de la chaleur des courants chauds qui sont à refroidir pour transférer à des courants froids qui sont à chauffer. La méthode du pincement permet l'identification et la quantification des gisements d'énergie thermique potentiellement récupérables dans les procédés de transformation mais aussi l'identification des technologies à appliquer pour mener à bien cette récupération et ainsi favoriser leur intégration aux systèmes énergétiques industriels [138].

Pour réaliser une analyse du pincement, plusieurs étapes doivent être respectées [136]:

- La collecte des données.
- La construction des courbes composées.
- La définition du pincement.
- Le choix d'un écart minimum de température entre les courbes
- La constitution d'un réseau d'échangeurs thermiques

La Figure 32 illustre les courbes composées qui ont été obtenues à partir des données récupérées des différentes unités d'un procédé complexe. Ces données comprennent la température, la pression, le débit massique, et la capacité calorifique des espèces de chaque unité. Sur cette figure, la courbe bleue correspond à la courbe composite des flux froids qui doivent être chauffés et la courbe rouge correspond à la courbe composite des flux chauds qui doivent être refroidis. Autrement dit, les courbes composites représentent le profil des sources de chaleur disponibles et des besoins thermiques du procédé et permettent d'établir les valeurs cibles de consommation minimale en énergie [31]. Le point de pincement ou encore ΔT_{min}, est l'endroit où l'écart est minimal entre les deux courbes de composite. Ceci est réalisé en superposant les courbes composites chaudes et froides, en les séparant par la différence de température minimale. La puissance de l'utilité chaude (P_{Uc}) est la différence des abscisses finales des courbes alors que la puissance de l'utilité froide (P_{Uf}) est la différence des abscisses initiales des courbes. La puissance thermique pouvant être récupérée ($P_{récupérée}$) est représenté dans la Figure 32.

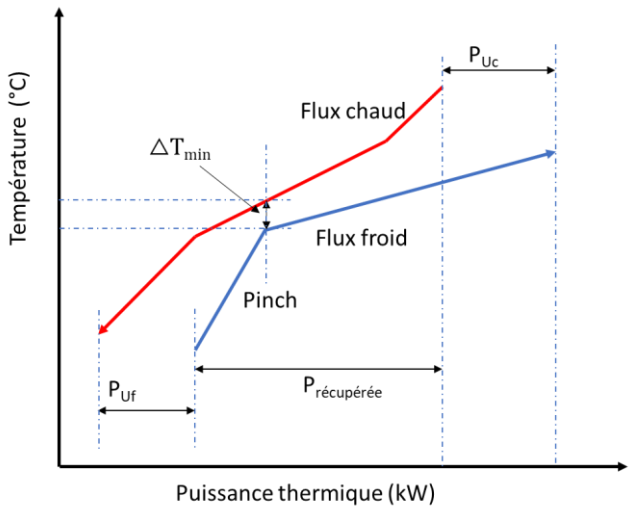


Figure 32 : Illustration des courbes composites des flux chaud et froid d'une analyse Pinch

Le point de pincement (Pinch point) ou ΔT_{min} sépare le graphique en deux parties, la première située au-dessus du point de pincement qui a besoin d'un apport de chaleur, et la deuxième située en-dessous du point de pincement et qui a besoin de refroidissement.

Il y a trois règles à respecter pour atteindre les objectifs énergétiques minimaux d'un processus [139]:

- ne pas réaliser d'échange de chaleur qui croise le pincement ;
- ne pas utiliser d'utilité chaude au-dessous du pincement ;
- ne pas utiliser d'utilité froide au-dessus du pincement.

Le respect de ces règles permet la conception d'un réseau d'échangeurs de chaleur et le choix des utilités pour une efficacité énergétique du procédé approchant l'énergie minimale requise [138].

Par l'analyse du pincement, les objectifs de minimiser la consommation d'énergie ne peuvent être définis que sur la base des informations relatives au bilan d'énergie, avant de créer un réseau d'échangeurs de chaleur [126]. Pour une unité qui produit de l'hydrogène via le reformage, ΔT_{min} est entre 0 et 30 °C [140]. Dans notre étude, une valeur de ΔT_{min} égale à 20 °C a été choisie pour les calculs de consommation d'énergie totale de chaque procédé.

En général, ces courbes peuvent être facilement générées manuellement ou à l'aide d'un logiciel commercial tel que Aspen Plus, en prenant en compte le débit, la composition, la température et la pression de tous les flux.

2.5.3. Hypothèses

Il est rappelé ici que l'objectif de l'étude Aspen Plus est de comparer la production d'hydrogène à partir du biogaz via différentes voies de reformage. Pour cette comparaison, différentes hypothèses ont été proposées :

- Tous les procédés globaux traitent le même débit de départ du biogaz de 38,5 kg/h avec la composition de biogaz comme indiquée à la description du bloc reformage ci-dessus, pour alimenter le reformage.

- Tous les procédés globaux travaillent à une pression globale de 16 bar (la pression de la charge d'entrée du réacteur de reformage). Il y a une perte de charge de 10 à 15 mbar dans chaque réacteur.

Pour simplifier, le terme « procédé de reformage à 909 °C et 16 bar » est utilisé, sans tenir compte des pertes de charge.

• Le taux de conversion du méthane de l'étape de reformage est imposé à la même valeur (80%). Cette valeur est possible pour les trois procédés de reformage dans les conditions choisies.

• Le taux de conversion du CO est également imposé à la même valeur lors de l'étape de WGS (75% pour chaque réacteur HTS et LTS).

• Le rendement de l'étape de séparation PSA est également fixé (à 79%).

• Pour tous les procédés globaux de production d'hydrogène étudiés, les conditions de température et de pression de chaque étape sont les mêmes : 909 °C au reformage, 350 et 210 °C aux HTS et LTS, et 38 °C au PSA.

Afin de faciliter la comparaison de l'efficacité des procédés de production d'hydrogène globaux, les termes suivants ont été définis :

- La consommation d'énergie totale ou la puissance requise en chauffage et en électricité pour les pompes et compresseur est notée E_{totale} (kW). Cette valeur a été calculée à partir de la somme de toutes les chaleurs requises et puissances électriques requises.

- Les puissances thermiques calculées à partir du pouvoir calorifique inférieur (PCI) d'hydrogène produit et du biogaz sont respectivement notées P_{PCI_H2} et P_{PCI_biogaz}.

- La production d'hydrogène est notée Q_{H2} (kg/h).

- La puissance d'appoint pour les procédés où il y a besoin d'énergie supplémentaire est la puissance d'utilité chaude P_{Uc}

- La consommation d'énergie totale pour produire un kg/h d'hydrogène (E_{H2}) a été calculée par l'équation eq.25.

$$E_{H2} = \frac{E_{totale}}{Q_{H2}} \ (\frac{kW.h}{kg}) \qquad eq.25$$

- Le rendement énergétique *(η)* des procédés globaux de production d'hydrogène a été calculé sur la base du pouvoir calorifique inférieur (PCI) des réactifs et de l'hydrogène, selon l'équation eq.26. Il est à noter que ce rendement énergétique est théorique lorsque la récupération énergétique est maximale avec un ΔT_{min} donné.

$$\eta = \frac{P_{PCI_H2}}{P_{PCI_biogaz} + P_{Uc}} \times 100 \qquad eq.26$$

2.5.4. Résultats des simulations

2.5.4.1. Quantité de vapeur d'eau complémentaire pour les procédés RSB et Tri-RB

Dans le procédé de production d'hydrogène par RSB ou Tri-RB traitant un débit du biogaz de 38,5 kg/h, il est nécessaire d'ajouter une quantité de vapeur d'eau (STEAM 2) pour l'étape WGS. La composition du syngas issu du réacteur de reformage est connue car la conversion de méthane dans le réacteur de reformage est imposée à 80% grâce au diviseur de courant. Par conséquent, une relation entre la conversion de CO de HTS et LTS en fonction de la quantité d'eau (STEAM 2) peut être établie. Elle est montrée dans la Figure 33 pour le procédé RSB. Il faut donc ajouter un débit minimal de 8,4 kg/h d'eau (STEAM 2) afin d'obtenir une conversion de CO imposée de 75%. Ce résultat est obtenu par la simulation de la conversion de CO en fonction de la quantité de vapeur d'eau dans le courant STEAM

2 lorsque les conversions de CO aux HTS et LTS sont fixés à 75%. Le même calcul a été fait pour le Tri-RB et Tri-RB0,3C. Le débit d'eau minimal obtenu est de 13 et 15 kg/h (STEAM 2) pour Tri-RB et Tri-RB0,3C, respectivement.

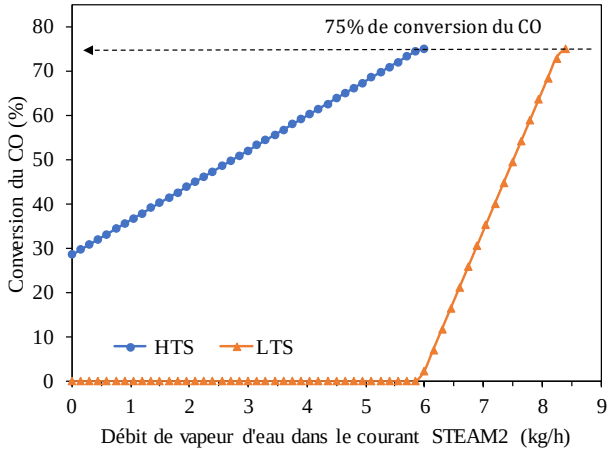


Figure 33 : Conversion de CO des réacteurs HTS (15,75 bar) et LTS (15,7 bar) en fonction du débit d'eau STEAM 2 pour le procédé de RSB à 909 °C

2.5.4.2. Rapport molaire S/C et O/C pour Tri-RB

Pour le procédé global Tri-RB à 909 °C et à 16 bar, la production d'hydrogène (Q_{H2}) et la consommation d'énergie totale pour produire un kg/h d'hydrogène (E_{H2}) ont été calculées à différents rapports molaires de départ de S/C et O/C, en fixant les autres paramètres. La Figure 34 montre la relation entre E_{H2} (A) et Q_{H2} (B) avec les rapports molaires de départ de O/C et S/C. Quand le rapport O/C augmente, E_{H2} diminue et Q_{H2} diminue aux rapports S/C de 0,7 à 0,9 mais Q_{H2} augmente aux rapports S/C de 0,4 et 0,5. Au rapport O/C=0,08, Q_{H2} est similaire aux rapports S/C=0,5 ; 0,7 et 0,9 alors que E_{H2} est minimale au rapport S/C=0,4 et 0,5. Pour cette raison, les rapports de O/C=0,08 et S/C=0,5 ont été retenus pour les configurations Tri-RB et Tri-RB0,3C. Ces conditions apparaissent comme un bon compromis pour une bonne production d'hydrogène et une faible consommation énergétique. Rappelons que le débit minimal de vapeur d'eau (STEAM 2) a été calculé à 13 et 15kg/h pour Tri-RB et Tri-RB0,3C, respectivement, pour atteindre les 75% de conversion de CO dans l'étape de WGS.

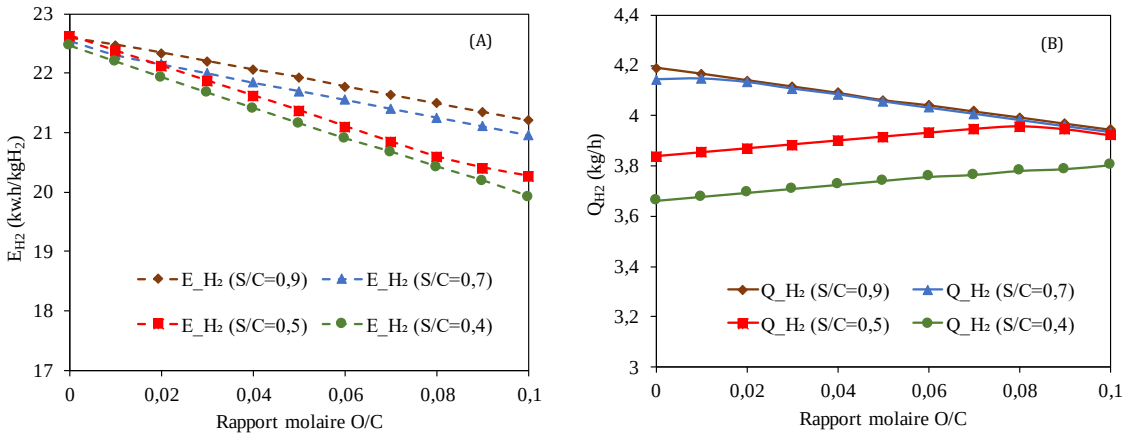


Figure 34 : Relation entre (A) - la consommation d'énergie pour produire 1 kg/h d'H_2 (E_{H2}) et (B) - la production d'hydrogène (Q_{H2}) en fonction des rapports molaires de départ de O/C et S/C à 909 °C et 16 bar en Tri-RB

2.5.4.3. Taux de recycle du gaz de purge en Tri-RB

Pour le procédé global Tri-RB à 909°C et à 16 bar, une étude de la sensibilité du taux de recycle du gaz de purge au reformage a été étudiée. Le taux de recycle a été varié de zéro à 50%. Pour chaque taux de recyclage, la quantité d'eau (EAU2) de l'étape WGS a été modifiée afin d'assurer que la conversion de CO dans cette étape est égale à 75% et la vapeur d'eau en excès après l'étape LTS est moins de 1% (fraction molaire). L'effet du taux de recycle du gaz de purge à la production d'H_2, la consommation d'énergie totale et au rendement thermique du procédé global est présenté dans la Figure 35. Plus le taux de recyclage est grand, plus la production d'H_2 est élevée. Cependant, la consommation d'énergie totale requise augmente significative avec l'augmentation du taux de recycle du gaz de purge tandis que le rendement thermique est presque inchangé à partir de 20% du taux de recycle. Concernant de la production d'H_2, les taux de recyclage de plus de 20% conduisent à une production d'H2 plus élevée en comparaison à celle du procédé de référence BRB. Les taux de recycle de 10% et 50% ne nous intéressent pas car le taux de 10% montre une production d'H_2 moins importante que celle du BRB, alors que le taux de 50% montre une consommation d'énergie totale élevée (Tableau 15). Quand le taux de recyclage passe de 20 à 30 ou 40%, la production d'H_2 augmente respectivement de 4,8% ou 9,9%, alors que l'énergie totale pour produire un kg d'H_2 augmente de 1,2%, ou 3,7%. En plus, pour le taux de recyclage de 40%, il faut ajouter une quantité d'énergie de 27,7kW par rapport à 18,3kW au 30% de recyclage (Tableau 15). De ce fait, le taux de recycle de 30% du gaz de purge a été donc choisi. Ce taux de recycle a aussi été choisi pour le procédé RSB afin de faciliter à comparer les procédés ensemble.

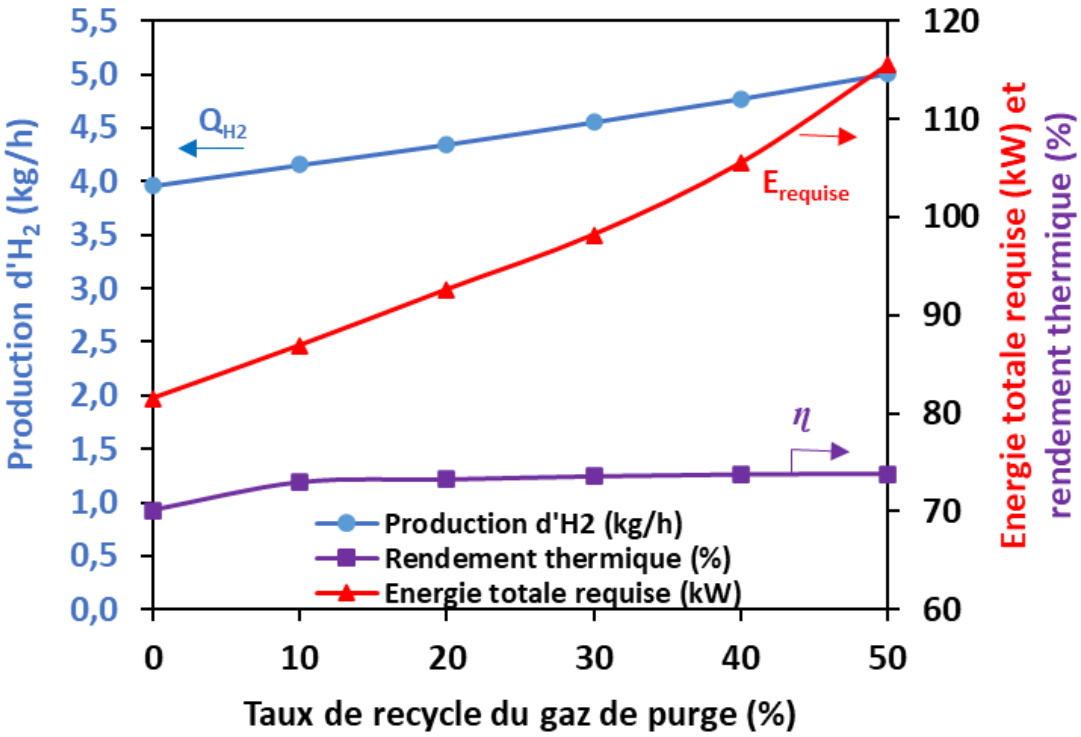


Figure 35 : relation entre le taux de recycle du gaz de purge et la production d'H_2 et le rendement thermique du procédé

Tableau 15 : effet du taux de recycle du gaz de purge aux procédés de production d'H_2

Procédé	Tri-RB	Tri-RB0,1C	Tri-RB0,2C	Tri-RB0,3C	Tri-RB0,4C	Tri-RB0,5C	BRB
Taux de recycle, (%)	0	10	20	30	40	50	0

EAU2 (kg/h)	13,00	14,00	15,00	15,00	15,50	16,50	0,00
Production d'H_2, (kg/h)	3,96	4,15	4,35	4,56	4,78	5,01	4,19
Energie totale requise, (kW)	81,5	86,9	92,6	98,2	105,5	115,5	122,1
Chaleur à fournir externe P_{Uc}, (kW)	0,00	1,70	9,70	18,30	27,70	38,03	0,26
E_{H2}, (kW/kg)	20,59	20,92	21,31	21,56	22,09	23,06	29,1
Rendement thermique, (%)	70,14	72,97	73,25	73,57	73,76	73,83	74,2

2.5.4.4. Comparaison de la production d'hydrogène

Le Tableau 16 résume les conditions de température, pression et des conversions imposées des étapes ainsi que le rendement du PSA des procédés globaux de production d'hydrogène.

Tableau 16 : Conditions de température et de pression et valeurs imposées pour la conversion et le rendement des différentes unités des procédés de production d'hydrogène étudiés

Étape	Température, °C	Pression, bar	Conversion et rendement imposé, %
Reformage	909	16	80*
HTS	350	15,75	75**
LTS	210	15,70	75**
PSA	38	15,65	79***

* : conversion de CH_4 au reformeur ; ** : conversion de CO au WGS ; *** : rendement de PSA

Selon les conditions résumées dans le Tableau 16, le débit de chaque molécule ou mélange chimique à l'entrée de chaque unité de reformage, HTS, LTS, et PSA a pu être calculé et est montré dans les Tableau 17 (débit massique) et Tableau 18 (débit molaire). Quand c'est un mélange chimique (par exemple : syngas, gaz de purge etc.), il s'agit d'un débit total (toutes les molécules présentes dans le mélange). Le procédé BRB sert comme référence car il a repris les conditions du pilote industriel et les résultats obtenus sont similaires à ceux de ce pilote (WSFLOX M50 chez Trifyl). Ce procédé permet de produire 4,19 kg d'hydrogène par heure. Par rapport à la production d'H_2 du BRB, la production d'H_2 du RSB est la plus faible avec 2,88 kg/h soit 68,7% de celle du BRB. En recyclant 30% du gaz de purge, le RSB0,3C permet d'atteindre 3,87 kg/h qui est proche de celle du BRB. Le Tri-RB conduit à une production de 3,96 kg/h, équivalente à celle du RSB0,3C, alors que le Tri-RB0,3C permet de produire plus d'hydrogène que le procédé de référence BRB avec 4,56 kg/h soit 8,8% de plus.

Tableau 17 : Débit massique des composés à l'entrée de chaque unité des procédés globaux de production d'hydrogène

Etape	Débit massique à l'entrée de la zone (kg/h)	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
Reformage	Biogaz	38,51	38,51	38,51	38,51	38,51
	H_2O, (STEAM1)	45,55	0,00	7,59	0,00	7,59
	H_2O issue du gaz de purge recyclé	0,00	0,00	0,00	0,10	0,06
	O_2	0,02	0,02	2,18	0,00	2,23
	Gaz de purge	0,00	0,00	0,00	20,11	25,16
HTS	Syngas	84,06	33,46	48,26	55,42	73,42
	H_2O, (STEAM2)	0,00	8,40	13,00	15,50	15,00

	H_2O issue du reformage et STEAM2	34,35	12,03	18,20	20,63	24,04
LTS	Syngas	84,06	41,86	61,26	70,92	88,42
PSA	Produits de LTS	84,06	41,86	61,26	61,26	88,42
Production d'hydrogène	kg/h	4,19	2,88	3,96	3,87	4,56
	En % par rapport à BRB	100,0	68,7	94,5	92,4	108,8

Tableau 18 : Débit molaire des composés à l'entrée de chaque unité des procédés de production d'hydrogène

Etape	Débit molaire à l'entrée de la zone (kmol/h)	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
Reformage	Biogaz	1,41	1,41	1,41	1,41	1,41
	H_2O, (STEAM1)	2,53	0,00	0,42	0,00	0,42
	H_2O issue du gaz de purge recyclé	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
	O_2	0,00	0,00	0,07	0,00	0,07
	Gaz de purge recyclé	0,00	0,00	0,00	0,65	0,79
HTS	Syngas	5,29	2,34	3,18	3,23	4,06
	H_2O, (STEAM2)	0,00	0,47	0,72	0,86	0,83
	H_2O issue du reformage et STEAM2	1,91	0,20	0,29	0,28	0,50
LTS	Syngas	5,29	2,81	3,90	4,09	4,90
PSA	Produits de LTS	4,03	2,81	3,90	4,09	4,90
Combustion	Gaz de purge et air	5,13	4,12	5,12	4,78	5,36
Production d'hydrogène (kmol/h)		2,08	1,43	1,96	1,92	2,26

Le Tableau 19 montre les compositions molaires des mélanges de gaz à l'entrée de chaque étape des différents procédés globaux de production d'H_2. Il est souligné que la composition en vapeur d'eau (H_2O totale) inclut tous les flux de vapeur d'eau qui alimentent l'unité de l'étape considérée. Par exemple, la vapeur d'eau à l'entrée de HTS vient du reformage et de la ligne complémentaire STEAM 2. Le débit massique ou molaire du biogaz à l'entrée de chaque unité de reformage est le même (Tableau 17 et Tableau 18). Toutefois, il est dilué avec différents flux d'agents oxydants (eau, oxygène) et par conséquent, la composition molaire du méthane varie d'un procédé à l'autre. Cela impacte aussi la composition des mélanges des produits de reformage en sortie des reformeurs, puis ceux des unités HTS et LTS. La concentration de CO en sortie de HTS varie de 3,43% pour le procédé BRB à 7,35% pour le procédé RSB0,3C. Elle est de moins de 2% après LTS. En réalité, la concentration de CO après LTS peut atteindre de 0,1 à 0,3% avec une conversion de CO à LTS de plus de 80% en utilisant un catalyseur à base de cuivre [141]. Après l'unité LTS, le mélange de gaz est riche en hydrogène (58-65%) et dioxyde de carbone (28-36%) ce qui est favorable pour la séparation PSA.

Tableau 19 : Composition molaire du mélange à l'entrée des différentes unités des procédés de production d'hydrogène étudiés ; toutes les molécules sont en phase gazeuse

Étape	Composition à l'entrée de l'unité (% mole)	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
Reformage	CH_4	21,39	59,70	44,35	43,50	33,31
	CO_2	14,35	40,06	29,76	47,47	40,47

	H_2O	64,17	0,00	22,17	0,27	15,79
	O_2	0,01	0,04	3,58	0,03	2,59
HTS	CO	13,72	25,21	27,59	29,40	28,81
	H_2	37,26	40,90	37,88	32,00	31,44
	H_2O	36,05	23,80	25,92	28,01	27,26
	CH_4	3,19	6,01	4,38	4,38	3,65
	CO_2	9,73	3,99	4,16	6,10	8,64
LTS	CO	3,43	6,30	6,90	7,35	7,20
	H_2	47,55	59,80	58,58	54,05	53,05
	H_2O	25,76	4,89	5,22	5,96	5,65
	CH_4	3,19	6,01	4,38	4,38	3,65
	CO_2	20,01	22,89	24,85	28,15	30,25
PSA	CO	1,11	1,58	1,72	1,84	1,80
	H_2	65,25	64,53	63,75	59,57	58,45
	H_2O	0,52	0,16	0,05	0,45	0,24
	CH_4	4,17	6,01	4,38	4,38	3,65
	CO_2	28,88	27,62	30,02	33,66	35,65
Combustion	CO	0,87	1,07	1,31	1,10	1,15
	H_2	10,78	9,23	10,21	7,50	7,86
	H_2O	0,41	0,11	0,04	0,27	0,16
	CH_4	3,28	4,09	3,34	2,63	2,34
	CO_2	22,70	18,80	22,88	20,18	22,80
	O_2 (air)	15,48	18,52	15,52	17,07	16,49
	N_2 (air)	46,48	48,70	46,37	51,26	49,14
Gaz de purge recyclé	CO	0,00	0,00	0,00	3,47	3,35
	H_2	0,00	0,00	0,00	23,63	22,81
	H_2O	0,00	0,00	0,00	0,85	0,45
	CH_4	0,00	0,00	0,00	8,28	6,79
	CO_2	0,00	0,00	0,00	63,58	66,23

Le Tableau 20 montre le « débit du carbone solide » formé par chaque procédé global de production d'hydrogène. Comme expliqué auparavant, Aspen Plus permet de simuler la production du carbone solide sous forme de débit sortant du réacteur mais en réalité, ce sous-produit s'accumule principalement dans le lit de catalyseur. Le carbone solide n'est théoriquement pas formé dans les trois procédés BRB, Tri-RB et Tri-RB0,3C, aux conditions utilisées. Le procédé RSB conduit à une grande sélectivité en carbone solide sous les conditions déficitaires en agents oxydants de ce procédé. Le recyclage de 30% du gaz de purge (procédé RSB0,3C) permet non seulement d'augmenter la production d'hydrogène mais aussi d'augmenter le rapport molaire de CO_2/CH_4 au reformeur. Celui-ci permet de réduire la sélectivité en carbone solide de 37,3% à 18,4%.

Tableau 20 : Sélectivité en carbone solide des procédés globaux de production d'hydrogène étudiés

Procédé	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
Carbone solide, kg/h	0,0	5,1	0,0	3,2	0,0
Sélectivité en carbone solide, %	0,0	37,3	0,0	18,4	0,0

2.5.4.5. Consommation énergétique des procédés de production d'hydrogène et résultats d'analyse du pincement

a. Consommation énergétique des procédés de production d'hydrogène

Le Tableau 21 montre les besoins énergétiques des différentes unités des 5 procédés globaux de production d'hydrogène. Il s'agit des besoins en énergies électriques et thermiques. La réaction endothermique du reformage et le chauffage du biogaz pour alimenter les reformeurs sont les postes qui consomment les plus d'énergie. En particulier, pour le BRB, l'évaporation et le chauffage de l'eau (STEAM 1) au rapport molaire de S/C=3/1 constitue une consommation thermique importante. Cela fait du BRB le procédé le plus consommateur en énergie de 127,1 kW, suivi par Tri-RB0,3C, ensuite RSB0,3C, puis Tri-RB et finalement RSB.

Tableau 21 : Besoins énergétiques des différentes unités des procédés de production de l'hydrogène étudiés

Poste	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
① Compression de biogaz (électricité), kW	5,0	5,0	5,3	5,0	5,3
② Chauffage du biogaz pour le reformage, kW	14,1	14,1	14,4	14,1	14,4
③ Pompe d'EAU 1 (électricité), kW	0,03	0,00	0,005	0,000	0,005
④ Evaporation et chauffage de STEAM 1, kW	54,5	0,0	9,1	0,0	9,1
⑤ Réaction endothermique du reformage, kW	42,8	31,1	36,6	42,0	42,4
⑥ Pompe d'EAU 2 (électricité), kW	0,0	0,005	0,009	0,010	0,011
⑦ Evaporation et chauffage de STEAM 2, kW	0,0	7,1	11,0	13,1	12,7
⑧ Chauffage du gaz de purge et de l'air à l'entrée de l'unité de combustion), kW	10,6	8,3	10,4	9,7	10,9
⑨ Chauffage du gaz de purge au recyclage, kW	0,0	0,0	0,0	7,1	8,7
⑩ Consommation thermique totale, kW ⑩ = ② + ④ + ⑤ + ⑦ + ⑧ + ⑨	122,1	60,6	81,5	86,0	98,2
⑪ $E_{totale\ consommée}$, kW ⑪ = ① +③ + ⑥ + ⑩	127,1	65,7	86,8	91,1	103,4

Le Tableau 22 montre les flux chauds de 5 procédés globaux de production d'hydrogène. Il s'agit de la chaleur récupérable des refroidissements du gaz après les unités de reformage, HTS, LTS et la chaleur de la combustion. Le procédé de BRB ayant un rapport molaire S/C=3/1 à l'entrée de l'unité de reformage conduit à une récupération importante de la chaleur lors du refroidissement du syngas. La chaleur issue de la combustion du gaz de purge est aussi importante dans les 3 procédés BRB, RSB et Tri-RB dans lesquels il n'y a pas de recyclage de gaz de purge aux reformeurs. La perte de la chaleur dans les fumées de la combustion correspond à la température de 200 °C des fumées rejetées à l'air [134]. En réalité, cette température élevée est adaptée dans les procédés industriels pour éviter des condensations éventuelles des gaz acides qui pourraient causer des corrosions des surfaces métalliques. La chaleur totale récupérable du procédé BRB est la plus grande, suivie par celle du Tri-RB, ensuite

Tri-RB0,3C, puis RSB0,3C et finalement RSB. Le recyclage de 30% de gaz de purge permet de réduire cette perte de chaleur dans les fumées. Les pertes de chaleur de chaque procédé sont calculées par des simulations en supposant de la fumée à 25 °C.

Tableau 22 : Puissance récupérable des différentes unités des procédés de production d'hydrogène étudiés

Poste	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
① Refroidissement du syngas après le reformage, kW	30,9	12,9	17,3	17,9	22,9
② Refroidissement du gaz après l'étape de HTS, kW	13,1	9,4	13,9	15,2	18,1
③ Refroidissement du gaz après l'étape de LTS, kW	24,5	6,0	8,5	9,2	11,0
④ Chaleur de la combustion, kW	80,8	68,6	81,0	58,5	63,7
⑤ Chaleur totale récupérable, kW ⑤ = ① + ② + ③ + ④	149,4	96,9	120,7	100,9	115,7
Perte de chaleur dans les fumées de combustion, kW	17,50	13,90	16,90	13,30	14,80

b. Résultat d'analyse de pincement

Grâce à un module d'analyse énergétique sous Aspen Plus, les données du profil thermique des flux chauds et froids ont été collectés et exprimés dans des courbes composites. Par la méthode du pincement, les sources de chaleur récupérables et les besoins thermiques des procédés ont pu être calculés, en utilisant une valeur de ΔT_{min} de 20 °C. Il faut noter que l'énergie électrique nécessaire pour la pompe, le compresseur ainsi que pour le pilotage des équipements n'est pas prise en compte dans les courbes composites.

A partir des flux chauds et des besoins thermiques, les courbes de composites issus de l'analyse du pincement ont pu être établies. Pour le procédé BRB (Figure 36), la consommation d'énergie thermique qui correspond à la chaleur récupérable par l'analyse du pincement et P_{Uc} atteint 122,1 kW. Ce besoin est le plus élevé par rapport à ceux des 4 autres procédés (Tableau 23). Le besoin thermique de ce procédé est pratiquement couvert par les flux chauds car la valeur de P_{Uc} est faible (0,3 kW, Tableau 23). L'unité froide (P_{Uf}) représente la chaleur récupérable qui n'est pas utilisable dans ce même procédé (car le niveau de température est faible et qu'il n'y a pas de besoin en-dessous de ce niveau). Elle est de 27,6 kW (Tableau 23).

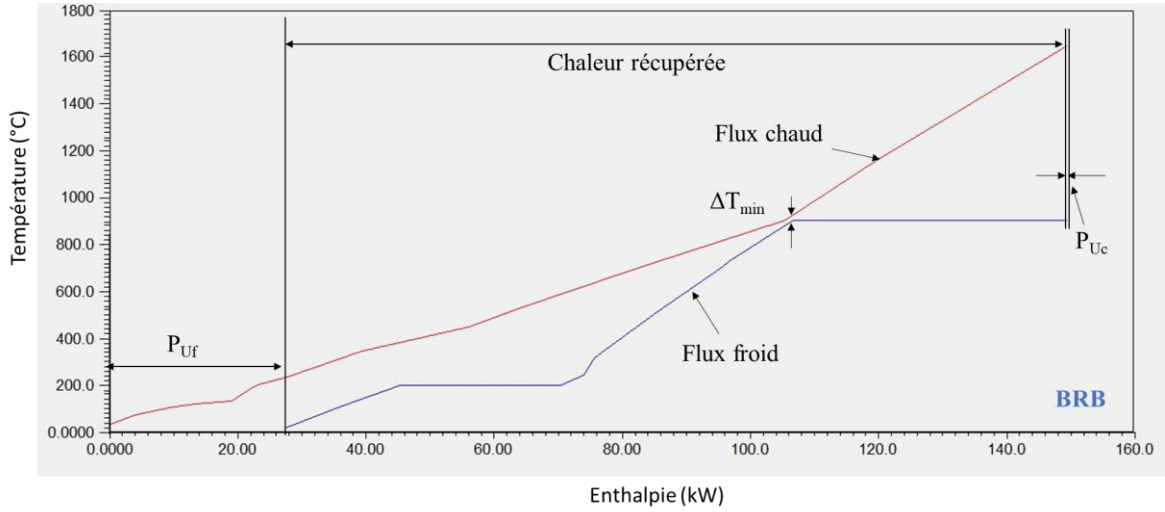


Figure 36 : Les courbes composites des flux chauds et froids du procédé BRB

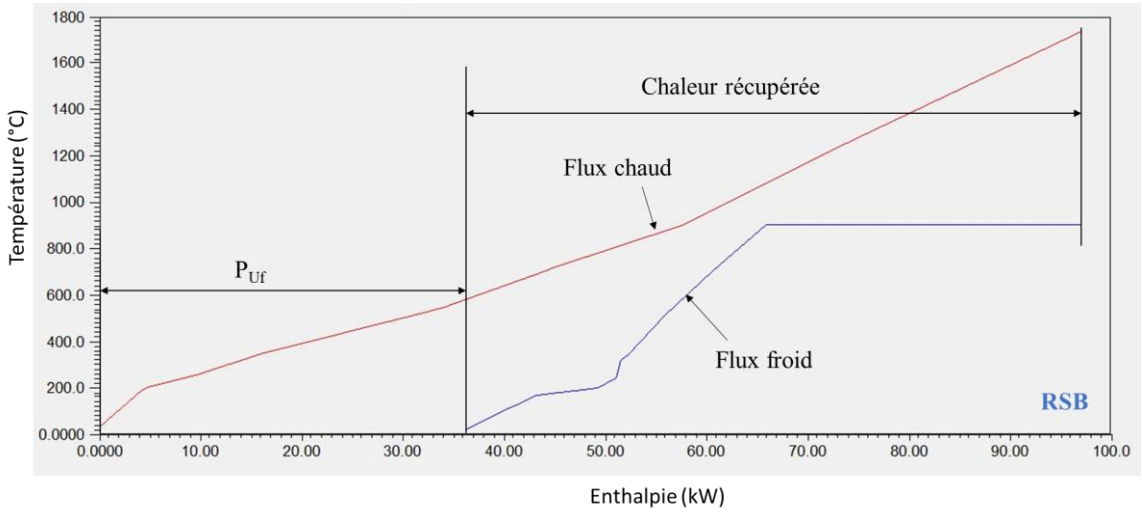


Figure 37 : Les courbes composites des flux chauds et froids du procédé RSB

Pour les deux procédés de RSB (Figure 37), qui n'utilisent pas de vapeur d'eau au reformeur, et Tri-RB (Figure 38) qui utilisent moins de vapeur d'eau par rapport au BRB, la consommation d'énergie thermique est moins élevée que celle de BRB. Elle est de 49,7% et de 66,8% par rapport à celle de BRB, respectivement. Il faut noter que ces deux procédés sont dans le cas de plafond (threshold) où seule une utilité froide ou chaude est nécessaire [139]. La puissance thermique récupérée est suffisante pour les besoins thermiques du même procédé. De ce fait, il n'y a pas de point de pincement et il n'y a pas de besoin d'unité chaude (P_{Uc} nulle). La puissance des unités froides de ces deux procédés est assez importante : 36,3 kW pour RSB et 39,2 kW pour Tri-RB.

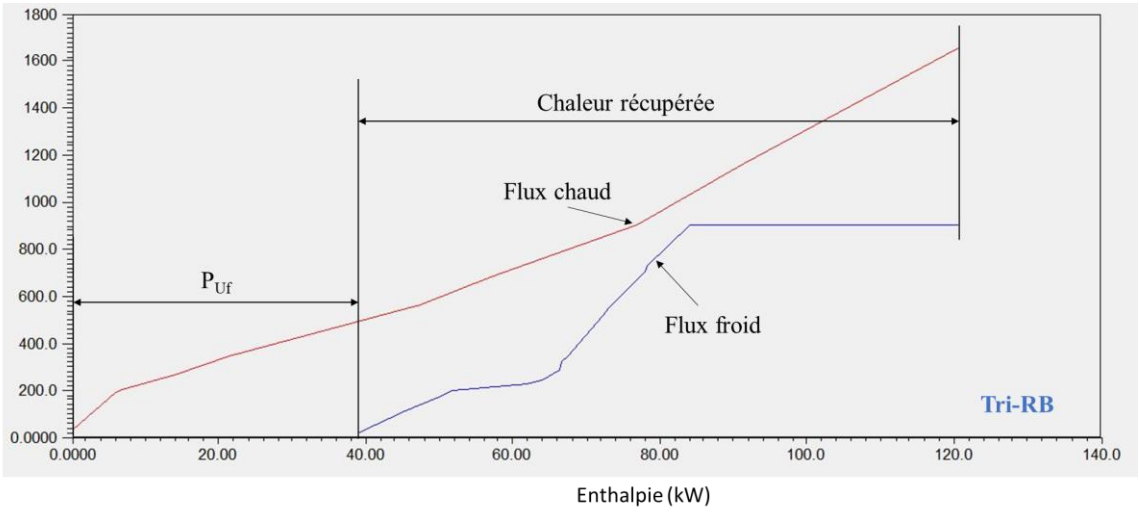


Figure 38 : Les courbes composites des flux chauds et froids du procédé Tri-RB

Pour les deux procédés de RSB0,3C (Figure 39) et le Tri-RB0,3C (Figure 40), comme 30% du gaz de purge sont recyclés au reformage, le débit de gaz de purge à la combustion diminue et donc la chaleur récupérable à partir de la combustion diminue. En plus, il y a un besoin en chaleur pour préchauffer le gaz de purge recyclé et pour le reformage de ce gaz (Tableau 21). Cela conduit à une augmentation de la puissance de l'unité chaude et la valeur de P_{Uc} atteint 18,5 kW pour le RSB0,3C et 18,4 kW pour le Tri-RB0,3C (Tableau 23). Malgré ces valeurs importantes des unités chaudes, ces procédés s'accompagnent aussi par des unités froides importantes, de 33,3 kW pour RSB0,3C et 35,8 kW pour Tri-RB0,3C.

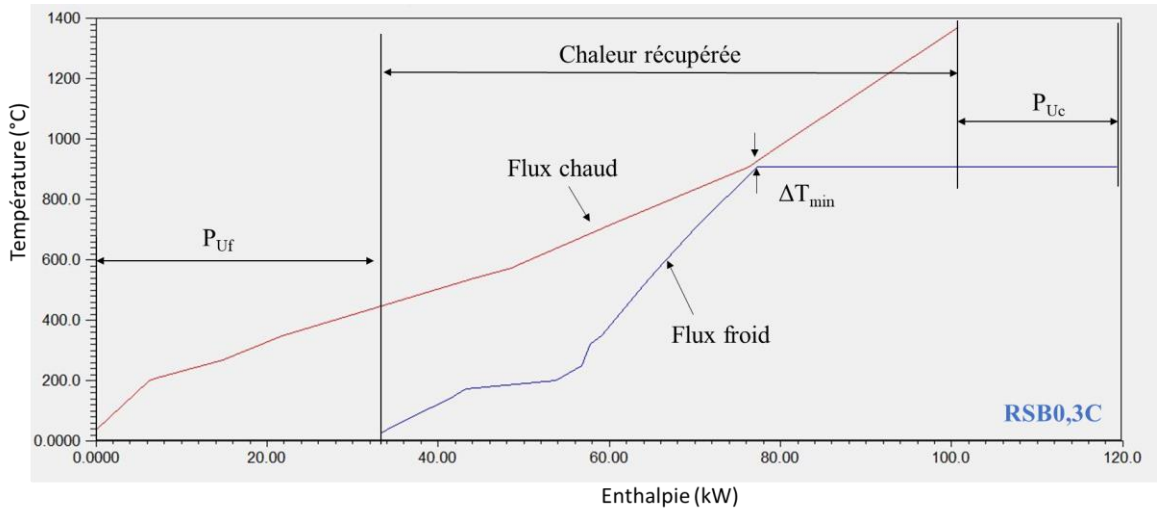


Figure 39 : Les courbes composites des flux chauds et froids du procédé RSB0,3C

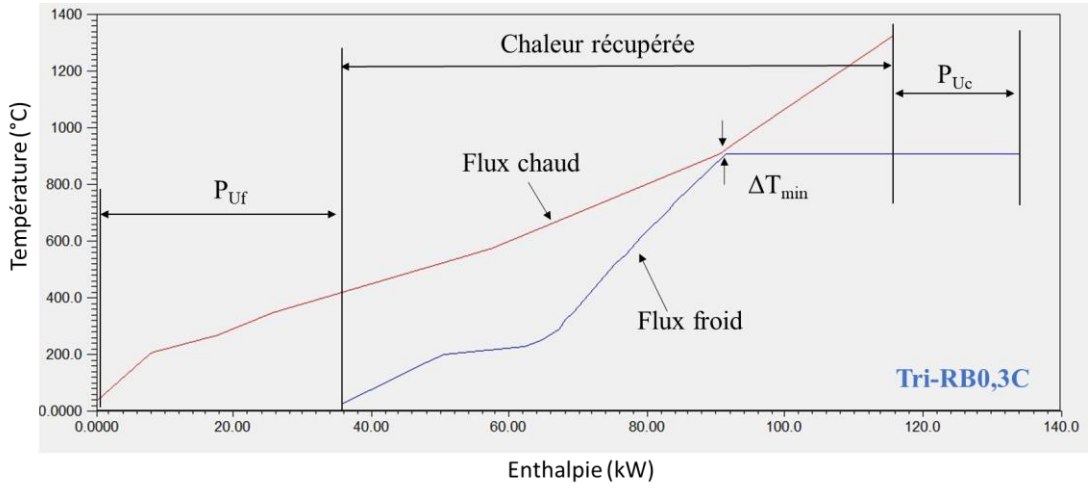


Figure 40 : Les courbes composites des flux chauds et froids du procédé Tri-RB0,3C

Le Tableau 23 résume les chaleurs totales des flux chauds et froids ainsi que les chaleurs récupérables par l'analyse du pincement des procédés globaux. Il montre aussi les puissances thermiques des utilités chaudes et froides, la puissance thermique du biogaz utilisé au reformage (P_{PCI_biogaz}) et la puissance thermique de l'hydrogène produit par chaque procédé (P_{PCI_H2}). Les valeurs de P_{PCI_biogaz} et P_{PCI_H2} ont été obtenues à partir des débits du biogaz et d'hydrogène dans les Tableau 17. Rappelons que le procédé BRB est considéré comme la référence industrielle. Par rapport au BRB, les trois procédés RSB, RSB0,3C et Tri-RB sont moins intéressants. D'abord, la production d'hydrogène de ces trois procédés est plus petite que celle du BRB. Ensuite, ces trois procédés s'accompagnent par des unités froides importantes, ou bien des chaleurs récupérables mais non utilisables dans ces mêmes procédés. Finalement, les rendements thermiques de ces trois procédés sont plus faibles que celui du BRB, comme une conséquence des valeurs élevées des puissances des unités froides. Au contraire, le procédé Tri-RB0,3C apparaît plus compétitif que la référence BRB. Sa production d'hydrogène est plus élevée que celle du BRB, alors que son rendement thermique est comparable à celui du BRB. Ce rendement thermique rentre dans la gamme obtenue par le pilote industriel, WSFLOX M50 chez Trifyl, (η=70÷75%). La puissance de l'unité froide du procédé Tri-RB0,3C est aussi plus élevée que celle de l'unité froide du procédé BRB, qui peut être valorisée, pour la production d'eau chaude par exemple.

Tableau 23 : Rendement thermique des procédés globaux de production d'hydrogène étudiés

	BRB	RSB	Tri-RB	RSB0,3C	Tri-RB0,3C
① Chaleur totale des flux froids, kW	122,1	60,6	81,5	86,0	98,2
② Chaleur totale des flux chauds, kW	149,4	96,9	120,7	100,9	115,7
③ Chaleur récupérable par l'analyse du pincement, kW	121,8	60,6	81,5	67,6	79,8
④ P_{Uc}, kW (④=①-③)	0,3	0,0	0,0	18,5	18,4
⑤ P_{Uf}, kW	27,6	36,3	39,2	33,3	35,8
⑥ P_{PCI_biogaz}, kW	187,9	187,9	187,9	187,9	187,9
⑦ P_{PCI_H2}, kW	139,6	96,0	131,8	129,2	151,8
⑧ Ƞ (rendement thermique, %) ⑧ = ⑦*100/(⑥ + ④)	74,2	51,1	70,1	62,6	73,6

2.6. Conclusions

L'étude thermodynamique et la modélisation Aspen Plus ont permis d'obtenir les conclusions suivantes :

- Les procédés de reformage du biogaz sont endothermiques. Ils sont favorisés à haute température (plus de 750 °C) et à faible pression (atmosphérique).
- Pour le procédé de reformage à sec, un rapport stœchiométrique de CH_4/CO_2 ou un excès de CO_2, et une température élevée (950 °C) sont nécessaires pour limiter la formation des sous-produits comme le carbone solide et l'eau. Dans ce cas, le rapport molaire de H_2/CO atteint l'unité, qui est le rapport idéal du procédé.
- L'ajout de vapeur d'eau au mélange de CH_4 et CO_2 conduit au procédé de bi-reformage. La vapeur d'eau est efficace pour limiter la formation du carbone solide. En plus, elle permet d'augmenter le rapport molaire de H_2/CO du syngas obtenu.
- Le tri-reformage utilisant simultanément les trois agents oxydants, CO_2, H_2O et O_2, permet d'améliorer davantage la performance du procédé. La conversion de CH_4 peut atteindre des valeurs élevées aux températures modérées (plus de 90% à 700 °C avec les rapports molaires de H_2O/CH_4 de 0,5, et de O_2/CH_4 de 0,1), tout en limitant la formation du carbone solide.
- Recyclage partielle du gaz de purge au reformage permet augmenter la production d'H_2, le taux de recycle a été étudié. La valeur de 30% (en vol.) du gaz de purge est approprié sur la base de la production d'H_2 et la consommation d'énergie totale du procédé Tri-RB.
- L'analyse du pincement (Pinch analyse) a démontré que le procédé de tri-reformage avec un recyclage du gaz de purge (Tri-RB0,3C) est compétitif par rapport au procédé industriel (BRB) utilisé chez notre partenaire industriel.

- Page laissée blanche intentionnellement -

Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation des supports et des catalyseurs

Dans ce chapitre, les méthodes de préparation et de caractérisation des supports et des catalyseurs seront décrites. Les réacteurs utilisés pour les tests catalytiques de reformage à sec et tri-reformage de méthane seront présentés. Les résultats de caractérisation seront aussi présentés et discutés.

3.1. Préparation des supports d'hydroxyapatite

3.1.1. Supports

3.1.1.1. Préparation de l'hydroxyapatite

L'hydroxyapatite (HAP) a été préparée par la méthode de coprécipitation [142] utilisant les sels de nitrate de calcium ($Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$ 99%, CAS : 13477-34-4) et phosphate d'ammonium monobasique ($NH_4H_2PO_4$, 98%, CAS : 7722-76-1) comme précurseurs. Ces produits chimiques ont été fournis par Fisher Scientific.

La Figure 41 illustre le réacteur utilisé pour la synthèse d'HAP par coprécipitation. Les solutions aqueuses de nitrate de calcium (0,89 mol/L) et phosphate d'ammonium monobasique (0,34 mol/L) ont été préparées à la température d'ambiante. Les pH de chaque solution ont été fixés à 10,7 et 10,3, respectivement, par une solution d'ammoniac (NH_4OH 35%, CAS : 1336-21-6, Fisher Scientific). La solution de phosphate d'ammoniac est ensuite ajoutée à la solution de nitrate de calcium dans un réacteur sous agitation de 400 tours/minute. Le pH du mélange a été maintenu autour de 9,6 par la même solution d'ammoniac. La température du réacteur a été maintenue à 40 °C par un bain thermostaté tout au long de la réaction (48 h). Les quantités de précurseurs de calcium et de phosphore ont été calculées afin d'obtenir des rapports molaires théoriques de Ca/P de 1,55 ; 1,67 et 1,75. Ces HAP sont appelées HAP1,55, HAP1,67 et HAP1,75 respectivement. Comme discuté précédemment, les propriétés acido-basiques d'HAP dépendent du rapport molaire de Ca/P. Le support HAP1,67 correspond au produit stœchiométrique de la formule chimique $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, alors que HAP1,55 et HAP1,75 sont respectivement déficitaire et excédentaire en calcium et sont théoriquement plus acides et basiques que HAP1,67. La réaction de la formation d'HAP stœchiométrique est montrée dans l'équation eq. 27 [143]:

$$10Ca(NO_3)_2 + 6NH_4H_2PO_4 + 14NH_4OH \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 20NH_4NO_3 + 12H_2O \quad \text{eq. 27}$$

Après 48 h d'agitation, le précipité blanc formé est récupéré. Il est ensuite lavé et filtré plusieurs fois avec de l'eau distillée puis transféré dans un bécher et séché à 105 °C pendant la nuit. On obtient des blocs qui sont ensuite broyés et tamisés afin d'obtenir la taille des particules dans la gamme de 125 à 315 µm. Compte tenu de la taille du réacteur à lit fixe utilisé (diamètre interne de 8 mm), cette fraction est adaptée pour la mise en œuvre dans ce système de réacteur catalytique. La Figure 42 montre un exemple de support HAP séché à 105 °C avant et après broyage et tamisage.

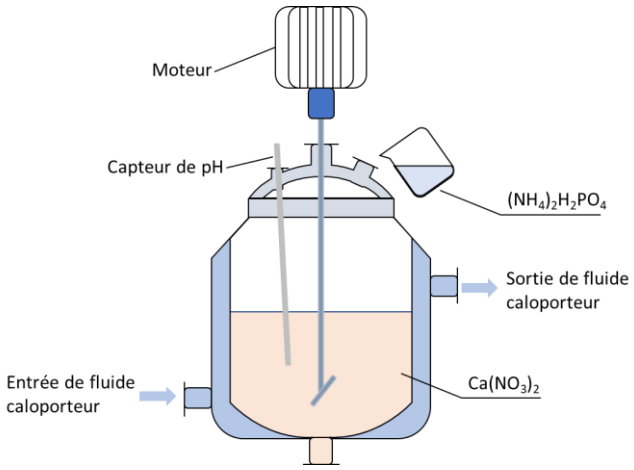


Figure 41 : Illustration du réacteur utilisé pour la synthèse de l'hydroxyapatite par coprécipitation

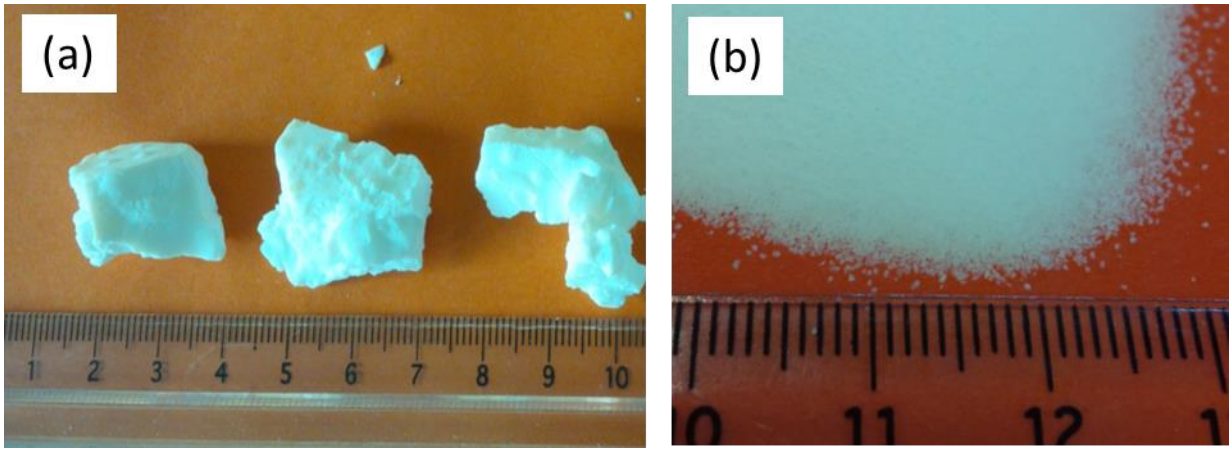


Figure 42 : Illustration des particules d'un support à base d'HAP après séchage (a) et après broyage et tamisage (b)

3.1.1.2. Préparation de l'hydroxyapatite dopage au Mg

Dans la littérature, l'oxyde de magnésium est souvent utilisé pour modifier l'acido-basicité des supports catalytiques acides comme dans le cas du support commercialisé par Sasol : Pural MG30 (30% MgO/Al_2O_3) [109], [144].Comme le magnésium et le calcium appartiennent à la même famille des métaux alcalino-terreux, nous avons tenté de synthétiser des supports apatitiques contenant à la fois du calcium et du magnésium.

Les hydroxyapatites dopées au magnésium ont été préparés selon le protocole décrit pour la synthèse des HAP au-dessus. Un mélange de nitrate de calcium et nitrate de magnésium ($Mg(NO_3)_2$, >98%, CAS : 13446-18-9, Fischer Scientific) a d'abord été préparé dans le réacteur au pH réglé à 10,7 par une solution d'ammoniac. Une solution de phosphate d'ammonium monobasique (pH = 10,3) a ensuite été ajoutée au réacteur (Figure 43) Cette solution a été maintenue sous agitation (400 tours/minute) à 40 °C par un bain thermostaté. Le pH final du mélange a été maintenu à 9,6 par l'ajout d'une solution d'ammoniac. Les quantités de précurseurs de calcium, magnésium et phosphore ont été calculées pour obtenir le rapport molaire théorique de (Ca+Mg)/P de 1,67 pour tous les échantillons dopés au Mg (supports appelés Mg_HAP). Ainsi, trois supports ont été préparés qui ont les rapports molaires théorique de Mg/Ca de 0,1 ; 0,3 et 0,5 qui sont respectivement appelés 0,1Mg_HAP, 0,3Mg_HAP et 0,5Mg_HAP. L'équation (eq. 28) décrit théoriquement la précipitation des supports apatitiques dopés au magnésium. Par cette voie de synthèse, il est attendu que les cations de magnésium soient intégrés dans la structure apatitique, en substituant partiellement les cations de calcium. Après 48 h de synthèse, les précipités ont été lavés et filtrés plusieurs fois avec de l'eau distillée. Ils ont ensuite

été séchés à 105 °C pendant la nuit. Ils ont finalement été broyés et tamisés afin d'obtenir la taille des particules dans la gamme de 125 à 315 µm.

$$(10-x)Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + xMg^{2+} + 2OH^- \rightarrow Ca_{(10-x)}Mg_x(PO_4)_6(OH)_2 \qquad \text{eq. 28}$$

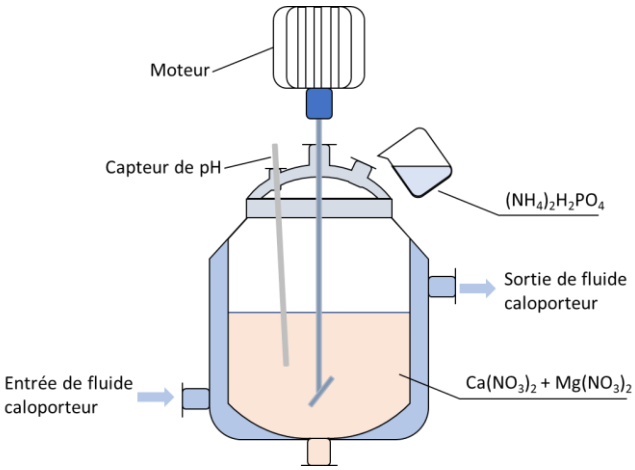


Figure 43 : Illustration du réacteur utilisé pour la synthèse de l'hydroxyapatite substituée au magnésium par coprécipitation

3.1.2. Préparation des catalyseurs

Le nickel a été choisi comme la phase active du catalyseur dans notre étude. Le précurseur $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (98%, CAS : 13478-00-7, Fisher Scientific) a été utilisé pour la synthèse des catalyseurs. Les supports HAP et Mg_HAP ont d'abord été calcinés à 500 °C sous air pendant 3 h avant le dépôt de nickel. Cette calcination permet de stabiliser la structure apatitique et d'éliminer des traces de CO_2 qui pourraient s'adsorber sur la surface des supports au contact avec de l'air. Le dépôt de Ni (théoriquement 5% en masse) sur ces supports a été réalisé par la méthode d'imprégnation à sec [145]. Brièvement, le volume mouillable de chaque support a d'abord été déterminé. Puis, une solution aqueuse de nitrate de nickel a été préparée dont le volume et la concentration en nickel ont été calculés pour atteindre la valeur théorique en teneur en nickel. Cette solution a ensuite été ajoutée goutte à goutte sur le support. Après l'imprégnation, le mélange a été séché à 105 °C pendant la nuit, puis calciné à 700 °C sous air pendant 3 h pour transformer le nitrate de nickel en oxydes de nickel. Avant la réaction catalytique, une réduction *in-situ* à 700 °C sous $10\%H_2/N_2$ pendant 2 h est réalisée pour transformer les particules d'oxydes de nickel en particules de nickel métallique qui constituent la phase active dans le reformage du méthane.

3.2. Techniques d'analyse et de caractérisation

3.2.1. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a été réalisée par ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) sur un appareil HORIBA Jobin Yvon Ultima 2. L'objectif est de déterminer le rapport molaire de Ca/P et (Ca+Mg)/P des supports, et la teneur en Ni des catalyseurs supportés. Avant les analyses, les échantillons solides de supports et de catalyseurs sont mis en solution par de l'eau régale (mélange d'acides concentrés de HCl et HNO_3) à 90°C.

3.2.2. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique permet d'analyser des groupes fonctionnels chimiques présents à la surface d'un solide. Le principe de cette technique est basé sur l'absorption de rayonnement infrarouge des liaisons chimiques à des longueurs d'onde spécifiques [146].

Dans notre étude, un appareil SHIMADZU – 8400S permettant un balayage de 4000 à 500 cm^{-1} a été utilisé.

3.2.3. Analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD)

L'analyse thermogravimétrique couplée avec l'analyse thermique différentielle (ATG-ATD) permet de mesurer le changement de masse et de chaleur d'un solide soumis à un programme de température sous une atmosphère contrôlée. Cela permet de connaître le comportement thermique d'un solide en fonction de la température et de l'atmosphère.

Pour affirmer l'interprétation des changements de masse, les gaz en sortie de l'appareil ATG-ATD peuvent être analysés par un appareil de spectrométrie de masse (MS) en mode dynamique (mesure en continu toutes les 5 secondes).

Dans cette étude, les analyses ATG-ATD (sans MS) ont été réalisées avec un appareil SDT Q600 (TA Instrument), alors que le couplage TG-MS a été effectué avec un appareil STA 409 PC (Netzsch) et un GSD 320 (Pfeiffer Vacuum OmniStar). Des creusets en alumine ont été utilisés. Pour une analyse donnée, l'échantillon (environ 30 mg) a été chauffé sous azote (100 mL/min) de la température ambiante (30 °C) jusqu'à 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

3.2.4. Diffraction de rayon X (DRX)

La diffraction de rayon X (DRX) permet d'obtenir des informations sur la composition et la structure cristallographique. Dans cette étude, cette méthode permet de déterminer la structure cristalline des supports et du métal actif (le nickel) des catalyseurs supportés, ainsi que la taille des cristallites des particules d'oxydes de nickel.

Les analyses DRX ont été réalisées avec un diffractomètre Phillips de PANalytical, modèle X'pert Pro MPD. Le tube à rayons X utilisé est le cuivre dont la longueur d'onde de la radiation $K_{\alpha 1}$ se situe à 1,543 Å. Un filtre de nickel est utilisé afin d'éliminer la raie $K_{\alpha 2}$. L'appareil est utilisé à une tension de 45 kV et un courant de 40 mA. Les pics de diffraction ont été enregistrés dans la gamme de l'angle 2θ de 10 à 80°. L'identification des phases cristallines se fait avec les bases de données ICDD (International Centre for Diffraction Data) et COD (Crystallography Open Database). L'analyse DRX a été effectuée pour les catalyseurs calcinés à 500 et à 700 °C.

La taille des cristallites d'oxydes de nickel a été calculée à partir de l'équation de Scherrer :

$$d = \frac{k.\lambda}{FWHM.cos\theta}$$

Où : d est la taille de la cristallite dans la direction [hkl] (m) ; k est le rapport entre la largeur à mi-hauteur et la largeur intégrale d'un pic idéal, et en général la valeur arrondie de k est de 0,9. ; λ est la longueur d'onde des rayons X (m) ; θ est l'angle de diffraction de la loi de Bragg (°), FWHM (full-width at half-maximum, en Rad) est la largeur à mi-hauteur d'un pic considéré.

3.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'observer et de caractériser la surface des matériaux solides à l'échelle du micromètre au nanomètre. Les micrographies sont produites en balayant l'échantillon par un faisceau d'électrons focalisé. Les électrons interagissent avec les atomes de l'échantillon. Les signaux générés de ces interactions sont récupérés incluant les électrons secondaires (images en mode de SE), les électrons rétrodiffusés (images en mode de BSE), les électrons rétrodiffusés diffractés (afin de déterminer les structures cristallines et les orientations de minéraux), les photons via le couplage avec un module d'analyse radiologiques aux rayons X diffusés pour l'analyse élémentaire (EDX : Energy-dispersive X-ray spectroscopy), la lumière visible et la chaleur. Dans notre cas, les deux mode SE (Secondary Electron) et BSE (Backscattered Electron) couplés avec EDX ont été utilisés, fournissant des informations sur la topographie et la composition de la surface [147]. Un appareil de Philips XL30 ESEM FEG a été utilisé.

3.2.6. Microscopie électronique à transition (MET)

La microscopie électronique à transition (MET) permet également d'observer et de caractériser la surface des matériaux solides à l'échelle nanométrique mais avec une meilleure résolution par rapport au MEB. Un faisceau d'électrons traverse un échantillon ultra-mince. Selon l'épaisseur, la densité et la composition chimique de l'échantillon, les électrons sont absorbés. Une image peut ainsi être formée à partir de l'interaction des électrons transmis. Cette technique permet d'observer la morphologie de surface des solides, d'étudier les structures cristallines, ainsi que la composition chimique de la surface par le couplage avec l'analyse par EDX.

Dans notre étude, les échantillons de supports et de catalyseurs supportés ont été analysés par des appareils de FEG JEOL JEM 2100F et de JEOL1400.

3.2.7. Isotherme d'adsorption–désorption de l'azote

L'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote permet de déterminer des propriétés texturales et structurales des matériaux solides, en particulier la surface spécifique et la porosité (taille, volume total et distribution de pores). A une température fixée (souvent 77 K pour l'azote), le volume de gaz adsorbé par le solide peut être déterminé en fonction de la pression d'équilibre (P). Pour construire un isotherme d'adsorption, le volume de gaz adsorbé est mesuré à différentes pressions d'équilibre jusqu'à la pression de saturation (P_o). La relation entre le volume de gaz adsorbé et la pression relative (rapport P/P_o) donne l'isotherme d'adsorption. Pour l'isotherme de désorption, la pression d'équilibre est progressivement diminuée à partir de la pression de saturation P_o, et la quantité de gaz adsorbé est mesurée à différentes pressions d'équilibre. En général, la branche de désorption ne se superpose pas sur la branche d'adsorption. A partir de l'isotherme d'adsorption et de désorption, des modèles mathématiques peuvent être appliqués pour déterminer les valeurs caractéristiques telles que la surface spécifique, la taille moyenne des pores, le volume poreux total, et la distribution de taille des pores etc. Dans cette étude, la surface spécifique a été déterminée par le modèle de BET (Brunauer – Emmet – Teller) et la porosité par le modèle BJH (Barrett-Joyner-Halenda) car les matériaux étudiés sont mésoporeux.

Avant les mesures, les échantillons ont été dégazés à 105°C et 50-100 mbar pendant 24 h. Les mesures ont été effectuées par les appareils de Micromeritics Tristar II 3020 et Micromeritics 3FLEX.

3.2.8. Réduction en température programmée (TPR)

La réduction en température programmée permet de caractériser la réductibilité les matériaux solides (oxydes métalliques, oxydes métalliques mixtes et oxydes métalliques dispersés sur un support), qui sont soumis à un programme de température défini et une atmosphère contrôlée (souvent sous hydrogène). Dans cette étude, un appareil de Micromeritics Autochem 2920 a été utilisé. Le catalyseur séché est placé dans un tube en quartz de forme U, chauffé par un four électrique. Le catalyseur est balayé en continu par un courant de 4%H_2/He. La réduction des particules d'oxydes de nickel s'accompagne par une consommation d'hydrogène et cela est détecté par un détecteur TCD (thermal conductivity detector). Le résultat de cette technique indique la température de la réduction.

3.2.9. Désorption en température programmée (TPD)

La désorption en température programmée (TPD : Temperature Programed Desorption) permet de caractériser la densité des sites acides et basiques qui sont présents sur la surface d'un solide. La surface du solide est d'abord nettoyée à 105°C pendant 1 h. Puis, l'échantillon est saturé avec un gaz acide comme CO_2 (TPD-CO_2) ou basique comme NH_3 (TPD-NH_3). En principe, les TPD-CO_2 et TPD-NH_3 permettent d'analyser respectivement des sites basiques et acides. Le solide saturé en gaz de sonde est ensuite soumis à une montée en température programmée pour désorber les molécules sondes préalablement adsorbées. Les pics de désorptions sont enregistrés. La position et la surface des pics indiquent respectivement la force et la quantité des sites acido-basiques.

Dans notre travail, les mesures TPD ont été effectuées avec un appareil de Micromeritics Autochem 2920. Pour une analyse donnée, le catalyseur est d'abord réduit sous 5%H_2/N_2 à 700 °C pendant 2h. Ensuite, il est refroidi à 100 °C dans un flux de He. Puis, l'adsorption de CO_2 ou NH_3 est réalisée sous un débit de 50 mL/min d'un flux de 5%CO_2/N_2 ou de 5%NH_3/N_2 pendant 60 minutes, correspondant respectivement aux analyses TPD-CO_2 ou TPD-NH_3. Par la suite, la désorption est réalisée sous He (50 mL/min) jusqu'à 800 °C avec une rampe de 10 °C/min.

3.3. Réacteurs catalytiques

3.3.1. Reformage à sec du méthane

Les tests catalytiques du procédé de reformage à sec du méthane ont été réalisés avec un réacteur à lit fixe. Le tube du réacteur est en céramique réfractaire en Al_2O_3 (diamètre interne de 8 mm, longueur de 25 cm) qui est inerte à la réaction de reformage. La Figure 44 montre le schéma de ce réacteur. Pour charger le réacteur, le tube de réacteur est d'abord rempli à moitié avec une couche de poudre d'alumine inerte (surface spécifique BET < 3 m^2/g). Puis, 340 mg de poudre de catalyseur séché qui est dilué deux fois avec de l'alumine inerte est introduit au milieu du réacteur. Finalement, le tube est complété avec une deuxième couche d'alumine inerte. La perte de charge dans le réacteur varie généralement entre 0,5 et 0,9 bar. Un thermocouple placé au milieu du lit catalytique permet de suivre et de contrôler la température du lit catalytique.

Le réacteur est alimenté par des bouteilles de gaz sous pression. Les débits volumiques des gaz ont été contrôlés par des débitmètres massiques afin d'obtenir la composition souhaitée du mélange des gaz injecté dans le réacteur. Une vanne anti-retour a été placée après chaque débitmètre massique pour la sécurité de ces derniers.

La pression totale dans le réacteur peut être réglée manuellement par un déverseur qui est placé en sortie du réacteur. Dans notre travail, l'influence de la pression a été étudiée dans la gamme de 1 à 15

bar. Le contrôle de l'ensemble des paramètres incluant la température et la composition des gaz peut être réalisé par une boite de contrôle équipée d'un écran tactile.

Une fois installé dans le tube de réacteur, le catalyseur est chauffé sous azote (70 mL/min) jusqu'à 700 °C. Ensuite, une réductionn *in-situ* à cette température est réalisée en alimentant le réacteur par un courant de 10%vol. H_2/N_2 (70 mL/min) pendant 2 h. Après la réduction, la réaction de reformage à sec est réalisée avec un mélange de CH_4, CO_2, et N_2. La composition et le débit total de ce mélange seront détaillés plus tard en fonction des études réalisées.

À la sortie du réacteur, un piège à eau utilisant le gel de silice a été utilisé pour quantifier périodiquement l'eau formée pendant la réaction. Le monoxyde de carbone et l'hydrogène sont attendus comme produits principaux de la réaction, alors que l'eau et le carbone solide comme sous-produits indésirables. Le mélange de gaz après le piège à eau est analysé par une µ-GC (modèle MyGC, Agilent). Le débit total des gaz permanents après le piège à eau est également déterminé par un débitmètre Pro Flow 6000 de Restek. La réaction de reformage conduit généralement à une augmentation de débit par rapport à celui à l'entrée du réacteur catalytique. Il est donc indispensable de mesurer le débit total en sortie du réacteur pour les calculs de conversions et de sélectivités de la réaction.

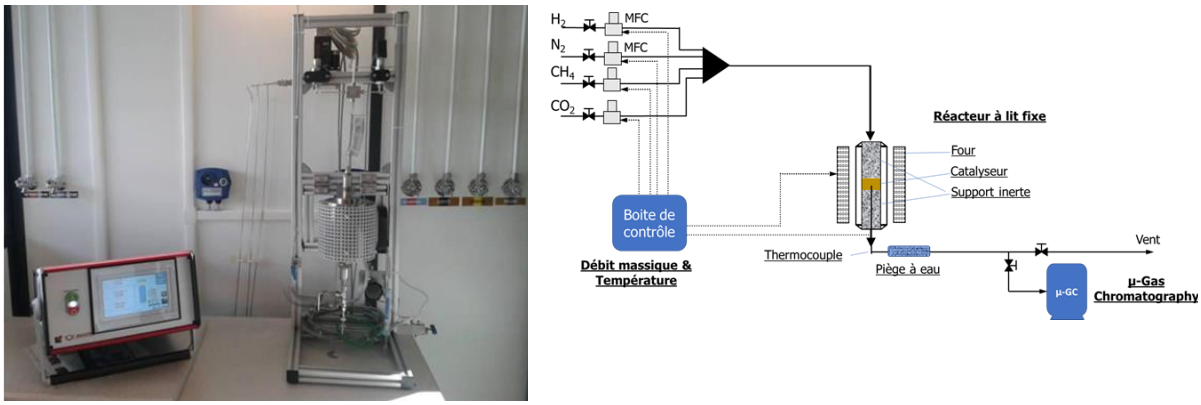


Figure 44 : Illustration du réacteur catalytique pour le reformage à sec du méthane

A partir des compositions et des débits en entrée et en sortie du réacteur, les conversions de méthane, de dioxyde de carbone, et les sélectivités en hydrogène, monoxyde de carbone, carbone solide et eau ont pu être calculées selon les équations ci-dessous :

Tableau 24 : Conversions et sélectivités des composants pour le reformage à sec du méthane

Conversion, X (%)	$X_{CH4}(\%) = \frac{Q_{CH4entrée} - Q_{CH4sortie}}{Q_{CH4entrée}} \, x \, 100$	eq. 29
	$X_{CO2}(\%) = \frac{Q_{CO2entrée} - Q_{CO2sortie}}{Q_{CO2entrée}} \, x \, 100$	eq. 30
Sélectivité, S (%)	$S_{H2}(\%) = \frac{Q_{H2formé}}{2 * (Q_{CH4entrée} - Q_{CH4sortie})} x100$	eq. 31
	$S_{CO}(\%) = \frac{Q_{COformé}}{2 * (Q_{CO2entrée} - Q_{CO2sortie})} x100$	eq. 32

	$S_C(\%) = \frac{Q_{Csformé}}{(Q_{CH4entrée} - Q_{CH4sortie}) + (Q_{CO2entrée} - Q_{CO2sortie})} x100$	eq. 33
	$S_{H2O}(\%) = \frac{Q_{H2Oformée}}{2(Q_{CO2entrée} - Q_{CO2sortie})} x100$	eq. 34

où :

X_{CH4} et X_{CO2} sont les conversions de CH_4 et de CO_2 ;

S_{H2}, S_{CO}, S_C et S_{H2O} sont les sélectivités en hydrogène, monoxyde de carbone, carbone solide, et de l'eau, respectivement.

$Q_{CH4entrée}$ et $Q_{CH4sortie}$: débit molaire du méthane (mol/min) à l'entrée et à la sortie du réacteur, respectivement ;

$Q_{CO2entrée}$ et $Q_{CO2sortie}$: débit molaire de dioxyde de carbone (mol/min) à l'entrée et à la sortie du réacteur, respectivement ;

$Q_{H2formée}$, $Q_{COformé}$ et $Q_{H2O\ formée}$: débits molaires d'hydrogène, de monoxyde de carbone et de d'eau (mol/min) produits pendant la réaction, respectivement ;

$Q_{Csformé}$: débit molaire du carbone solide (mol/min) qui est calculé par le bilan de carbone à l'entrée et à la sortie du réacteur. En fait, il est impossible de mesure directement le carbone solide formé pendant la réaction sous les conditions opératoires utilisées.

3.3.2. Tri-reformage du méthane

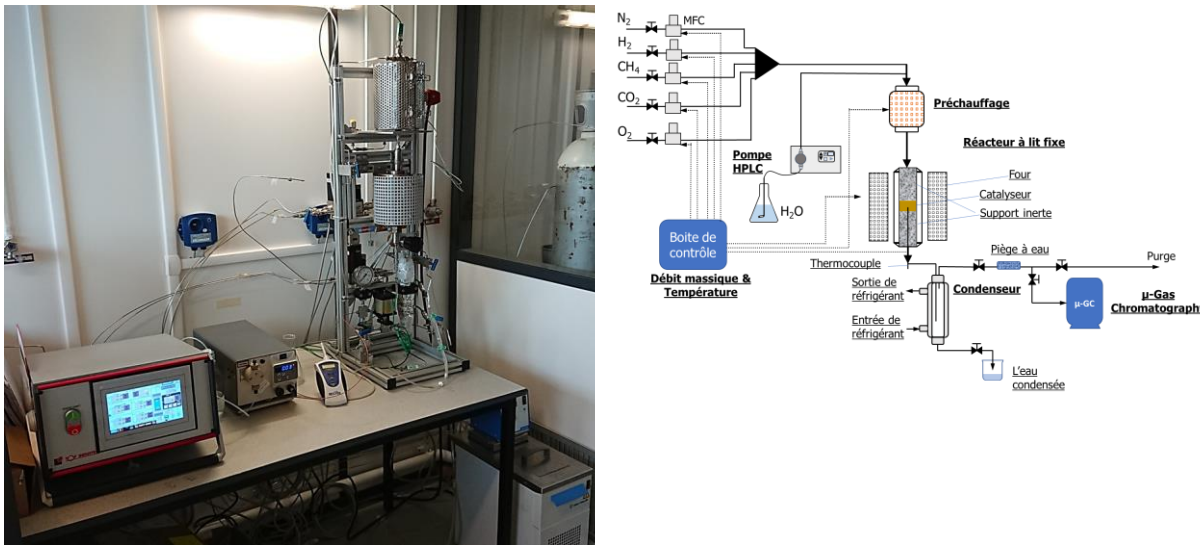


Figure 45 : Illustration du réacteur catalytique pour le tri-reformage du méthane

Pour le procédé de tri-reformage du méthane, le réacteur catalytique est presque similaire à celui du procédé de reformage à sec. En effet, le réacteur du reformage à sec a été modifié en ajoutant des voies d'alimentation en O_2 et en vapeur d'eau. Pour la vapeur d'eau, une pompe HPLC a été utilisé qui permet d'assurer avec précision des débits d'eau (en liquide) de 0,01 à 10 mL/min. Cette eau est préchauffée et vaporisée par un four de préchauffage réglé à 120°C. Ce préchauffage permet aussi la stabilisation de la température dans le réacteur de reformage. En raison de cette eau pompée qui pourrait

être en large excès pour la réaction de reformage, la vapeur d'eau à la sortie du réacteur a été condensée dans un condenseur fonctionnant avec une double enveloppe réglée à 8 °C via un bain thermostaté. Les gaz permanents après le condenseur passent à travers un tube contenant des particules de gel de silice afin d'éliminer complètement l'eau avant l'analyse par la µ-GC. La quantité d'eau à la sortie du réacteur est la somme entre l'eau contenue dans le condenseur et de celle contenue dans le tube des gels de silice.

Pour le procédé de tri-reformage, les conversions de méthane et de dioxyde de carbone sont calculées par les équations eq. 29, eq. 30 dans le Tableau 24, alors que les sélectivités en hydrogène et en monoxyde de carbone ne sont pas utilisées en raison de la variation du débit d'eau injectée au réacteur. Dans cette étude, les débits molaires des produits en sortie du réacteur sont utilisés en lieu et place de la sélectivité.

3.4. Résultats de caractérisation des supports et des catalyseurs

3.4.1. ICP-AES

Les résultats obtenus par l'ICP-AES sont montrés dans le Tableau 25 pour les supports et les catalyseurs supportés. Pour les trois supports HAP (sans Mg), le premier est un support légèrement déficitaire en calcium (rapport molaire de Ca/P = 1,61) et les deux autres sont excédentaires en calcium (rapport molaire de Ca/P = 1,73 et 1,74). L'HAP stœchiométrique n'a pas été obtenue (rapport molaire de Ca/P = 1,73 au lieu de la valeur théorique de 1,67). En fait, la synthèse d'hydroxyapatite est un procédé délicat qui dépend de beaucoup de paramètres comme : la nature et le mode d'ajout des précurseurs de calcium et de phosphate, le temps de murissement, le pH au cours de la synthèse et le pH final, et le lavage [143] [148]. Dans notre cas, les HAP obtenues ayant des rapports molaires de Ca/P différents devraient avoir des propriétés acido-basiques différentes. Cela permet d'étudier l'influence de l'acido-basicité de ces supports sur la performance des catalyseurs supportés. Pour rappel, des catalyseurs à base de nickel supporté sur des HAP stœchiométriques ont été étudiées dans le cadre de la thèse de B. Rêgo de Vasconcelos (2012-2016) dans notre équipe [109]. Les résultats catalytiques obtenus avec ces catalyseurs seront rappelés et comparés avec les catalyseurs préparés dans cette étude.

Tableau 25 : Résultats d'ICP-AES des catalyseurs à base de nickel supporté sur les supports HAP et Mg_HAP

Catalyseurs	Rapport molaire			% massique	
	Ca/P (théorie)	Mg/Ca (théorie)	(Ca+Mg)/P (théorie)	% Mg en masse (théorie)	% Ni en masse (théorie)
5Ni/HAP1,55	1,61 (1,55)	0 (0)	1,61 (1,55)	0 (0)	3,75∓0,10 (5)
5Ni/HAP1,67	1,73 (1,67)	0 (0)	1,73 (1,67)	0 (0)	3,96∓ 0,20 (5)
5Ni/HAP1,75	1,74 (1,75)	0 (0)	1,74 (1,75)	0 (0)	3,91∓0,28 (5)
5Ni/0,1Mg_HAP	1,60 (1,52)	0,14 (0,10)	1,82 (1,67)	2,4 (2,2)	3,96∓0,10 (5)
5Ni/0,3Mg_HAP	1,25 (1,28)	0,44 (0,30)	1,81 (1,67)	6,9 (5,8)	4,07∓0,33 (5)
5Ni/0,5Mg_HAP	1,10 (1,11)	0,53 (0,50)	1,64 (1,67)	6,2 (8,5)	3,98∓0,27 (5)

Pour les trois supports Mg_HAP, des différences entre les valeurs obtenues par ICP-AES et les valeurs théoriques sont observées pour les rapports molaires de Ca/P, Mg/Ca et (Ca+Mg)/P. Si les valeurs analytiques (par ICP-AES) du rapport Ca/P sont proches de celles théoriques, les différences sont assez importantes pour le rapport Mg/Ca. Cela indique qu'une partie de calcium n'a pas été précipitée et est perdue sous forme soluble dans le filtrat. Plus la teneur théorique en Mg est élevée,

moins cette perte est importante. Au niveau du rapport (Ca+Mg)/P, les valeurs obtenues par ICP-AES sont bien plus importantes que celles théorique pour les deux catalyseurs 5Ni/0,1Mg_HAP et 5Ni/0,3Mg_HAP. Cela indique qu'une perte d'anions de phosphate sous forme soluble dans le filtrat a eu lieu. Pour le dernier catalyseur (5Ni/0,5Mg_HAP), le rapport (Ca+Mg)/P analytique est légèrement plus petit que le théorique, qui suggère une perte de calcium et de magnésium sous forme soluble. Finalement, la teneur en Mg analysée peut être plus grande ou plus petites que la valeur théorique, expliquée respectivement par la perte de phosphate ou de Mg sous forme soluble dans le filtrat. On suppose que cette déstabilisation pourrait être associée à la formation d'autres phases telles que le whitlockite ($Ca_{57}Mg_6P_{42}O_{168}$) (comme discuté plus tard dans les résultats DRX) ou encore à l'insertion d'anions CO_3^{2-} et la formation de HPO_4^{2-} (au lieu de PO_4^{3-}).

La teneur en nickel des six catalyseurs varie entre 3,75∓0,10 et 4,07∓0,33 % (en masse). Ces valeurs sont plus petites que la valeur théorique de 5%. Deux raisons possibles pour expliquer cette différence sont : i) la perte du précurseur de nitrate de nickel sur les parois des flacons lors de la synthèse par imprégnation à sec. Cette perte peut être importante quand la préparation est réalisée avec des petites quantités de l'ordre de quelques g comme dans notre cas ; et ii) la teneur théorique en nickel de 5% en masse a été calculée pour le nickel métallique, mais comme les catalyseurs ont été calcinés sous air avant les analyses ICP-AES, probablement le nickel existe sous forme d'oxydes et non métallique qui réduit légèrement la teneur massique en nickel. Cette différence entre la teneur réelle et la teneur théorique du métal actif d'un catalyseur préparé par l'imprégnation à sec est généralement observée pour d'autres systèmes catalytiques (d'autres métaux et d'autres supports).

3.4.2. FTIR

Les spectres infrarouges des supports HAP et Mg-HAP ainsi que ceux des catalyseurs Ni/HAP et Ni/Mg_HAP sont montrés dans les Figure 46 et Figure 47.

Sur la Figure 46, la structure apatitique est présente dans tous les supports synthétisés à différents rapports molaires de Ca/P et à différentes teneurs en Mg. Les bandes de vibration caractéristiques de la structure apatitique ont été observés à 565, 603, 960, 1037, 1091 cm^{-1} pour les groupements $(PO_4)^{3-}$ et 636 et 3572 cm^{-1} pour les groupements d'OH^- [149], [150].

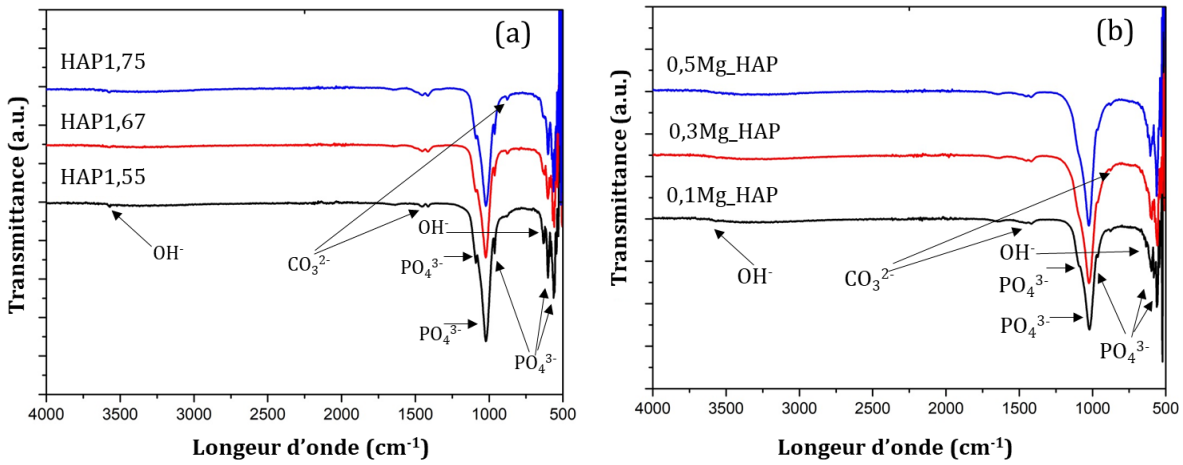


Figure 46 : Spectres FTIR des supports HAP à différents rapports molaires de Ca/P (a) et Mg_HAP (b)

Les bandes de vibration à 873, 1414 et 1454 cm^{-1} peuvent être attribuées aux groupements CO_3^{2-}, ce qui peut être expliqué par l'insertion de CO_2 dans la structure apatitique lors de la synthèse (dissolution de CO_2 atmosphérique dans la solution de synthèse) et/ou pendant le contact des supports

avec de l'air [151]. Il existe deux types de substitution de CO_3^{2-} dans les hydroxyapatites : les carbonates de type A dans lequel les anions CO_3^{2-} remplacent les ions d'hydroxyles et ceux de type B dans lequel les anions CO_3^{2-} remplacent les ions PO_4^{3-}. Dans notre étude, la substitution du type B a été observée en accord avec la littérature [152], [153]. Cette substitution pourrait expliquer en partie la diminution du phosphate dans la structure apatitique et donc l'augmentation du rapport molaire de Ca/P ou (Ca+Mg)/P comme montrés dans les résultats d'ICP-AES. L'incorporation de magnésium semblait avoir un effet sur la structure apatitique, entrainant un élargissement de bandes PO_4^{3-} dans les régions d'élongation (1030 cm^{-1}) et de déformation (565 cm^{-1}) ainsi qu'une diminution de l'intensité de ces bandes (PO_4^{3-}) [154].

La Figure 47 montre les spectres FTIR des catalyseurs contenant 5% en masse de Ni supporté sur les supports apatitiques, après calcination sous air à 700 °C. Nous retrouvons notamment les pics caractéristiques des groupements de PO_4^{3-} et de OH. L'ajout de nickel ne provoque pas de modifications significatives des signaux FTIR par rapports à ceux des supports correspondants. Toutefois, une bande d'absorption à 1383 cm^{-1} a été observée pour les catalyseurs au nickel supporté qui pourrait être attribuée aux groupements de nitrate résiduels provenant des précurseurs de nickel [150] (malgré la calcination à 700 °C qui devrait permettre la décomposition thermique totale de nitrate). En plus, la bande à 877 cm^{-1} qui a précédemment été attribuée aux groupements de CO_3^{2-} pourrait également être attribuée aux groupements de NO_3^- [150].

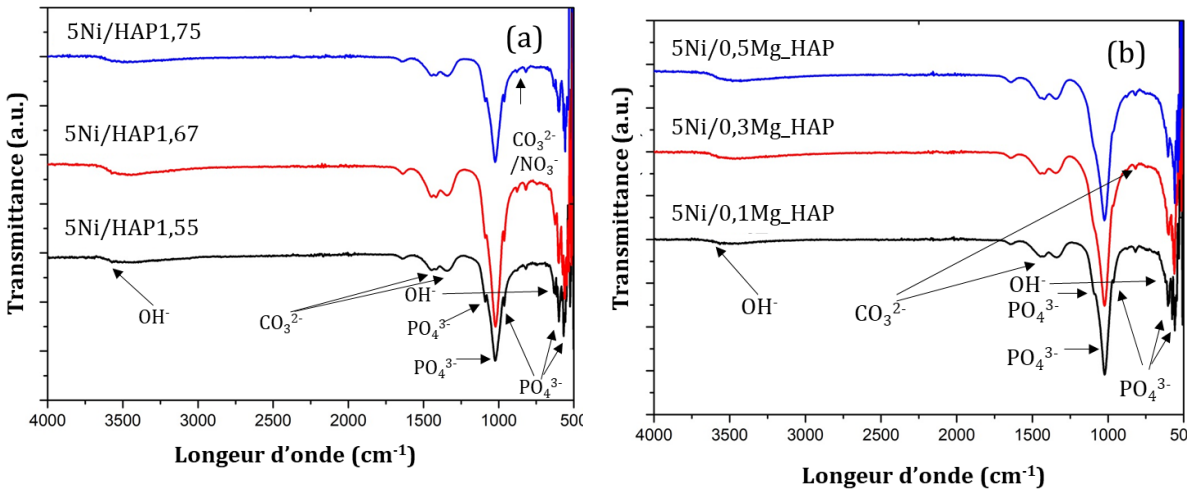


Figure 47 : Spectres FTIR des catalyseurs au nickel préparés sur les supports HAP (a) et sur les supports Mg_HAP (b)

3.4.3. ATG-ATD

Les pertes de masse des supports HAP et Mg_HAP (qui ont préalablement été séchés à 105°C pendant 1 nuit en étuve) en fonction de la température de 30 à 1000 °C sont montrées dans la Figure 48. Les courbes DTG sont les dérivées de la perte de masse qui permettent de mieux visualiser les changements de masse. Les résultats du couplage ATG-MS de certains supports sont montrés dans la Figure 49, pour les émissions de CO_2 et H_2O. Le comportement thermique des supports sont similaires mais l'amplitude des pertes de masse de chaque support est différente. Plusieurs petits pics de DTG sont observés entre 30 et 200°C, qui se sont superposés. Ces pics correspondent à la perte de masse de l'eau physisorbée sur la surface des supports (avant 100°C) et possiblement la déshydratation du MCPM (mono-calcium phosphate monohydrate, $Ca(H_2PO4)_2 \cdot H_2O$) entre 100 et 200 °C selon l'équation suivante [155] :

$Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O \rightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + H_2O$

Entre 200 et 700 °C, tous les supports ont des faibles pertes de masses consécutives et régulières qui ne conduisent pas à des pics de DTG. Ces pertes de masse sont dues à la déshydratation et la décarbonatation comme montrées dans la Figure 49. La déshydratation pourrait avoir lieu à partir des hydrogénophosphates contenant de faibles quantités des anions de $H_2PO_4^-$ et HPO_4^{2-} [156] La décarbonatation pourrait être expliqué par les anions de CO_3^{2-} chimisorbées sur les sites basiques. Entre 700 et 850 °C, des pics DTG sont observés pour certains solides qui sont aussi dus aux déshydratation et décarbonatation. La déshydratation dans cette zone pourrait être due soit à la condensation des groupes HPO_4^{2-} qui sont incorporés dans le réseau d'apatite déficient cationique en pyrophosphate (eq. 35) suivie par la transformation du pyrophosphate en phosphates (eq. 36) [106], soit à une décomposition partielle de la HAP et Mg_HAP en β-TCP [157]. La température de ces déshydratations diminue lorsque la concentration de Mg dans les supports Mg_HAP augmente, comme observé précédemment par Baravelli [158]. La décarbonatation est due à la décomposition des anions de CO_3^{2-} insérées dans la structure apatitique [73]. Pour tous les 6 supports, les pertes de masse n'ont pas fini à 1000 °C, et sont probablement liées à la déshydratation des groupements d'hydroxyle de la structure apatitique à haute température [159].

$$HPO_4^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}P_2O_7^{4-} + H_2O \uparrow \qquad \text{eq. 35}$$

$$P_2O_7^{4-} + 2OH^- \rightarrow 2PO_4^{3-} + H_2O \uparrow \qquad \text{eq. 36}$$

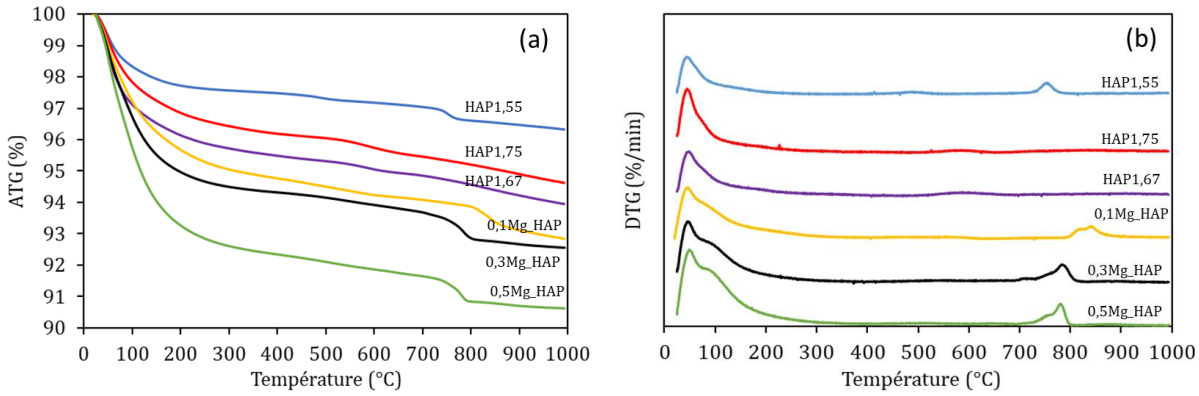


Figure 48 : Perte de masse des supports HAP et Mg_HAP en fonction de la température : (a) courbes ATG et (b) courbes DTG

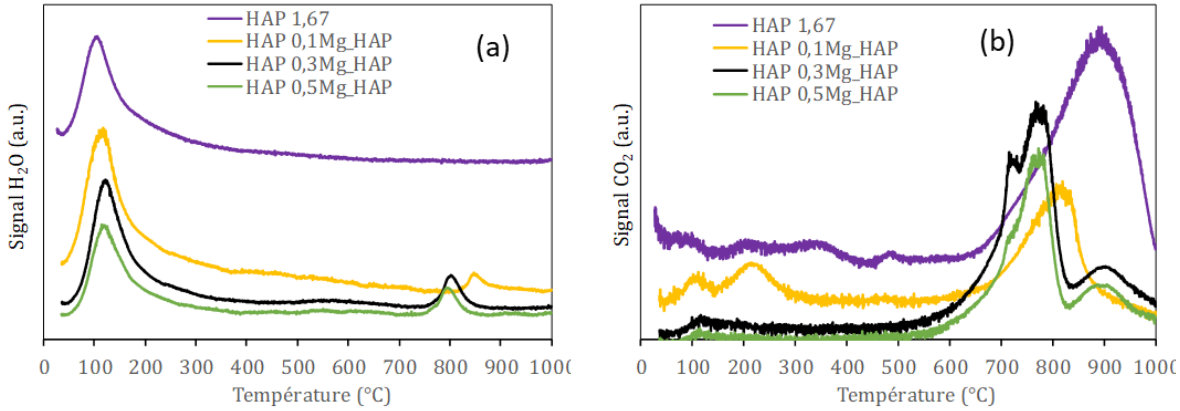


Figure 49 : Signaux d'émission de H_2O (a) et CO_2 (b) émis pendant l'analyse ATG-MS

3.4.4. DRX

Les diffractogrammes DRX des catalyseurs à base de nickel supportés sur les supports HAP et Mg_HAP qui ont préalablement été calcinés sous air à 500 et à 700 °C sont montrés dans la Figure 50. Les échantillons Ni/HAP1,55 ; Ni/HAP1,67 et Ni/HAP1,75 calcinés à 500 °C montrent la phase cristalline d'hydroxyapatite (groupe spatial $P6_{3/m}$) ayant les pics caractéristiques aux angles *2θ* de 25,9, 31,8, 32,9, 46,8 et 49,7°. Lorsque ces catalyseurs sont calcinés à 700 °C, les mêmes pics sont aussi observés, mais les pics sont plus fins ce qui indique une meilleure cristallinité. Un nouveau pic à l'angle *2θ* de 32,2 correspondant au plan cristallin (112) apparaît, il appartient aussi à la structure apatitique. En dehors de la phase apatitique, aucun autre calcium de phosphate n'a pu être détecté par la DRX. Les composants minoritaires tels que MCPM et TCP pourraient être convertis en HAP sous l'effet thermique à 500-700 °C ou leurs teneurs ne sont pas suffisantes pour être détectés par la DRX. Les pics caractéristiques d'oxyde de nickel (NiO) ont été observés aux angles *2θ* de 37,32, 43,36 et 63,52°.

Pour les catalyseurs préparés avec les supports Mg_HAP et qui ont été calcinés à 500 °C, à faible teneur en Mg (2,2% en masse en Mg dans le cas du catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP), seule la phase apatitique est détectée pour le support utilisé dont les pics sont comparables à ceux des supports HAP sans dopage au Mg. Sans détection d'autres phases telles que l'oxyde ou l'hydroxyde de magnésium, il serait possible que les cations Mg^{2+} soient incorporées dans la structure apatitique à la place de Ca^{2+}. Mais la faible teneur en Mg pourrait aussi limiter la détection par DRX des phases cristallines contenant du magnésium dans ce catalyseur. Ce même catalyseur calciné à 700 °C montre la même structure cristalline mais avec une meilleure cristallinité et l'apparition du pic à 32,2° comme observé précédemment pour les catalyseurs préparés avec les supports HAP. Au contraire, pour les teneurs plus importantes en Mg, les catalyseurs 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP calcinés à 500 °C montrent aussi la structure apatitique, mais les pics principaux aux alentours de 30-35° se superposent et forment un large pic indiquant une faible cristallinité de ces catalyseurs malgré la calcination à 500 °C. L'oxyde mixte de Mg et de Ni pourrait aussi être présent. Après une calcination à 700 °C, ces catalyseurs montrent la formation de whitlockite ($Ca_{57}Mg_6(PO_4)_{42}$, ICDD : 96-901-2138). La formation de whitlockite a précédemment été observée par Fadeev et al. [160] sous les conditions de synthèse similaires (co-précipitation à partir des mêmes précurseurs de Ca, Mg et P). Ils ont notamment mis en évidence la formation de whitlockite qui est favorable par l'augmentation de la teneur en Mg et de la température de calcination [160]. Pour tous ces trois catalyseurs à base de Ni supporté sur Mg_HAP, les particules de NiO ont bien été formés avec ses pics caractéristiques aux angles *2θ* de 37,2, 43,2 et 63,52°. A partir des résultats DRX, la taille des cristallites de NiO ont pu être calculée par l'équation de Scherrer (Tableau 26). La taille des cristallites de NiO varie entre 21,4 et 27,8 nm.

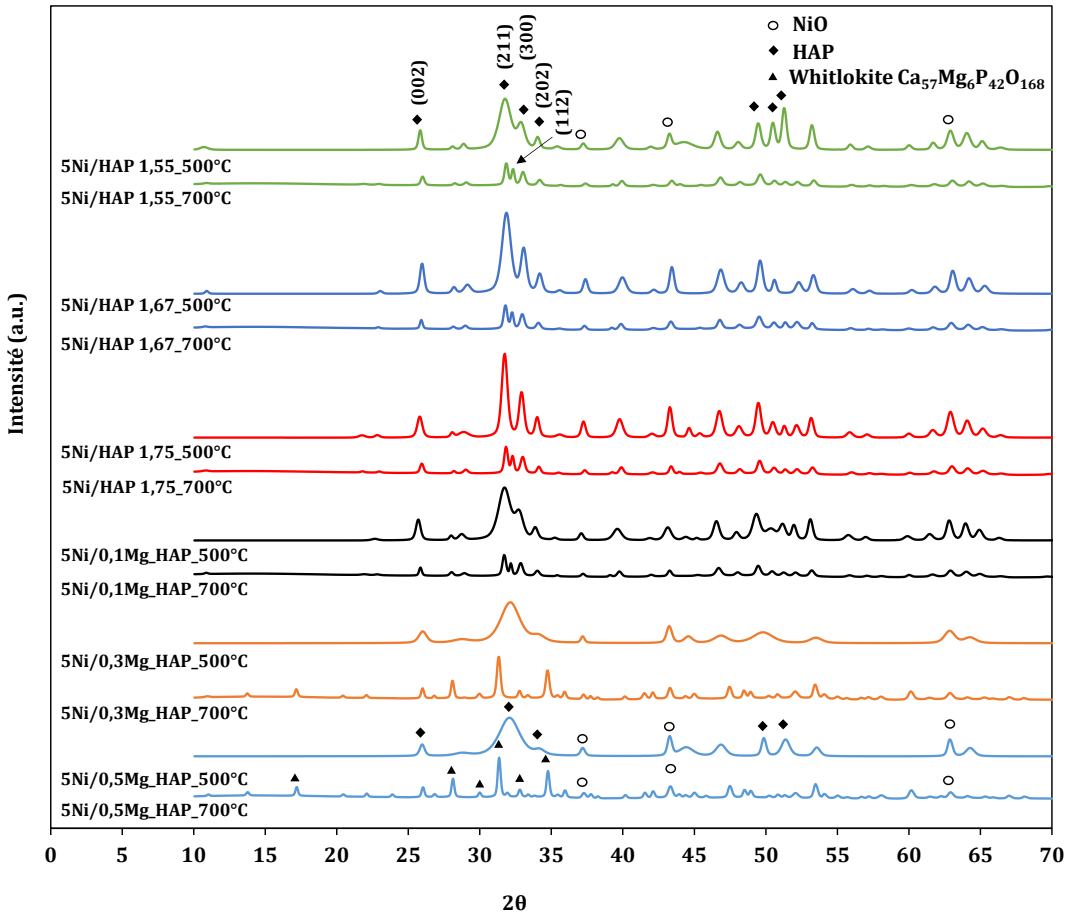


Figure 50 : Diffractogrammes DRX des catalyseurs à base de nickel supporté sur HAP et Mg_HAP

Tableau 26 : Taille moyenne de cristallites de NiO des catalyseurs

Catalyseurs	Taille des cristallites de NiO (nm)	Taille moyenne des particules de NiO par MET (nm)
5Ni/HAP1,55	27,8	39,5
5Ni/HAP1,67	24,4	40,3
5Ni/HAP1,75	25,9	NA
5Ni/0,1Mg_HAP	22,0	53,9
5Ni/0,3Mg_HAP	26,6	50,5
5Ni/0,5Mg_HAP	21,4	NA

3.4.5. MEB et MET

3.4.5.1. Supports HAP et Mg_HAP

La morphologie de certains supports HAP et Mg_HAP a été étudiée par MET et la Figure 51 montre un exemple des images obtenues. Les supports HAP sans dopage au Mg présentent principalement la morphologie de bâtonnet allongé d'environ 30 à 90 nm de long. Les HAP dopées au Mg (Mg_HAP) montrent aussi la morphologie de bâtonnet dont la taille est plus allongée par rapport aux supports HAP.

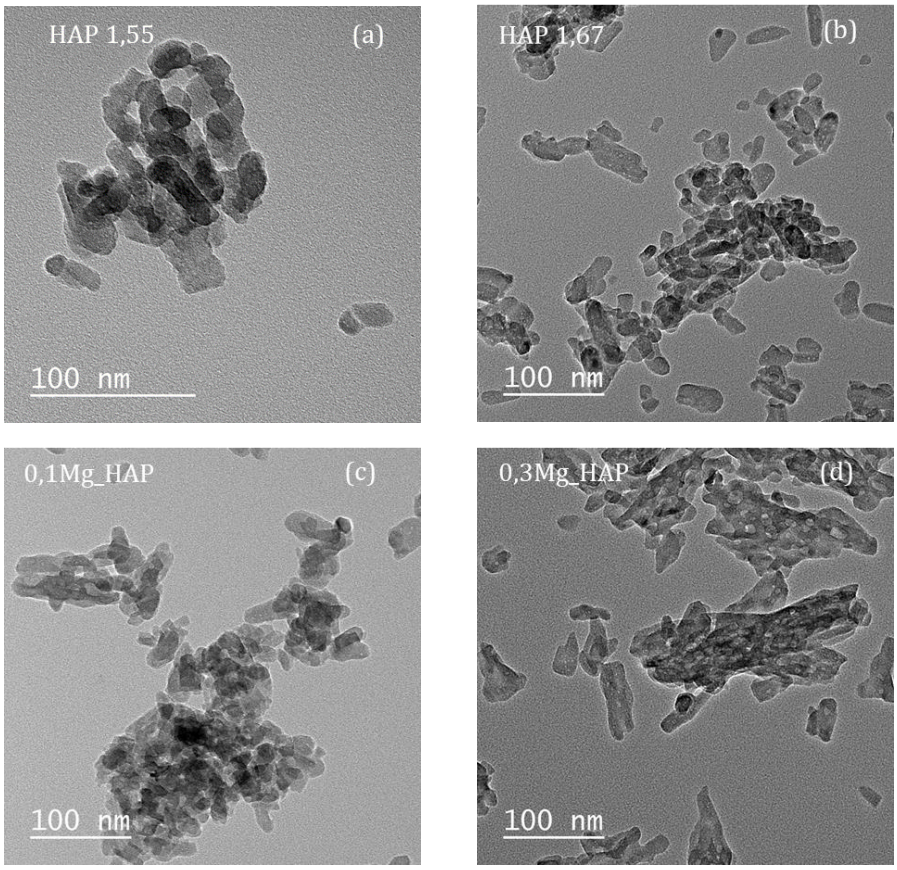


Figure 51 : Morphologie des supports HAP1,55 (a), HAP1,67 (b), 0,1Mg_HAP (c) et 0,3Mg_HAP (d)

3.4.5.2. Catalyseurs au Ni supportés

La morphologie des catalyseurs de Ni/HAP et de Ni/Mg_HAP calcinés à 700 °C a été étudiée à la fois par la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transition (MET). La Figure 52 montre les images obtenues par MEB. Comme mentionné précédemment, les supports HAP et Mg_HAP ont été tamisées entre 125 à 315 µm. Les supports HAP contiennent davantage de particules de taille similaire et assez grande. Au contraire, les supports Mg_HAP contiennent davantage de particules de tailles plus petites car ils sont plus fragiles au broyage et tamisage, en particulier pour 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP.

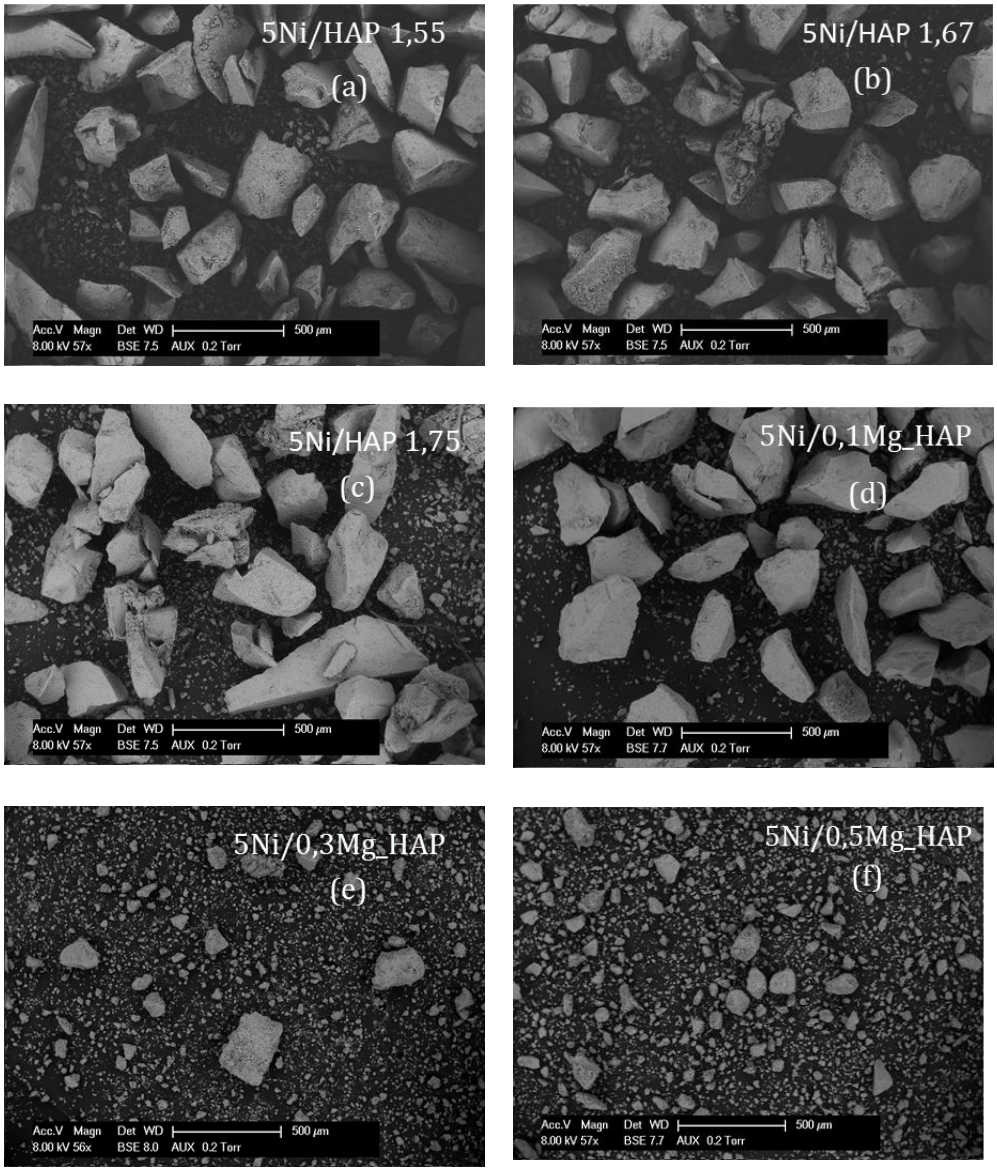


Figure 52 : Images obtenues par MEB des catalyseurs au nickel supportés

La Figure 53 montre des images MEB à un agrandissement plus important. A cette échelle, les particules d'oxyde de nickel (NiO selon les analyses DRX pour les catalyseurs calcinés à 700 °C) sont visibles. Les catalyseurs préparés avec les supports HAP et avec 0,1Mg_HAP montrent clairement les particules d'oxyde de nickel de taille qui est grossièrement estimée aux alentours de 30-50 nm. Ces particules sont distribuées de façon relativement homogène sur la surface des supports. Pour les catalyseurs préparés avec les supports 0,3Mg_HAP et 0,5Mg_HAP, la taille des particules de NiO semble diminuer. La densité de ces particules baisse aussi. Pour confirmer ces observations, certains catalyseurs ont été analysés par MET qui permet une observation à un agrandissement plus important (Figure 54).

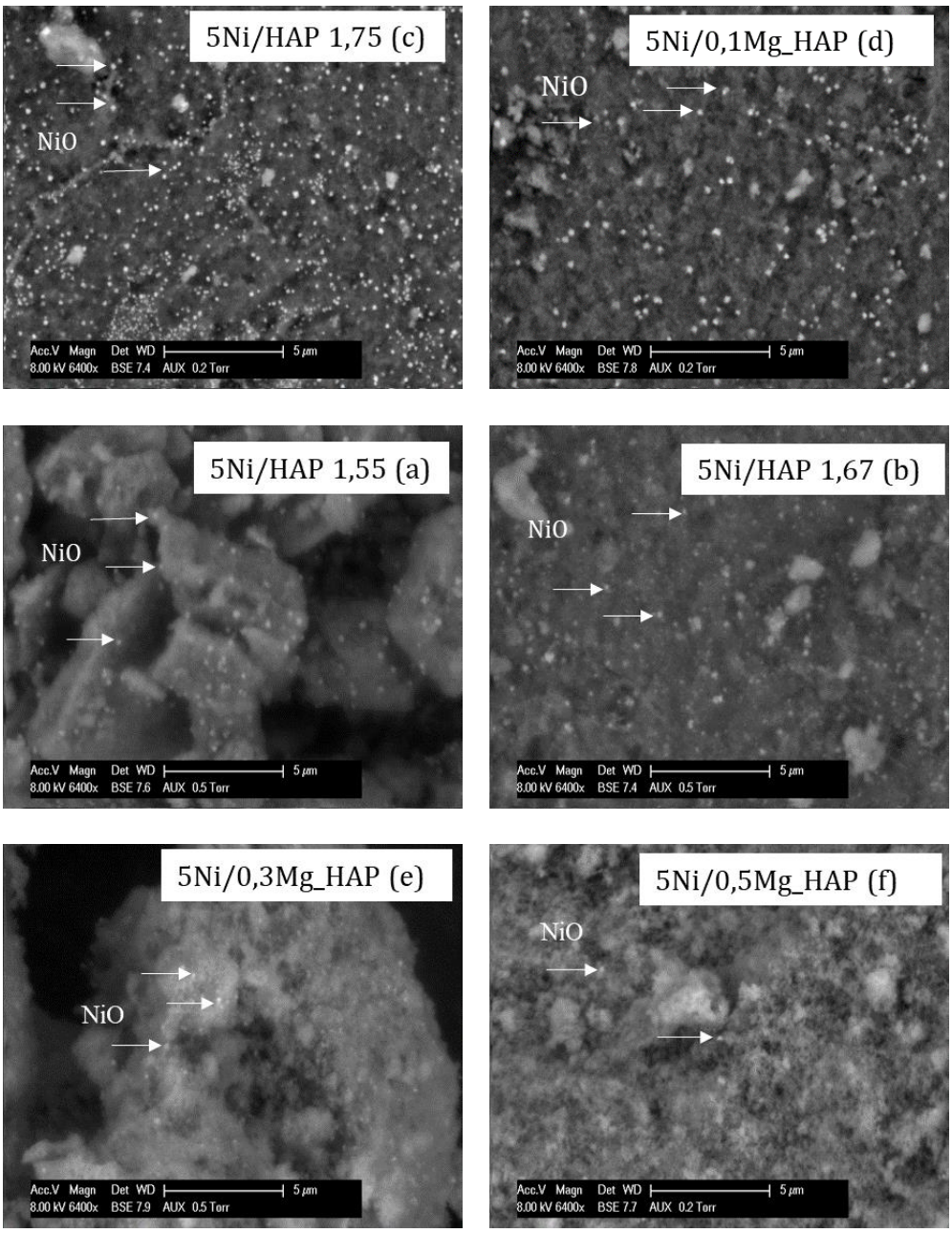


Figure 53 : Images obtenues par MEB des catalyseurs de Ni/HAP et Ni/Mg_HAP

La Figure 54 montre les images MET de 4 catalyseurs au nickel supportés sur HAP et Mg_HAP. Dans tous les cas, la taille des particules de NiO varie entre 14 et 120 nm. Généralement, ces particules ne sont pas sphériques. Dans certains cas, une agglomération des particules de NiO est observée (par exemple Figure 54 (c)). A partir des images TEM de chaque catalyseur, la distribution de la taille des particules de NiO a été déterminée et les résultats sont montrés dans la Figure 55. La plupart des particules se trouvent dans la gamme de 14 à 70 nm. Pour les deux catalyseurs préparés sur les supports HAP, la taille des particules d'oxyde de nickel est influencée par le rapport molaire Ca/P : plus le rapport molaire Ca/P est grand, plus la taille des particules est grande. Cela a précédemment été observé dans l'étude de Boukha et al. [161] lorsqu'ils ont étudié l'effet du rapport molaire Ca/P des catalyseurs Ni/HAP dans le reformage à sec du méthane. La taille moyenne des particules de NiO de chaque catalyseur a pu aussi être calculée (sauf pour 5Ni/HAP1,75 et 5Ni/0,5Mg_HAP qui n'ont pas été analysés par MET) comme montrée dans le Tableau 26. Les résultats sont cohérents par rapport à la taille des cristallites calculée par la DRX.

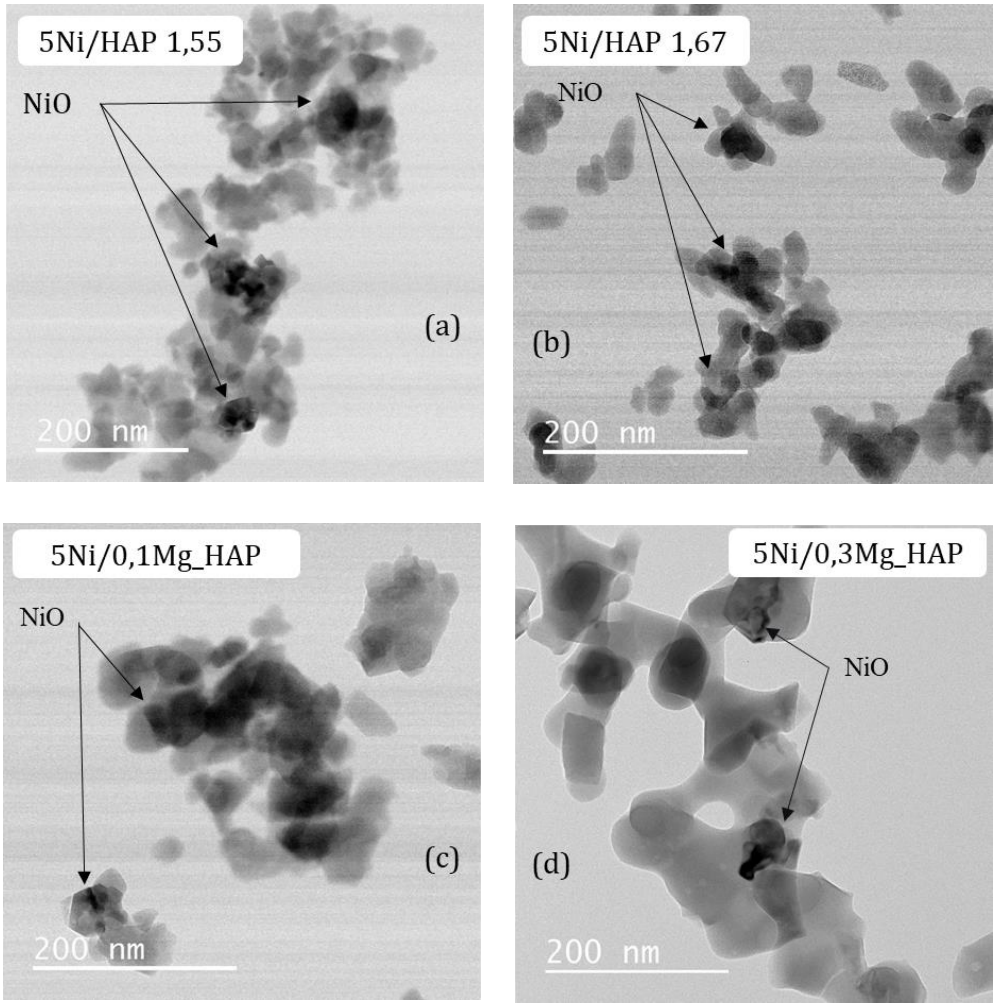


Figure 54 : Images obtenues par MET des catalyseurs à base de nickel supporté sur HAP et sur Mg_HAP

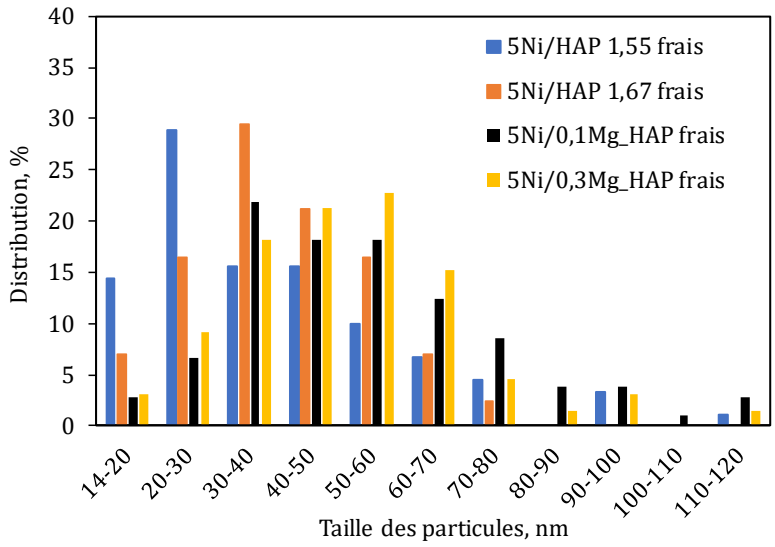


Figure 55 : Distribution de la taille des particules NiO des catalyseurs frais calcinés à 700 °C

La présence de Mg dans les supports Mg_HAP a été confirmée par des analyses ponctuelles par EDX. Pour mettre en évidence la répartition de Mg, Ca, P et Ni, la cartographie de ces éléments a aussi

été faite pour quatre catalyseurs (5Ni/HAP1,55, 5Ni/HAP1,67, 5Ni/0,1Mg_HAP, 5Ni/0,3Mg_HAP). Les résultats sont montrés dans les figures Figure 56 - Figure 59 ci-dessous.

Pour le catalyseur 5Ni/HAP1,55 (Figure 56) les deux éléments principaux du support HAP1,55 sont Ca et P. Ils sont répartis de façon homogène par rapport aux particules de catalyseur cartographiées. Les particules à base de nickel (NiO) sont bien visibles avec notamment le cas de deux particules isolées d'environ 30 nm, et d'un petit agglomérat de quelques particules primaires.

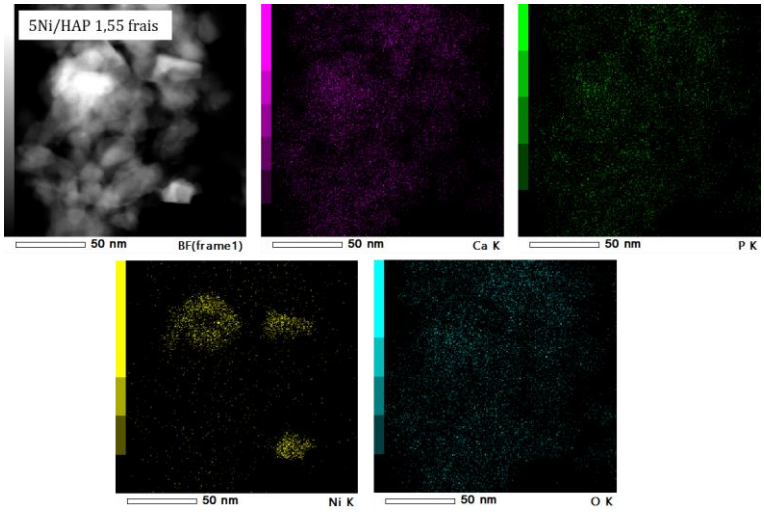


Figure 56: Cartographie par EDX des éléments du catalyseur 5Ni/HAP1,55. Pour la lecture de ces images, référez-vous à la version électronique

Pour le catalyseur 5Ni/HAP1,67 (Figure 57), il est similaire par rapport au catalyseur 5Ni/HAP1,55. Les deux éléments principaux du support HAP1,67 sont Ca et P. Ils sont aussi répartis de façon homogène par rapport aux particules de catalyseur cartographiées. Les particules à base de Ni (oxyde de nickel) sont bien visibles avec notamment le cas d'une particule isolée d'environ 40 nm, et d'un petit agglomérat de quelques particules primaires.

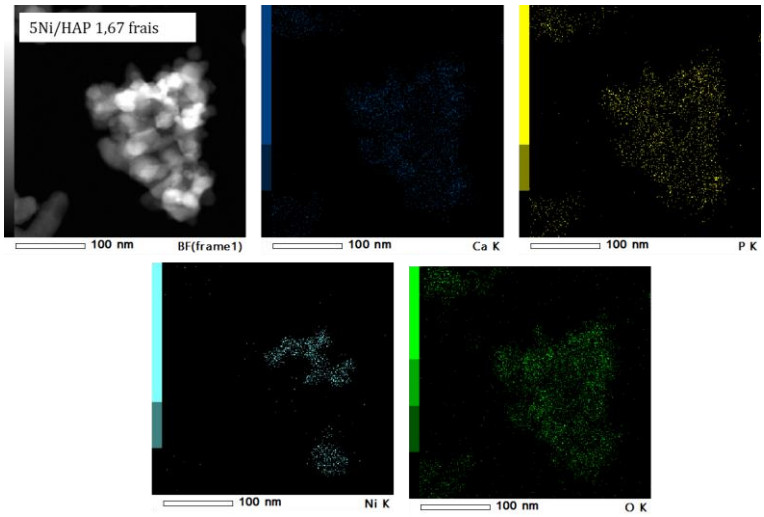


Figure 57 : Cartographie par EDX des éléments du catalyseur 5Ni/HAP1,67. Pour la lecture de ces images, référez-vous à la version électronique

Pour le catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP (Figure 58) les trois éléments principaux du support sont Ca, Mg et P. Il est évident de trouver que ces éléments sont également répartis de façon homogène par rapport aux particules cartographiées. Malgré la faible teneur en Mg substitué dans l'apatite (2,2 % en masse), Mg est bien clair et sa répartition homogène démontre qu'il s'intègre à la structure apatitique,

en combinaison avec le phosphore. Au niveau des particules NiO, les particules à base de Ni sont bien visibles, la taille est inférieure à 50 nm dans le cas de cet exemple.

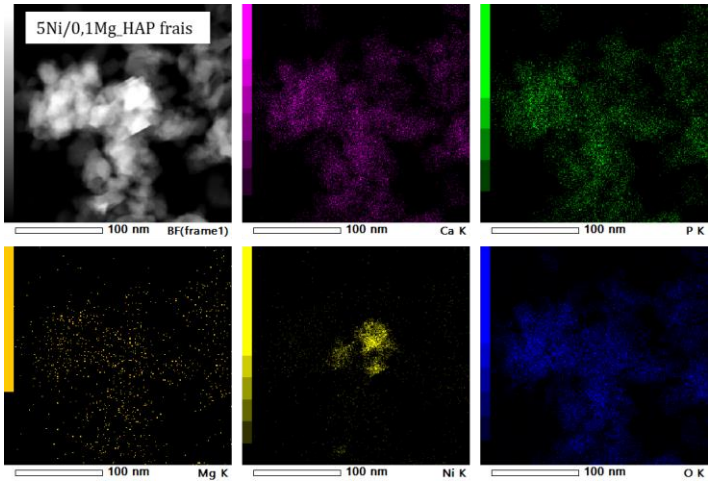


Figure 58 : Cartographie par EDX des éléments du catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP. Pour la lecture de ces images, référez-vous à la version électronique

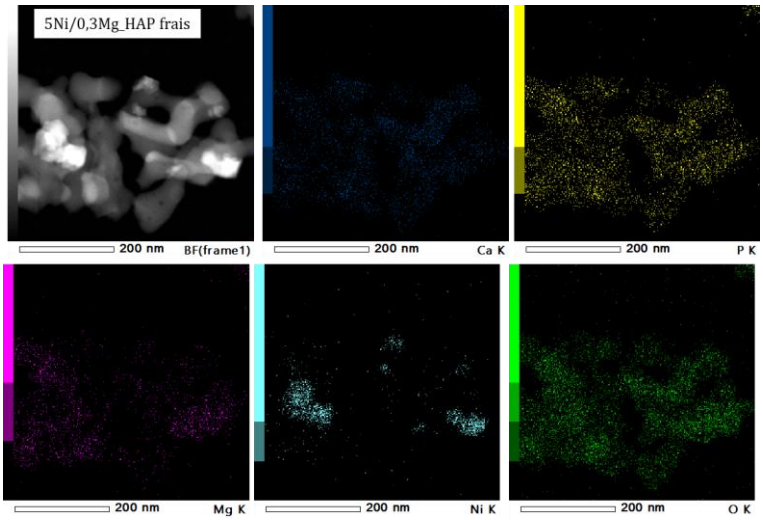


Figure 59 : Cartographie par EDX des éléments du catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP. Pour la lecture de ces images, référez-vous à la version électronique

Pour le catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP (Figure 59), les trois éléments principaux du support sont Ca, Mg et P. Ces éléments sont également répartis de façon homogène par rapport aux particules cartographiées. Cela démontre que le magnésium a bien participé à la formation de la matrice du support 0,3Mg_HAP, en combinaison avec le phosphore. Comme attendu, les particules à base de Ni sont bien visibles, la taille est inférieure à 50 nm dans cet exemple.

3.4.6. Isotherme d'adsorption–désorption de l'azote

Les propriétés texturales telles que la surface spécifique, le volume poreux et la distribution en taille de pores ont été déterminées par la mesure d'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K.

Les courbes d'isothermes d'adsorption-désorption obtenues pour les supports HAP et Mg_HAP (Figure 60) sont de type IV selon le classement d'IUPAC [162]. Ce sont donc des matériaux mésoporeux. Les trois supports HAP ont une boucle d'hystérésis de type H1 (Figure 60 a) qui est associée à des solides présentant une distribution de tailles de pores étroite [162] Cela est confirmé par les résultats de distribution de tailles de pores obtenus par la méthode BJH (Figure 60 (c)). Chaque

support HAP présente une distribution monomodale de tailles de pores dont le pic se trouve aux alentours de 22-31 nm (Tableau 27).

Le support 0,1Mg_HAP a également une boucle d'hystérésis de type H1 (Figure 60 (b)) avec une distribution monomodale de tailles de pores, qui ressemble à celles des supports HAP. Au contraire, les deux supports 0,3Mg_HAP et 0,5Mg_HAP possèdent une boucle d'hystérésis de type H3 (Figure 60 (b)). Ce sont donc des solides dont les pores sont en fente de taille non-uniforme [162]. L'analyse de la distribution de tailles de pores de ces deux supports confirme ce résultat ; les tailles des pores de ces deux supports étant distribuées dans une large gamme jusqu'à 120 nm (Figure 60 (d)).

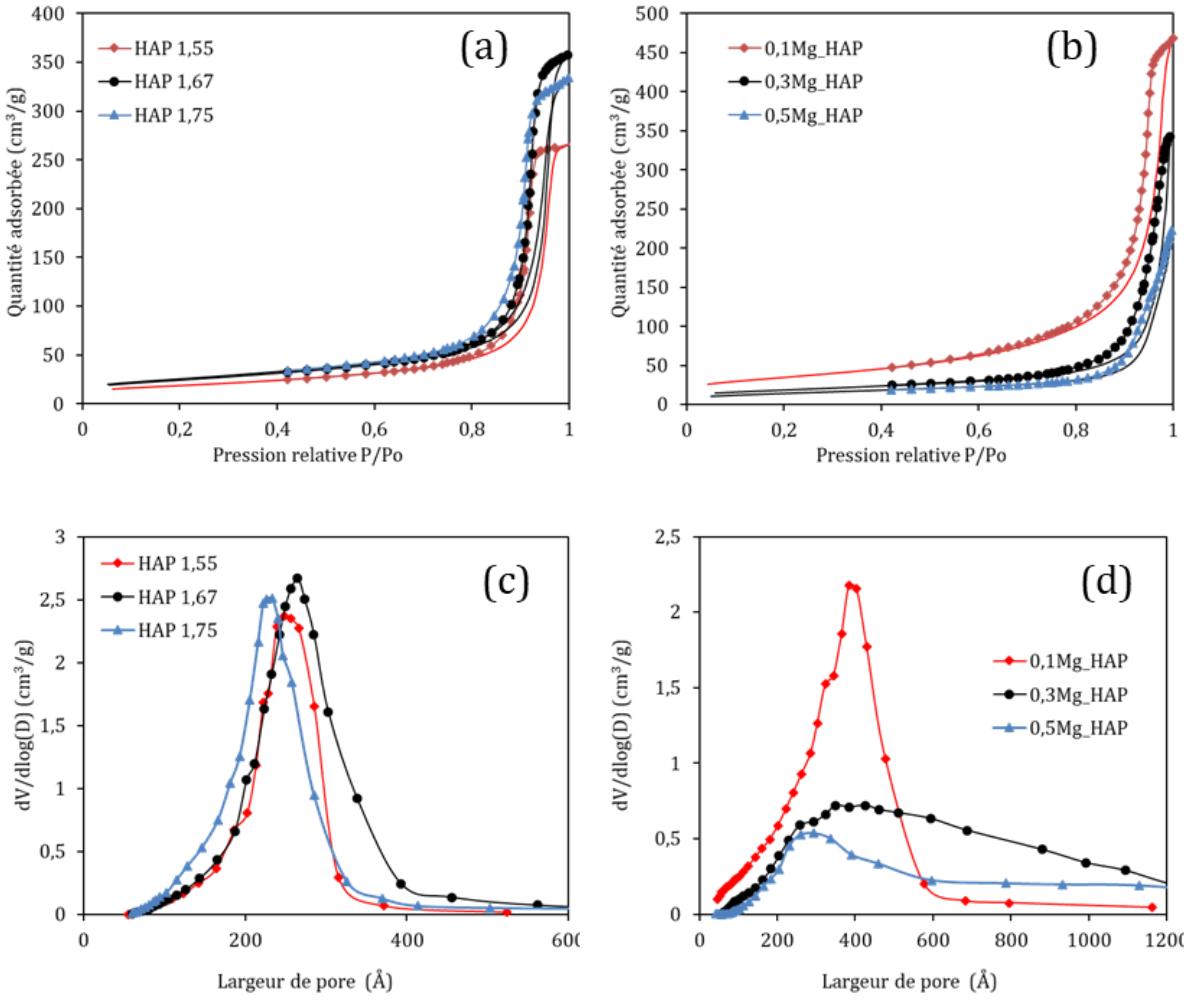


Figure 60 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et distribution de taille de pores des supports HAP et Mg_HAP

Les isothermes obtenus avec tous les catalyseurs à base de nickel supportés sur les supports HAP et Mg_HAP sont présentés dans la Figure 61. Le dépôt de nickel par la méthode d'imprégnation à sec n'a pas d'impact majeur sur l'allure des isothermes précédemment obtenus avec les supports (Figure 60).

A partir de ces isothermes, les propriétés texturales des supports et des catalyseurs ont pu être déterminées et sont résumées dans le Tableau 27. La surface spécifique des supports est relativement élevée (55-125 m^2/g). La surface spécifique augmente avec l'augmentation du rapport Ca/P de 1,55 à 1,75. L'incorporation de Mg en faible quantité conduit à une augmentation significative de la surface spécifique à 125 m^2/g pour le support 0,1Mg_HAP (90 m^2/g pour la HAP1,75). Néanmoins, à une quantité de Mg plus élevée (0,3Mg_HAP et 0,5Mg_HAP), la surface spécifique diminue. Le dépôt du

Ni a conduit à une diminution du volume poreux et de la surface spécifique. D'ailleurs, avec le dépôt de nickel sur les supports, la taille moyenne des pores augmente légèrement. Cela suggère que le dépôt de Ni s'est fait de préférence dans les pores de tailles les plus petites conduisant à une augmentation de la taille moyenne des pores ; le volume poreux total étant diminué à chaque reprise.

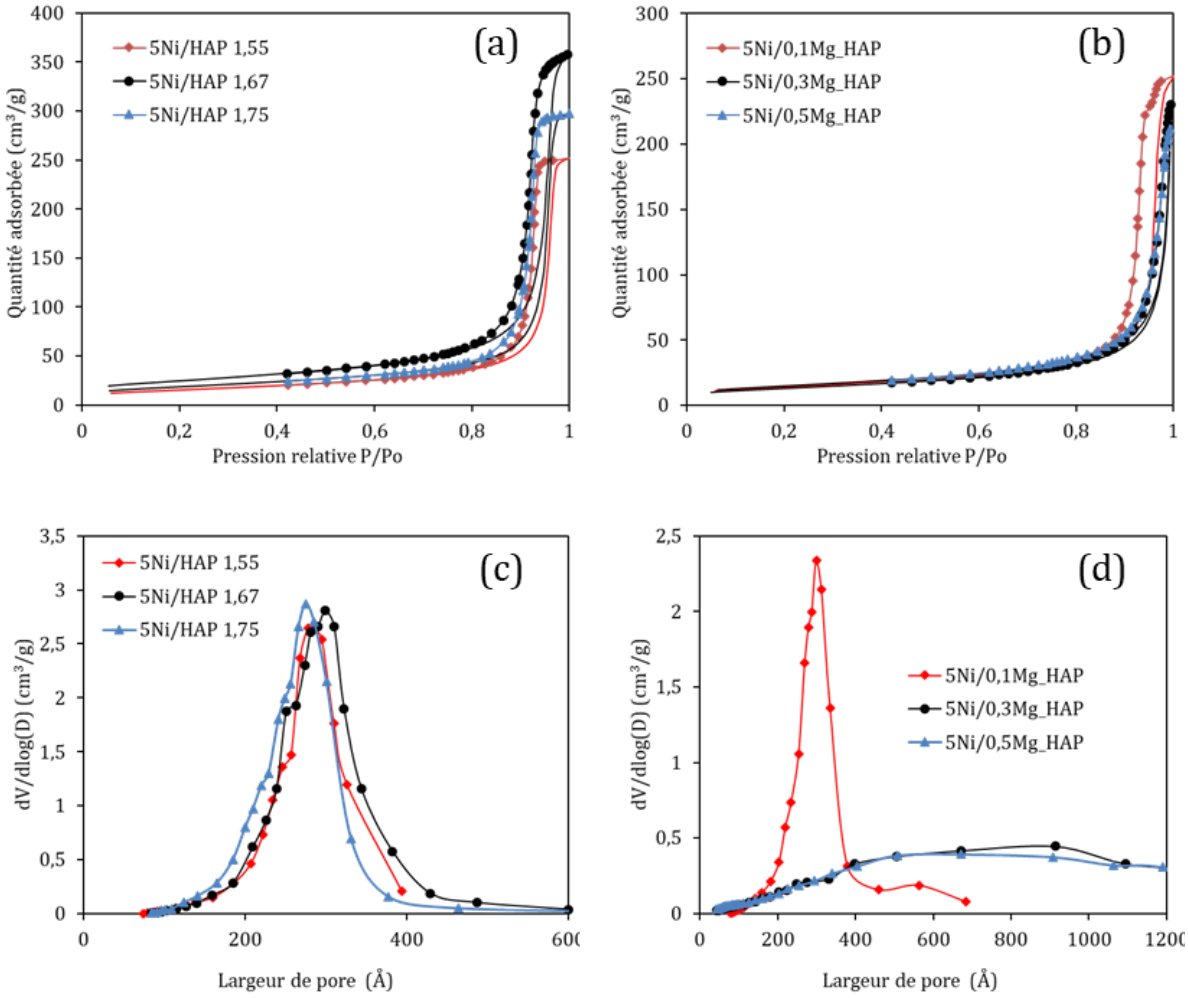


Figure 61 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et distribution de tailles de pores des catalyseurs 5Ni/HAP et 5Ni/Mg_HAP

Tableau 27 : Propriétés texturales des supports d'apatite et des catalyseurs dopés au nickel

Référence	**S_{BET} (m^2/g)**	**V_p (cm^3/g)**	**d_p (nm)**
HAP1,55	66	0,42	20,4
HAP1,67	86	0,57	22,4
HAP1,75	90	0,54	19,3
0,1Mg_HAP	125	0,71	21,4
0,3Mg_HAP	67	0,52	31,4
0,5Mg_HAP	55	0,31	30,0
5Ni/HAP1,55	55	0,39	24,2
5Ni/HAP1,67	65	0,50	25,6
5Ni/HAP1,75	68	0,47	23,2

5Ni/0,1Mg_HAP	50	0,39	26,3
5Ni/0,3Mg_HAP	47	0,32	34,1
5Ni/0,5Mg_HAP	52,1	0,30	30,2

3.4.7. Réduction à température programmée (TPR)

La Figure 62 montre les résultats TPR des catalyseurs au nickel supportés sur les supports HAP et Mg_HAP, qui ont préalablement été calcinés à 700°C sous air. Ces catalyseurs calcinés devraient contenir des nanoparticules d'oxyde de nickel comme observées précédemment par DRX et TEM-EDX. Selon la littérature, la réduction d'oxyde de nickel passe généralement par trois étapes conduisant à 3 pics en TPR. Le premier pic se trouve entre 300 et 400°C, noté par α, qui correspond aux espèces de nickel ayant une faible interaction avec le support. Le deuxième pic est entre 400 à 500°C, noté par β, qui correspond à la réduction d'espèces de nickel à la surface du support ayant une interaction plus forte avec le support. Le troisième pic a lieu au-delà de 500°C, noté par γ, qui est due à la réduction de nickel incorporé dans la structure du support [163], [73].

Dans notre cas, globalement les trois étapes de réduction ont pu être enregistrées pour tous les catalyseurs, mais avec des différences au niveau de la température de réduction et l'intensité de ces pics. Sur la Figure 62 (A), les trois catalyseurs Ni/HAP et le catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP présentent des profils comparables : chaque profil se compose de trois pics qui se chevauchent plus ou moins, et le 2ème pic (pic β) est le pic principal. Il est également observé que l'intensité du 3ème pic de réduction (pic γ) semble plus important pour 5Ni/HAP1,55 et 5Ni/0,1Mg_HAP, que pour 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75. En fait, pendant l'imprégnation à sec du nitrate de nickel sur les supports, un échange cationique peut avoir lieu entre Ni^{2+} et Ca^{2+} et/ou Mg^{2+} [143]. Les deux catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75 ont le même rapport molaire de Ca/P analysé par ICP-AES (qui est respectivement 1,73 et 1,74). Ce sont donc des matériaux apatitiques excédentaires en calcium, qui ne favorisent pas l'échange cationique permettant d'insérer les cations Ni^{2+} au réseau apatitique du support HAP [164]. Pour cette raison, l'intensité du pic γ de ces deux catalyseurs est relativement faible. Au contraire, le catalyseur 5Ni/HAP1,55 est déficitaire en calcium qui favorise l'échange cationique entre Ni^{2+} et Ca^{2+}. Son pic de réduction γ est donc plus important. Pour le catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP, malgré son rapport molaire de (Ca+Mg)/P égal à 1,82 (Tableau 25), son pic de réduction γ est assez important. Rego de Vaconcelos a mis en évidence la formation d'une solution solide entre le nickel et l'oxyde mixte de MgO et Al_2O_3 [109]. D'autres analyses *in-situ* du catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP fraichement calciné sous air et/ou réduit sous H_2 à 700°C (par exemple XPS ou DRX) sont nécessaires pour identifier des espèces de nickel formées pendant ces traitements thermiques.

Sur la Figure 62 (B), les deux catalyseurs 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP ont respectivement le rapport molaire de (Ca+Mg)/P déterminé par ICP-AES de 1,81 et 1,64 (Tableau 25). Donc le catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP est excédentaire alors que le catalyseur 5Ni/0,5Mg_HAP est déficitaire en Ca et Mg si l'on considère que tous ces deux métaux participent à la construction de la structure cristalline des supports. Leur profil de TPR se ressemblent avec également trois pics de réduction qui se séparent plus ou moins. Par rapport aux 4 autres catalyseurs dans la Figure 62 (A), les trois pics de réduction des deux catalyseurs 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP sont décalés vers des températures plus élevées. Le premier pic qui est relativement petit se trouve vers 430°C, et les deux autres vers 500 et 580°C et sont relativement grands. L'interaction métal-support est donc plus forte dans ces deux catalyseurs par rapports à celle des autres. Cette forte interaction métal-support est généralement favorable pour la stabilité catalytique dans le reformage du méthane [165], [163].

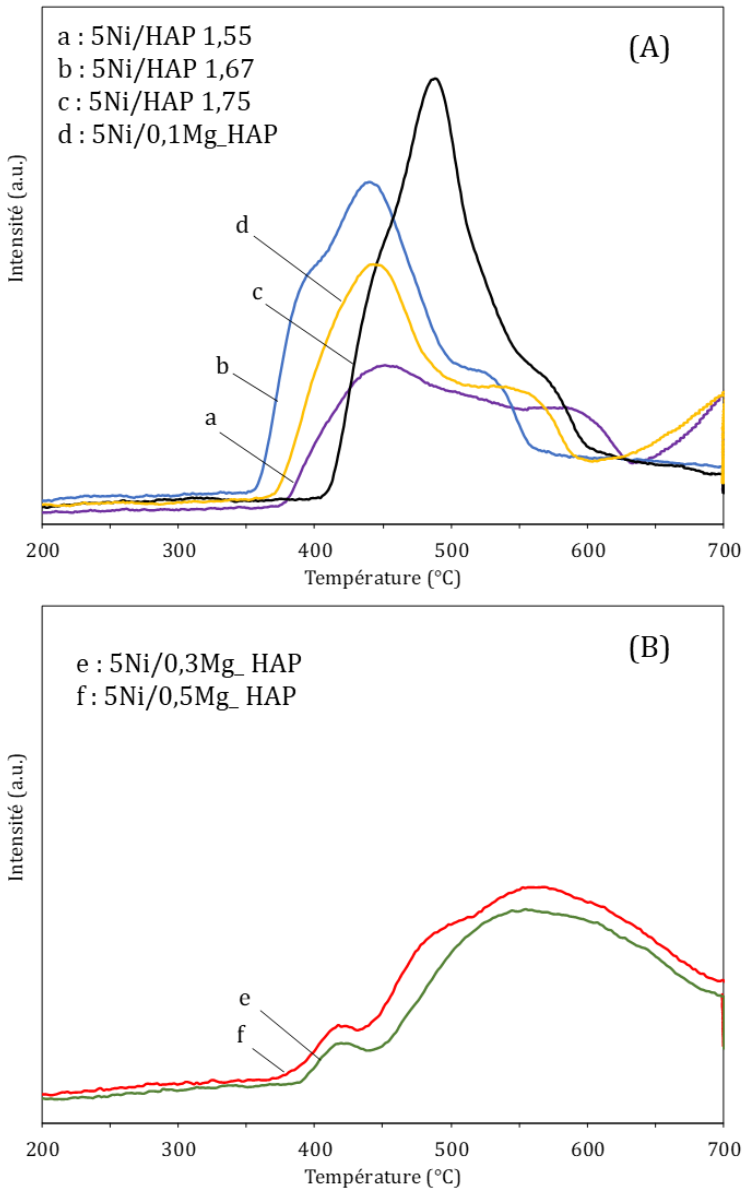


Figure 62 : Profies de TPR des catalyseurs Ni/HAP et Ni/Mg_HAP

3.4.8. Désorption en température programmée (TPD-NH_3 et TPD-CO_2)

La Figure 63 et le Tableau 28 montrent les résultats sur les propriétés acido-basiques des catalyseurs préalablement réduits à 700 °C obtenus par les analyses TPD-NH_3 et TPD-CO_2. La Figure 63 (a) montre les profils de TPD-NH_3 des catalyseurs pour la détermination des sites acides. Un pic de désorption est observé entre environ 130 et 400 °C. Ce pic peut être attribué aux sites acides de force moyenne à la surface du support. Au-delà de 400 °C, les signaux TCD ne sont plus clairs et se mélangent avec le bruit de fond de la ligne de base. Dans certains cas, un signal à partir de 750 °C est observé, qui pourrait être attribué à la décomposition des groupements de carbonate de la structure apatitique carbonatée [73].

L'intégration de la surface des pics de désorption de NH_3 permet de calculer la densité des sites acides des catalyseurs (Tableau 28). Le catalyseur 5Ni/HAP1,55 montre la densité la plus élevée des sites acides qui est égale à 121,9 µmol/g. Comme attendu, cette densité diminue avec l'augmentation du rapport Ca/P et de la teneur de Mg substitué.

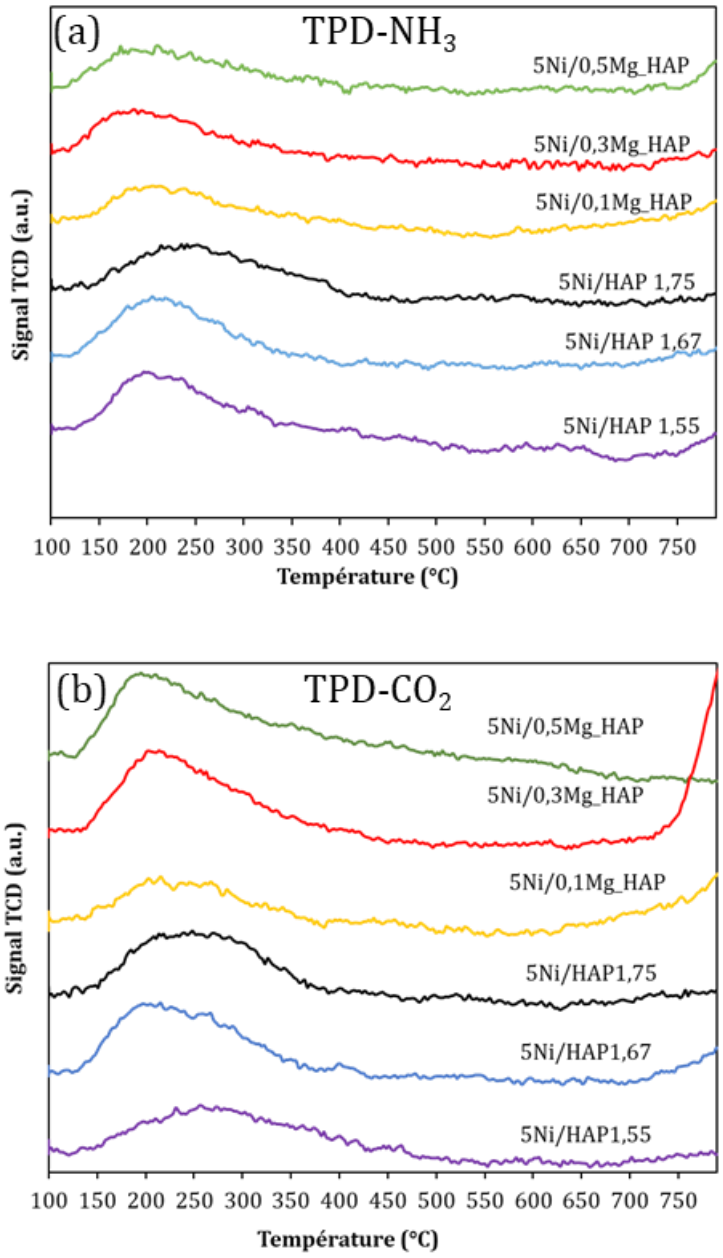


Figure 63 : Profile de TPD-NH_3 (a) et TPD-CO_2 (b) des catalyseurs réduits sous hydrogène

La basicité des catalyseurs a été déterminée par l'analyse TPD-CO_2 et les résultats sont montrés dans la Figure 63 (b) et le Tableau 28. Tous les catalyseurs présentent un large pic de désorption qui s'étend d'environ 130 °C jusqu'à environ 500 °C, qui indique la présence des sites basiques faibles. Les signaux au-delà de 700 °C pour certains catalyseurs pourraient être due à la décarbonatation des apatites carbonatées. Donc seul le pic entre 130 et 500 °C est utilisé pour calculer la densité des sites basiques. Pour les catalyseurs préparés sur les supports HAP, la densité des sites basiques augmente avec l'augmentation du rapport molaire Ca/P. La densité des sites basiques des catalyseurs préparés sur les supports substitués au Mg est en général plus élevée que celle des catalyseurs préparés sur les supports HAP. Cela démontre l'intérêt de l'utilisation de Mg dans le contrôle des propriétés acido-basiques des supports catalytiques.

Tableau 28 : Propriétés acido-basiques des catalyseurs réduits à 700 °C par analyse TPD-NH_3 et TPD-CO_2

Catalyseurs	TPD- NH_3			TPD-CO_2		
	Température au pic de désorption (°C)	Densité des sites acides $cm^3(NH_3)/g$	Densité des sites acides (µmol/g)	Température au pic de désorption (°C)	Densité des sites basiques cm^3 $(CO_2)/g$	Densité des sites basiques (µmol/g)
5Ni/HAP1,55	200,6	2,73	121,9	273,2	2,72	121,4
5Ni/HAP1,67	216,6	2,13	94,9	259,9	3,75	167,4
5Ni/HAP1,75	245,2	1,95	86,9	247,5	3,78	168,6
5Ni/0,1Mg_HAP	211,1	1,69	75,7	200,1	3,69	164,9
5Ni/0,3Mg_HAP	183,7	1,69	75,6	240,3	4,16	185,6
5Ni/0,5Mg_HAP	213,2	1,61	71,8	181,6	3,88	173,0

3.5. Conclusions

Des supports à base d'hydroxyapatite (HAP) et l'hydroxyapatite substituée au magnésium (Mg_HAP) ont été synthétisés. Puis ces matériaux ont été utilisés comme supports pour préparer des catalyseurs contenant 5% en masse en Ni par la méthode d'imprégnation à sec. Ensuite, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et thermiques ont été analysées et caractérisées par différentes méthodes.

Ces matériaux présentent généralement des propriétés prometteuses d'un bon support catalytique comme une surface spécifique élevée, une mésoporosité favorable pour la synthèse des catalyseurs supportés, une stabilité thermique plutôt satisfaisante et une acido-basicité variée et contrôlable. En fait, la variation du rapport molaire de Ca/P (pour les HAP) et la teneur en Mg (dans les Mg_HAP) conduit aux variations des propriétés chimiques et physico-chimiques de façon prédictive et contrôlable. Les trois supports HAP gardent la structure apatitique malgré la variation du rapport molaire de Ca/P. Pour les supports substitués au Mg, seul 0,1Mg_HAP a la structure apatitique alors qu'aux teneurs en Mg plus élevées, la phase whitlockite domine. L'augmentation du rapport molaire de Ca/P et de la teneur en Mg permet d'obtenir des basicités plus élevées.

Le dépôt de Ni sur la surface des supports par l'imprégnation à sec suivie par un séchage et une calcination sous air conduit à la formation des particules d'oxyde de nickel de taille entre 14 et 120 nm, qui ont été mise en évidence par MEB et MET-EDX. Ces nanoparticules sont réparties de façon relativement homogène sur la surface des supports, mais également avec la formation des agglomérats. L'analyse TPR montre que l'interaction métal-support est plutôt moyenne sur les supports de structure apatitique (HAP sans substituant Mg et 0,1Mg_HAP), alors qu'elle est plutôt forte sur les supports du type whitlockite (0,3Mg_HAP et 0,5Mg_HAP).

Le protocole de synthèse utilisé dans ce travail permet également d'obtenir des particules de supports de taille contrôlée par simple broyage et tamisage, sans passer par l'étape de mise en forme à partir des poudres. Cela est un avantage majeur pour le futur passage aux échelles TRL (technology readiness level) élevées qui est un des objectifs du projet VABHYOGAZ3 auquel est associé cette thèse.

Chapitre 4 : Performance catalytique des catalyseurs à base de nickel dans le reformage à sec du méthane

4.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté la synthèse et les caractérisations des catalyseurs à base de nickel sur les supports apatitiques sans ou avec substitution au magnésium et leurs caractérisations. Les propriétés telles que la stabilité thermique, la surface spécifique, la densité et la force acido-basique ont été discutées. Dans ce chapitre, la performance catalytique de ces catalyseurs a été évaluée dans la réaction de reformage à sec du méthane dans un réacteur à lit-fixe. L'influence des paramètres opératoires tels que le débit de gaz d'entrée, la température et la pression de la réaction sur la performance catalytique des catalyseurs a été étudiée. La performance catalytique des catalyseurs développés a également été comparée à celle d'un catalyseur préparé sur un support HAP commercial.

4.2. Impact du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre important dans le procédé de reformage catalytique. Dans notre étude, l'impact du temps de contact, qui est exprimé sous forme de la vitesse spatiale horaire en poids (WHSV - Weight Hourly Space Velocity), a été étudié en variant le débit volumique du gaz à l'entrée du réacteur. Les tests ont été effectués sur deux catalyseurs qui sont le 5Ni/HAP1,67 et le 5Ni/0,3Mg_HAP. Le catalyseur 5Ni/HAP1,67 a été choisi car le support HAP1,67 a été synthétisé au rapport molaire de Ca/P stœchiométrique, même si la valeur analytique de ce rapport par ICP-AES est plus élevée (1,73) que la valeur théorique. Ce support est chimiquement le plus proche par rapport au support HAP commercial (TCP908), étudié dans l'étude précédente dans notre équipe par Bruna Rêgo de Vasconcelos [109]. Le catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP a été choisi car il permet de donner une première idée sur l'impact de la substitution de Ca par Mg dans la structure cristalline de phosphate de calcium. La masse du catalyseur utilisée pour chaque test est de 340 mg. Le débit de gaz d'entrée est de 90, 180 et 270 mL/min (débit mesuré à 1 bar et 20 °C) correspondant respectivement aux trois valeurs de WHSV de 15,8, 31,7 et 47,6 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$. Ce mélange de gaz d'entrée est composé de 20%CH_4, 20%CO_2 et 60%N_2 (% volumique). La température des tests catalytiques du reformage à sec est fixée à 700 °C, qui est un bon compromis pour comparer des catalyseurs en reformage à sec du méthane. Avant les tests catalytiques, les catalyseurs ont été réduit *in-situ* à 700 °C pendant 2 h sous un flux de 10%H_2/N_2. La pression des tests catalytiques varie selon le débit de gaz à l'entrée et elle augmente légèrement avec le temps de réaction à cause de l'accumulation du carbone solide formé, qui sera discutée plus tard. Les valeurs de la pression au début et à la fin du test sont montrées dans le Tableau 29, conditionnée par la perte de charge dans le réacteur. Sachant que la pression impacte aussi la réaction de reformage, cette augmentation de pression n'est malheureusement pas contrôlable par le réacteur catalytique. Les résultats sur l'impact du temps de contact obtenus avec les autres catalyseurs (5Ni/HAP1,55 ; 5Ni/HAP1,75 ; 5Ni/0,1Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP) sont montrés dans les annexes de Annexe 1 à Annexe 4

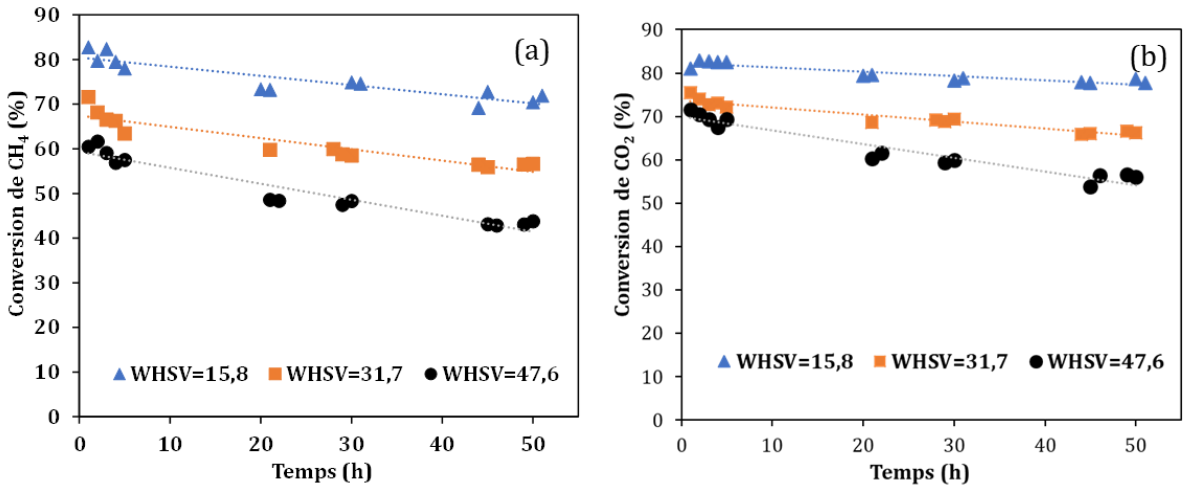
Tableau 29 : Valeur de la pression dans les tests catalytiques selon les niveaux de WHSV

Catalyseur	WHSV ($L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$)	$P_{initiale}$ (bar)	P_{finale} (bar)
5Ni/HAP1,67	15,80	1,75	1,88
	31,70	2,60	2,80
	47,60	3,50	4,20
5Ni/0,3Mg_HAP	15,80	1,78	1,80
	31,70	2,75	2,96
	47,60	3,20	3,45

4.2.1. Catalyseur 5Ni/HAP1,67

La Figure 64 montre l'évolution de la conversion de CH_4 et CO_2, et de la sélectivité en H_2, CO, H_2O et Cs ainsi que le rapport molaire H_2/CO en fonction du temps de réaction et de WHSV. Pour chaque valeur de WHSV, une diminution de l'activité catalytique est observée pendant la réaction. La conversion de CH_4 diminue de 83 à 72%, de 72 à 57%, et de 61 à 44% correspondant respectivement aux trois niveaux WHSV de 15,8, 31,7 et 47,6 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$ pendant les 50 h de réaction. Des tendances similaires sont aussi observées pour la conversion de CO_2. En reformage à sec du méthane, la désactivation catalytique est souvent attribuée au dépôt de carbone solide (C_s) sur la surface du catalyseur, et au frittage thermique du catalyseur conduisant à une augmentation de la taille des particules de nickel. Cela sera mis en évidence par les analyses microscopiques.

Pour un temps de réaction donné, les conversions de CH_4 et de CO_2 diminuent significativement lorsque WHSV augmente de 15,8 à 47,6 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$ (Figure 64 a, b). En fait, l'augmentation du WHSV réduit la probabilité d'une molécule de réactif d'être transformée en produits [166]. La sélectivité en H_2 et CO (produits principaux du procédé) atteint des valeurs initiales d'environ 98 et 85%, respectivement. Au cours de la réaction, elles diminuent légèrement. Comme pour la conversion, à un temps de réaction donné, la sélectivité en H_2 et CO diminue par l'augmentation du WHSV. Par conséquent, la sélectivité en H_2O et carbone solide (produits secondaires) se trouve respectivement de 6 à 12% et de 5 à 12%. La sélectivité élevée en carbone solide explique la désactivation en continu de l'activité catalytique du catalyseur. Cela sera confirmé par les analyses microscopiques, présentées plus loin.



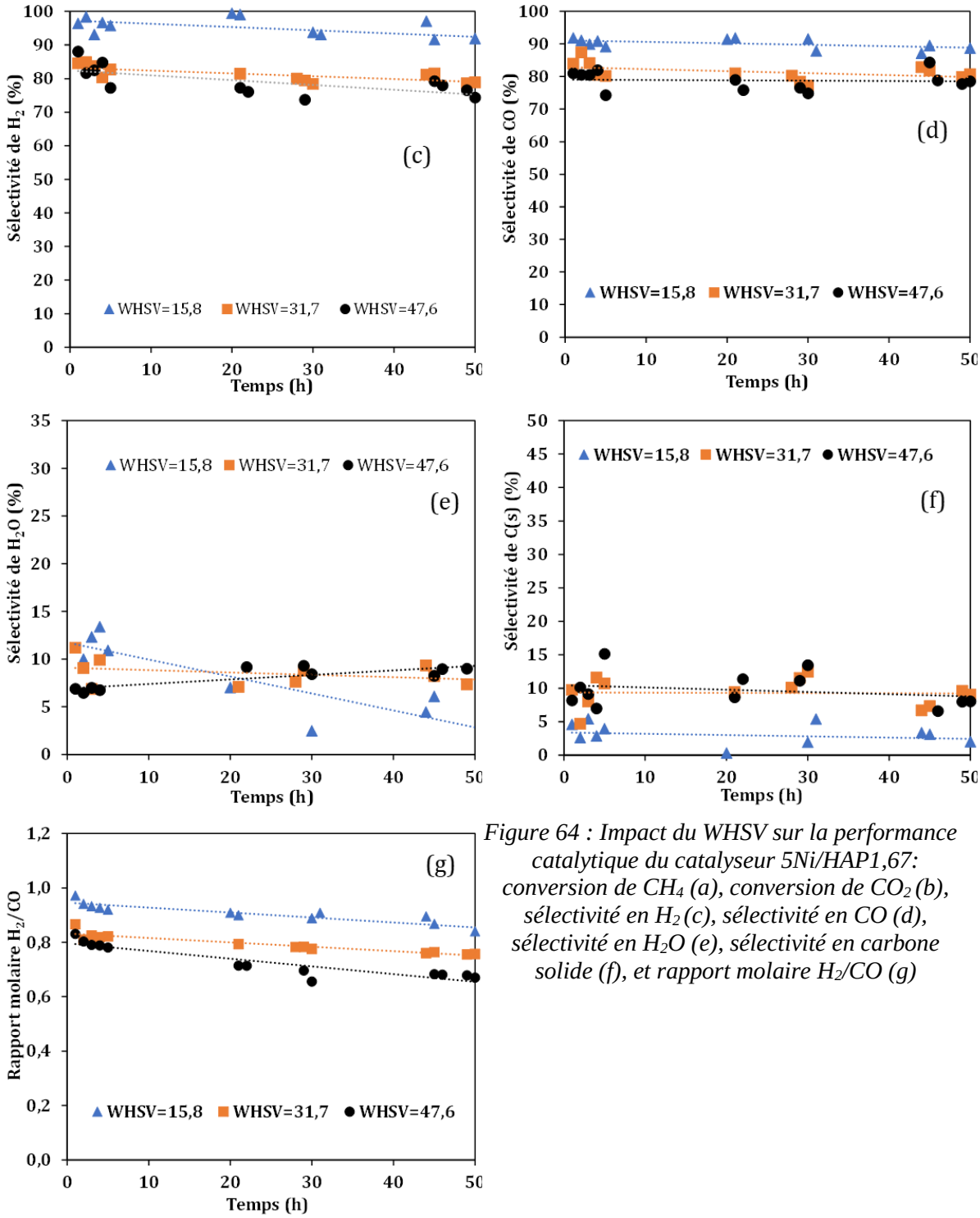


Figure 64 : Impact du WHSV sur la performance catalytique du catalyseur 5Ni/HAP1,67: conversion de CH_4 (a), conversion de CO_2 (b), sélectivité en H_2 (c), sélectivité en CO (d), sélectivité en H_2O (e), sélectivité en carbone solide (f), et rapport molaire H_2/CO (g)

Pour toutes les valeurs de WHSV étudiées, la conversion de CO_2 est toujours plus élevée que celle de CH_4. Cela peut être expliqué par la réaction de RWGS (eq. 37), conduisant à une consommation supplémentaire de CO_2 en formant de l'eau comme produit secondaire [167]. Par conséquent, le rapport molaire de H_2/CO est inférieur à l'unité dans tous les cas. Ce rapport diminue quand WHSV augmente ce qui est expliqué par une augmentation de la sélectivité en H_2O pas vrai dans les 3 cas (Figure 64 e ?). Pour la production d'hydrogène, la diminution du rapport molaire de H_2/CO n'est pas souhaitée.

$$CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \qquad \Delta H^{\circ}_{298} = +41{,}2\frac{kJ}{mol} \qquad \textit{eq. 37}$$

Le bilan de matière a été déterminé à partir des résultats expérimentaux pour les 3 éléments chimiques du reformage à sec du méthane : le carbone, l'hydrogène et l'oxygène.

L'équation du bilan de matière pour hydrogène est définie comme suivante :

$$Bilan\ hydrogène = \frac{\dot{n}^{sortie}_{H\ atomique_{total}}}{\dot{n}^{entrée}_{H\ atomique_{total}}} \qquad eq.\ 38$$

Où $\dot{n}^{entrée}_{H\ atomique_{total}}$ est le débit total (mmol/min) d'atomes d'hydrogène alimentés au réacteur (CH_4 d'entrée), et $\dot{n}^{sortie}_{H\ atomique_{total}}$ est le débit total (mmol/min) d'atomes d'hydrogène en sortie du réacteur sous forme des réactifs non réagis, et produits principaux et secondaires quantifiés (CH_4 non réagi, H_2 et H_2O).

L'équation du bilan de matière d'oxygène est définie comme suivante :

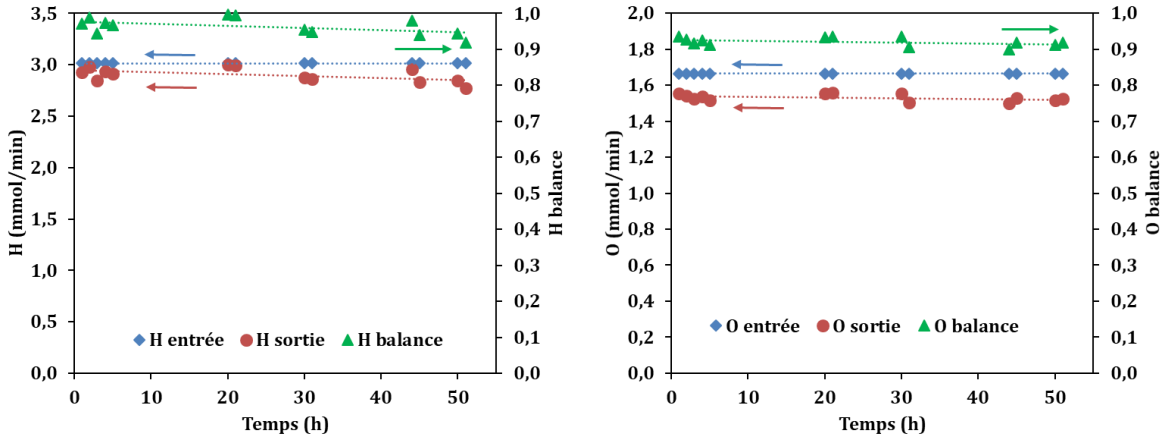
$$Bilan\ oxygène = \frac{\dot{n}^{sortie}_{O\ atomique_{total}}}{\dot{n}^{entrée}_{O\ atomique_{total}}} \qquad eq.\ 39$$

Où $\dot{n}^{entrée}_{O\ atomique_{total}}$ est le débit total (mmol/min) d'atomes d'oxygène alimentés au réacteur (CO_2 d'entrée) et $\dot{n}^{sortie}_{O\ atomique_{total}}$ est le débit total (mmol/min) d'atomes d'oxygène en sortie du réacteur sous forme des réactifs non réagis, et des produits principaux et secondaires quantifiés (CO_2 non réagi, CO et H_2O).

L'équation du bilan de matière de carbone est définie comme suivante :

$$Bilan\ carbone = \frac{\dot{n}^{sortie}_{C\ atomique_{total}}}{\dot{n}^{entrée}_{C\ atomique_{total}}} \qquad eq.\ 40$$

Où $\dot{n}^{entrée}_{C\ atomique_{total}}$ est le débit total (mmol/min) d'atomes de carbone alimentés au réacteur (CH_4 et CO_2 d'entrée) et $\dot{n}^{sortie}_{C\ atomique_{total}}$ est le débit total (mmol/min) d'atomes de carbone en sortie du réacteur sous forme des réactifs non réagis, et des produits principaux et secondaires quantifiés (CH_4 et CO_2 non réagis et CO). Malgré la formation de carbone solide qui s'accumule dans le lit de catalyseur, il n'est pas possible de déterminer expérimentalement le débit du carbone solide formé au cours de la réaction avec notre système de réacteur, et le bilan du carbone ne prend pas en compte la formation du carbone solide.



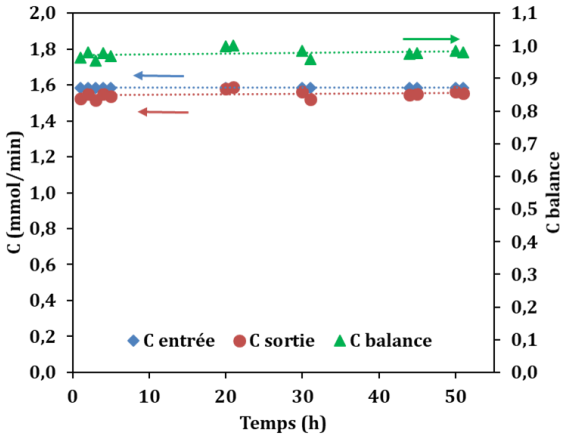
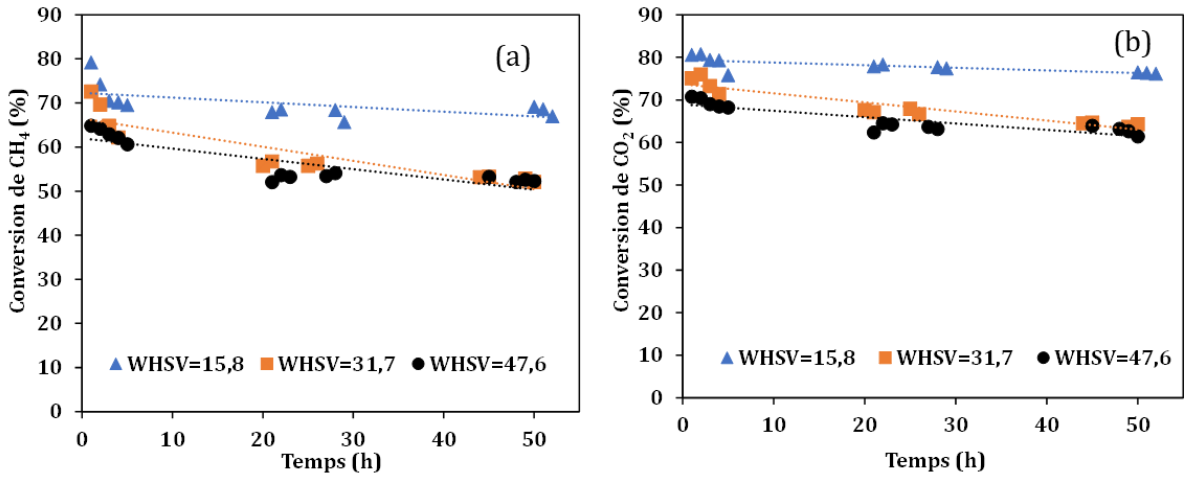


Figure 65 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 au WHSV de 15,8 L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}

La Figure 65 montre un exemple du bilan de matière obtenu avec le test catalytique utilisant le catalyseur 5Ni/HAP1,67. Le bilan de matière a été presque bouclé pour tous les éléments H, O et C pendant 50 h de réaction. Cela indique qu'il n'y a pas de formation d'hydrocarbures légers (ou leurs concentrations sont inférieures à la limite de détection de la µ-GC, soit environ 10 ppmv en phase gazeuse). Des résultats similaires sur le bilan de matière ont été obtenus pour les différents tests catalytiques à différentes valeurs de WHSV.

4.2.2. Catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP

L'impact du WHSV sur la performance catalytique du catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP est présenté sur la Figure 66.



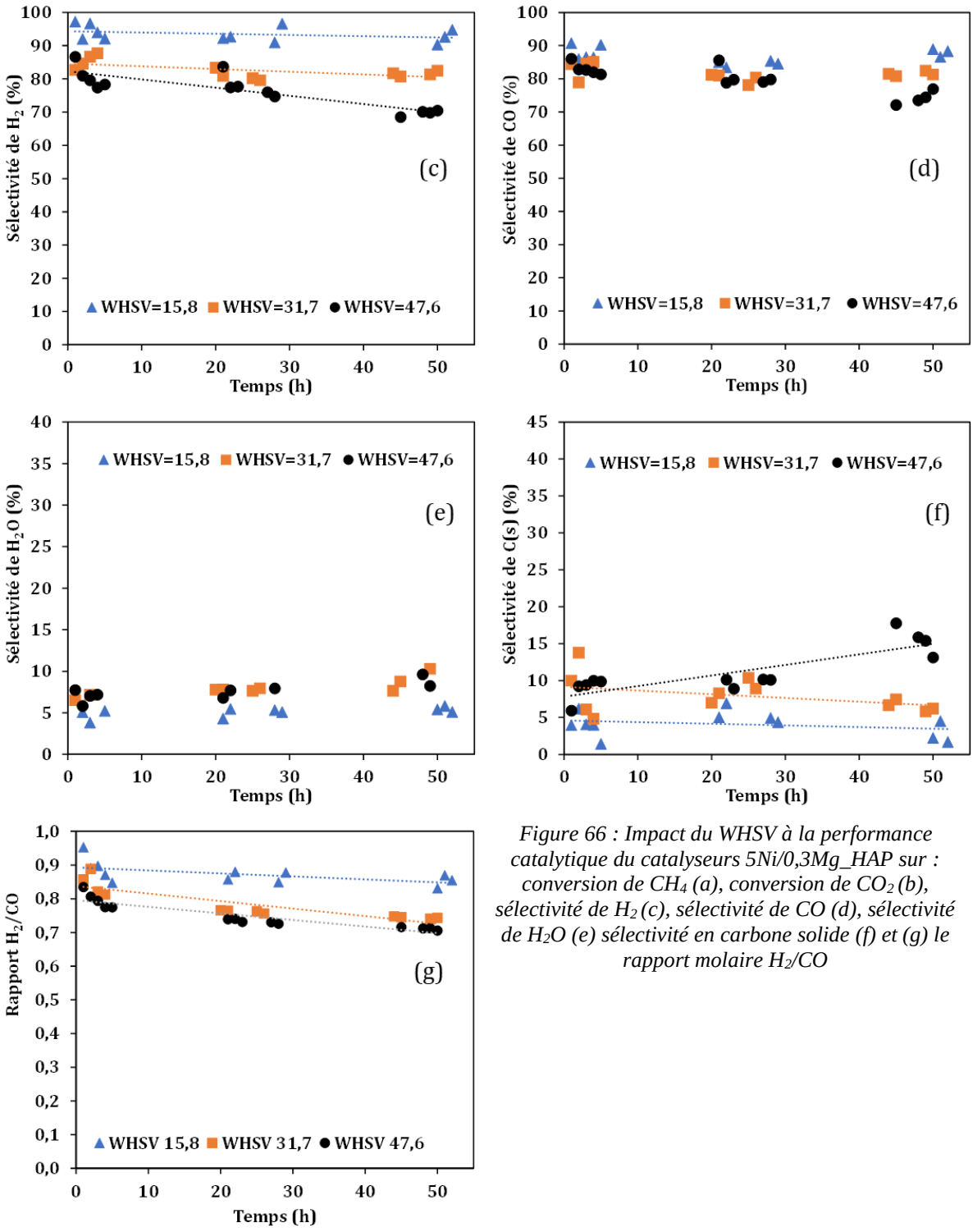


Figure 66 : Impact du WHSV à la performance catalytique du catalyseurs 5Ni/0,3Mg_HAP sur : conversion de CH_4 (a), conversion de CO_2 (b), sélectivité de H_2 (c), sélectivité de CO (d), sélectivité de H_2O (e) sélectivité en carbone solide (f) et (g) le rapport molaire H_2/CO

D'une manière globale, les résultats observés avec ce catalyseur sont similaires à ceux obtenus avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67. Pour chaque valeur de WHSV, une désactivation catalytique est observée qui correspond à une diminution consécutive de la conversion de CH_4 et de CO_2 en fonction du temps de réaction. Cette désactivation est moins importante à faible WHSV (15,8 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$) comparée à celle aux WHSV plus élevés (31,7 et 47,6 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$) (Figure 66 a, b). Les valeurs de la conversion de CH_4 et de CO_2 sont comparables à celles obtenus avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 (Figure 65). La sélectivité en H_2 diminue aussi avec le temps, en raison de la réaction RWGS, qui produit de l'eau comme produit secondaire. La sélectivité en H_2O est stable en fonction du temps de réaction mais augmente avec la valeur WHSV. La sélectivité en CO semble stable ou baisse légèrement à haute valeur de WHSV (la

Figure 66c, d). La sélectivité en carbone solide est relativement élevée (<15 %) et elle est favorisée par l'augmentation du WHSV. En comparaison avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67, la sélectivité en eau et en carbone solide du catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP sont similaires (Figure 66 e, f). De ce fait, la substitution de Ca par Mg semble inefficace pour améliorer la sélectivité des catalyseurs à base de Ni supporté sur hydroxyapatite dans le reformage à sec du méthane, dans les conditions utilisées. Cela sera discuté plus en détails via la comparaison de la vitesse moyenne à la fin de cette section. En plus, une étude comparative des différents catalyseurs avec ou sans Mg sera présentée plus loin.

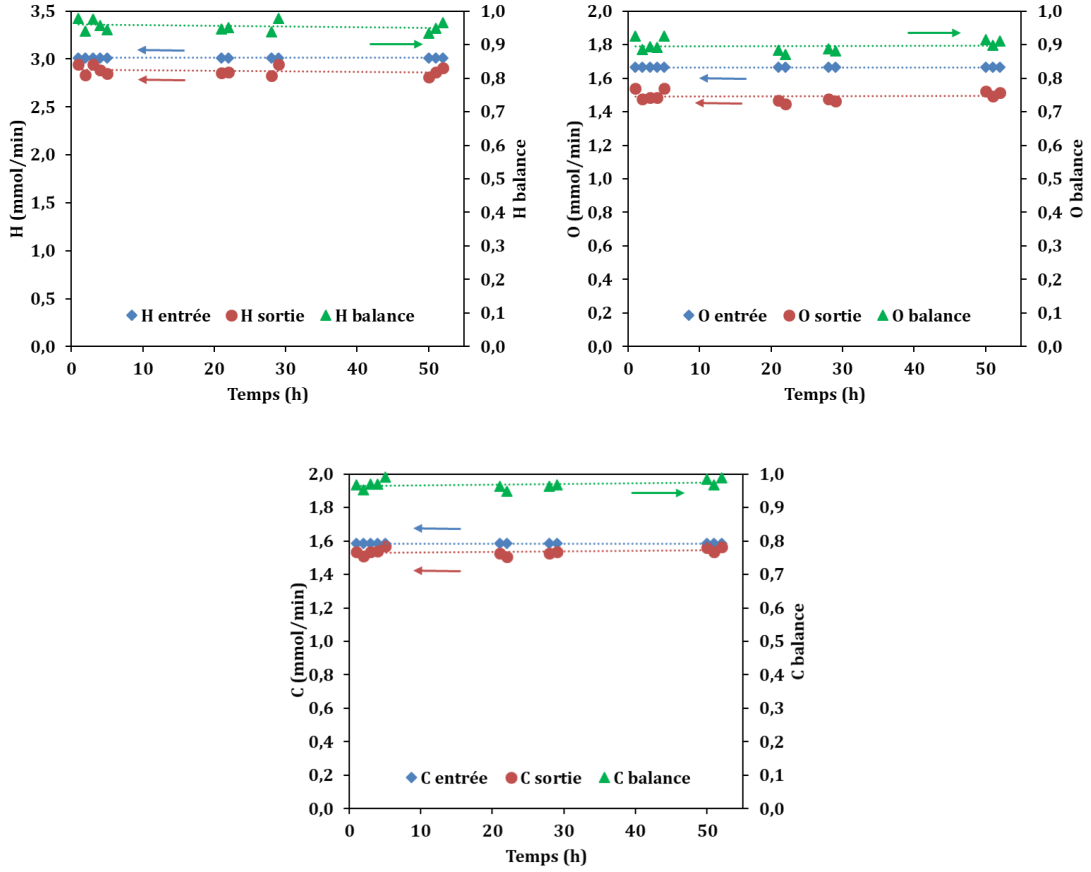


Figure 67 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP au WHSV de 15,8 L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}

Concernant le bilan de matière obtenu avec ce catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP, la Figure 67 montre un exemple pour le WHSV de 15,8 L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}. Dans tous les cas, les bilans sont supérieurs à 90% comme observés précédemment avec 5Ni/HAP1,67.

La performance catalytique peut être exprimée par le terme de la vitesse spécifique « TOF » (turnover frequency) dont l'unité est $mol_{réactif}^{converti} mol_{Ni_{surface}}^{-1} h^{-1}$ ou h^{-1}. Pour cela, il faut déterminer le taux de dispersion du nickel sur la surface du catalyseur par des techniques telles que la chimie sorption. Cela n'a pas pu être fait pour nos catalyseurs pour des raisons techniques. En plus, le taux de dispersion devrait évoluer avec le temps de réaction en raison du dépôt de carbone solide et le frittage thermique. Pour ces raisons, le « TOF moyen » a été adapté et utilisé dans ce travail, en utilisant la quantité totale en nickel au lieu de celle accessible en surface. De ce fait, l'unité de « TOF moyen » est la suivante : $mol_{réactif}^{converti} mol_{Ni_{total}}^{-1} h^{-1} ou\ h^{-1}$.

La Figure 68 et Figure 69 montrent l'évolution du TOF moyen en fonction du temps de réaction et du WHSV pour les deux catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/0,3Mg_HAP. Tout d'abord, l'activité de ces deux catalyseurs est similaire pour un faible débit de gaz d'entrée (WHSV égale à 15,8 L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}). A

ce débit de gaz, la désactivation catalytique reste faible. Aux WHSV de 31,7 et 47,6 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$, le catalyseur contenant du Mg est plus actif que celui sans Mg, à la fois pour la conversion du CH_4 et du CO_2. Plus WHSV est grand, plus la différence en activité est grande. La substitution de Ca par Mg est donc favorable pour améliorer l'activité des catalyseurs à base de Ni supporté sur HAP (en comparant le TOF moyen). En plus, aux WHSV élevés, la vitesse moyenne de désactivation est plus grande avec 5Ni/HAP1,67 qu'avec 5Ni/0,3Mg_HAP. Par exemple, à 47,6 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$, la baisse du TOF moyen est de 100 $mol_{réactif}^{converti} mol_{Ni_{total}}^{-1} h^{-1}$ pour 5Ni/HAP1,67 et 50 $mol_{réactif}^{converti} mol_{Ni_{total}}^{-1} h^{-1}$ pour 5Ni/0,3Mg_HAP, pendant les 50 h de réaction. Cette contribution de Mg pourrait être liée à une basicité plus élevée (Tableau 28) et/ou une taille de pores plus grande du support contenant du Mg par rapport au catalyseur sans Mg. En effet, les pores larges favorisent le transfert de matière et ont moins de résistance à la diffusion [168]. Donc, la substitution de Ca par Mg est favorable pour améliorer la stabilité des catalyseurs à base de Ni supporté sur HAP. Finalement, l'augmentation de la pression totale par l'augmentation du WHSV pourrait également avoir des impacts négatifs sur la stabilité des catalyseurs. L'impact de la pression totale sera présenté plus tard dans ce chapitre.

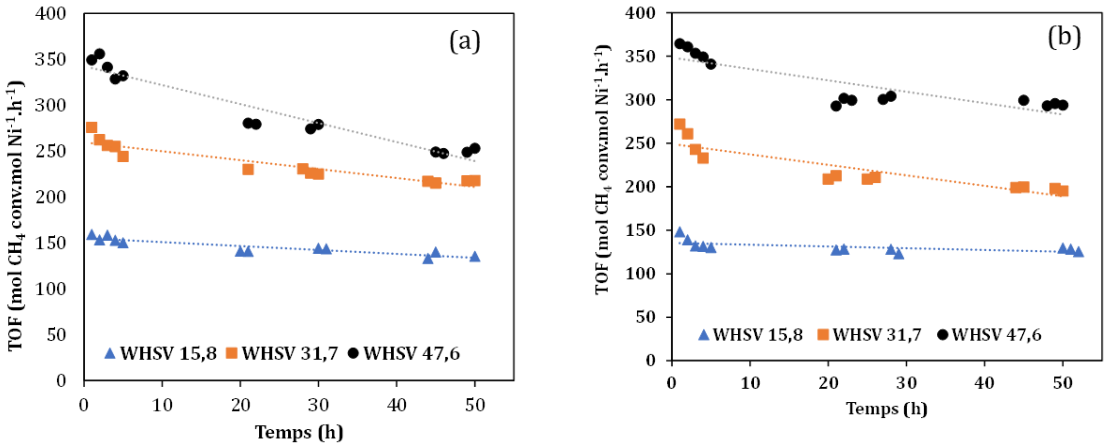


Figure 68 : TOF moyen du CH_4 en fonction de WHSV et du temps de réaction des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 (a) et 5Ni/0,3Mg_HAP (b)

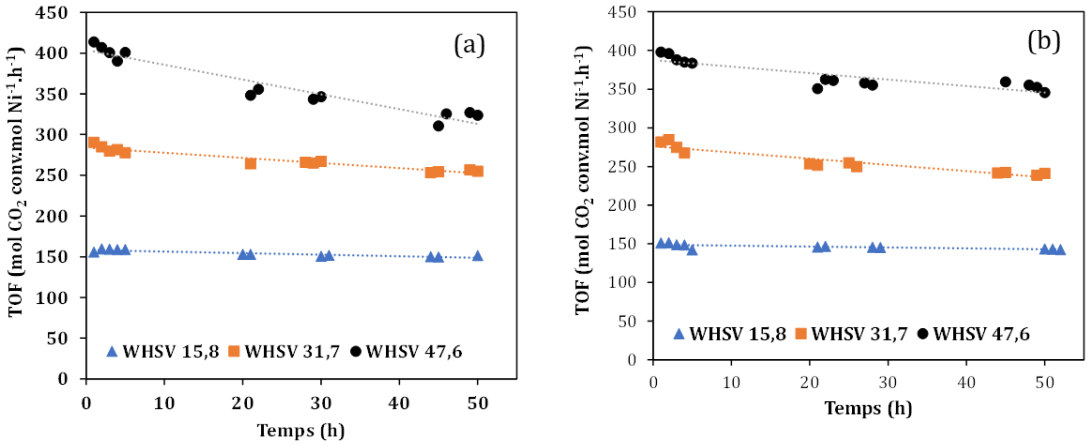


Figure 69 : TOF moyen du CO_2 en fonction de WHSV et du temps de réaction des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 (a) et 5Ni/0,3Mg_HAP (b)

Pour chaque catalyseur, l'augmentation de WHSV permet d'augmenter le TOF moyen, donc un gain dans la transformation des réactifs en produits. Par contre, ce gain est au détriment de la stabilité du catalyseur et en général n'est pas souhaité pour un procédé catalytique.

4.3. Impact de la température de la réaction

L'effet de la température (700, 750 et 800 °C) sur la performance catalytique a aussi été étudié avec les deux catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/0,3Mg_HAP. La masse du catalyseur utilisée pour chaque test est de 340 mg. Le débit de gaz est fixé à 270 mL/min, débit mesuré à 20 °C et 1 bar (WHSV= 47,6 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$). Le mélange de gaz d'entrée est composé de 50% CH_4 et 50% CO_2 (% volumique). Par rapport à l'étude précédent sur l'influence du temps de contact où la température de la réaction a été fixée à 700 °C, le mélange utilisé dans cette étude ne contient pas d'azote. Ce choix a été fait pour pouvoir maintenir les autres conditions opératoires (quantité de catalyseur, WHSV), tout en gardant la conversion du méthane en-dessous de la limite thermodynamique lorsque la température de réaction est plus élevée (750 et 800 °C). Le fait de garder la conversion du méthane inférieure à la limite thermodynamique est primordial pour une étude comparative et pour suivre la stabilité catalytique. La pression totale du réacteur des tests varie entre 1,7 à 1,9 bar donc il y a peu de différence entre les tests. Avant les tests catalytiques, les catalyseurs ont été réduit *in-situ* à 700 °C pendant 2 h sous un flux de 10%H_2/N_2. L'activité et la sélectivité catalytique des catalyseurs en fonction de la température et du temps de la réaction sont présentées dans les figures Figure 70 à Figure 72.

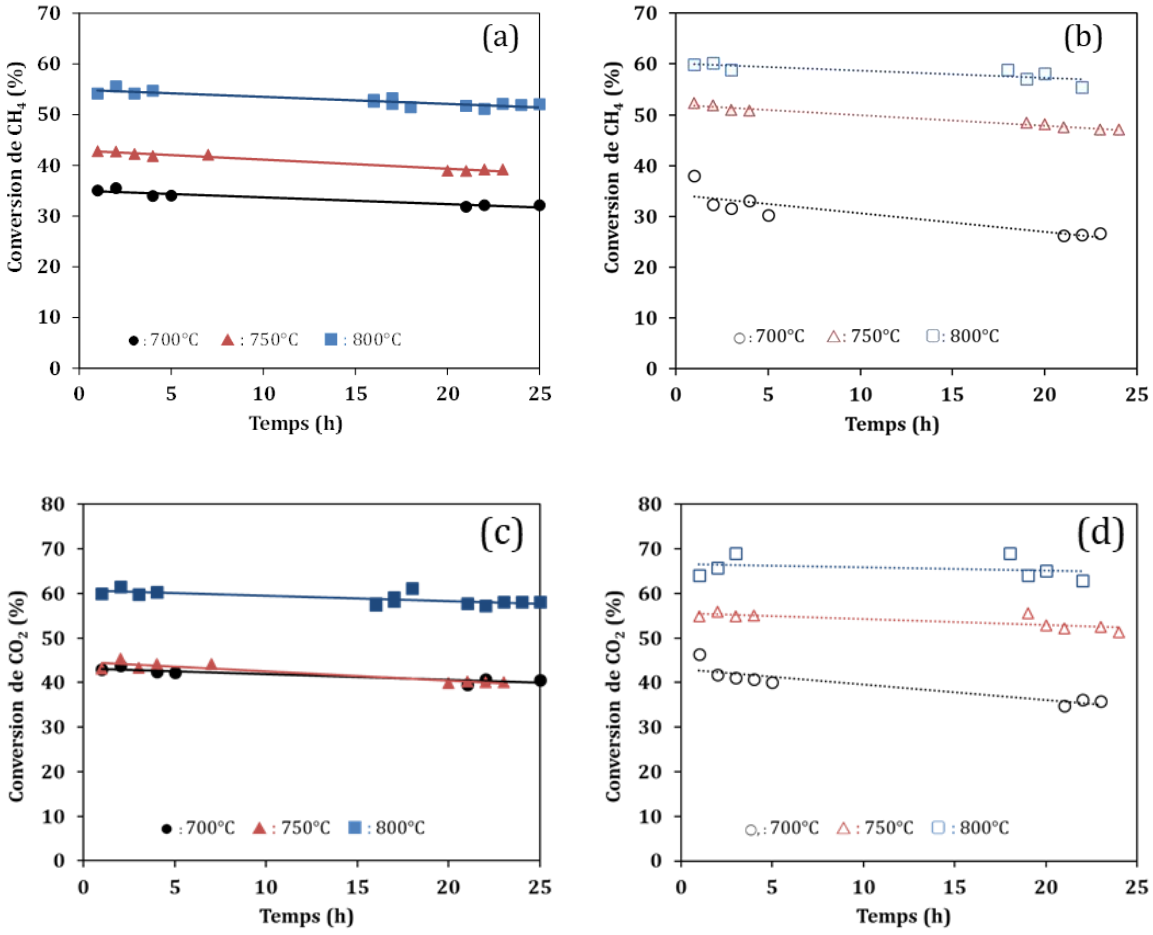


Figure 70 : Effet de la température sur l'activité catalytique des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 (a, c) et 5Ni/0,3Mg_HAP (b, d)

En général, le reformage à sec du méthane est un procédé endothermique et il est favorisé à haute température [32], [71]. Par conséquent, pour chaque catalyseur testé, la conversion de CH_4 et de CO_2 augmente significativement en fonction de l'augmentation de la température de réaction entre 700 et 800 °C (Figure 70). Dans les deux cas de la conversion de CH_4 et de CO_2, le catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP

est plus sensible à la variation de la température que le catalyseur 5Ni/HAP1,67. Cela-veut-dire que la conversion de CH_4 et de CO_2 varie dans une gamme plus large pour 5Ni/0,3Mg_HAP que pour 5Ni/HAP1,67. A 700 °C, les deux catalyseurs ont des activités initiales similaires. Au contraire, quand la température augmente à 750 et 800 °C, le catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP est systématiquement plus actif que 5Ni/HAP1,67. En même temps, au cours de la réaction, la désactivation catalytique est moins importante avec le catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP en comparaison avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67. Cela démontre à nouveau l'effet bénéficiaire de la substitution de Ca par Mg pour limiter la désactivation catalytique.

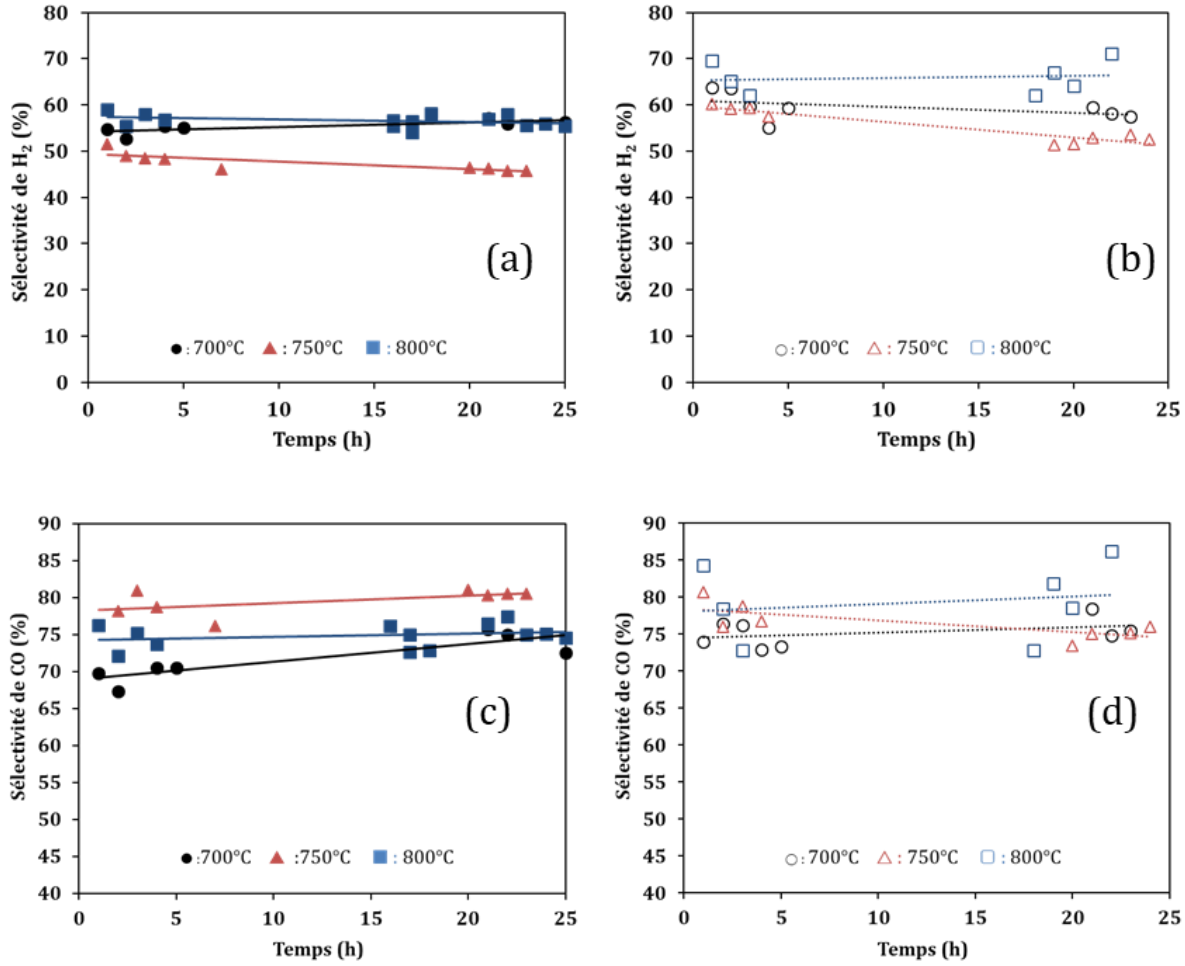


Figure 71 : Effet de la température sur la sélectivité en H_2 et CO comme produits principaux des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 (a, c) et 5Ni/0,3Mg_HAP (b, d)

La Figure 71 présente la sélectivité en H_2 et CO. Dans la plupart des cas, la sélectivité en H_2 et CO est stable. La sélectivité en H_2 se trouve dans la gamme de 45-65% et celle en CO dans la gamme de 68-80%. Ces valeurs sont bien inférieures à celles obtenues lors de l'étude de l'influence du temps de contact (section 4.2) où la conversion de CH_4 et de CO_2 est élevée. Au contraire, la sélectivité en H_2O et carbone solide comme produits secondaires est relativement élevée (Figure 72) ; celle en H_2O peut atteindre environ 13% et celle en carbone solide jusqu'à 20%. La sélectivité élevée en carbone solide explique la désactivation observée dans la Figure 72. A partir des résultats des Figure 70 à Figure 72, il semble que dans le reformage à sec du méthane, lorsque la conversion des réactifs baisse, la sélectivité en syngas baisse. En effet, quand la conversion des réactifs est faible, la concentration du méthane non réagi est élevée, qui favoriserait des réactions secondaires comme par exemple le craquage du méthane pour former le carbone solide.

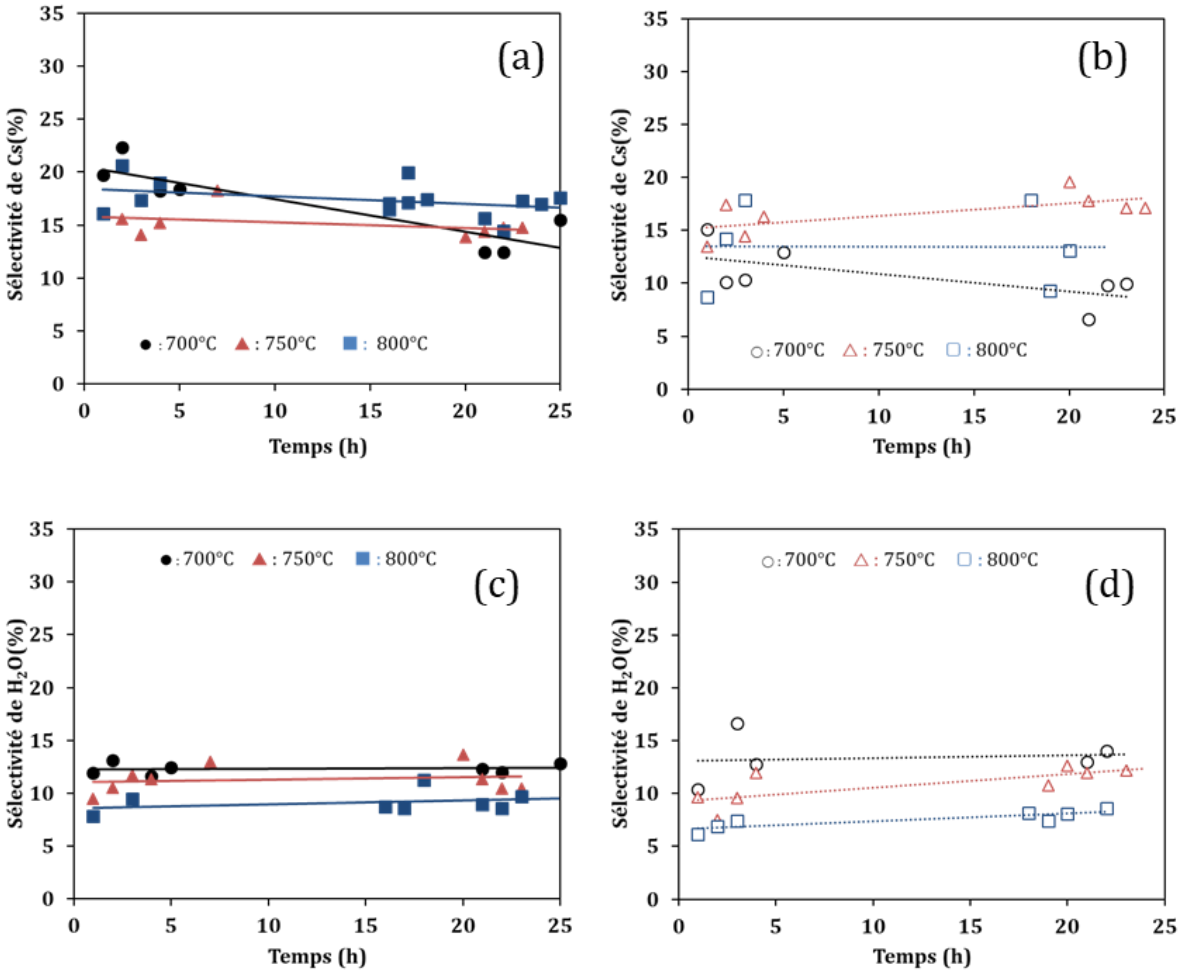
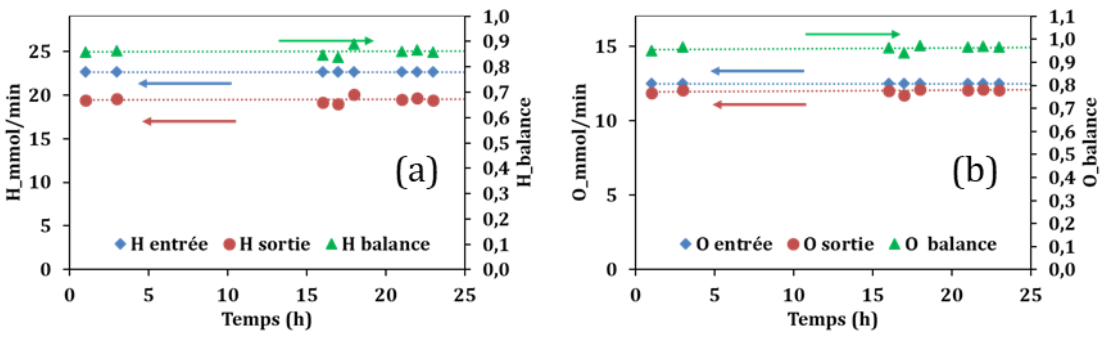


Figure 72 : Effet de la température sur la sélectivité en H_2O et carbone solide comme produits secondaires des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 (a, c) et 5Ni/0,3Mg_HAP (b, d)

La Figure 73 montre le bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 à 800 °C. Le bilan en oxygène et en carbone est relativement satisfaisant avec des valeurs de « bilan oxygène » autour de 97% et « bilan carbone » autour de 92% (donc environ 10% non quantifiés, qui devrait être dû au carbone solide non pris en compte dans le « bilan carbone »). Pour l'hydrogène, le bilan est moins satisfaisant et atteint environ 88%. Le débit d'atomes d'hydrogène en sortie du réacteur a été calculé à partir des débits du méthane non réagi et de l'eau formée. Une moindre sous-estimation des débits du méthane non réagi et de l'eau formée (par erreur de la mesure par exemple) conduit à une sous-estimation importante du débit d'atomes d'hydrogène en sortie du réacteur. Mais le bilan de matière autour de 88% est considéré comme acceptable.



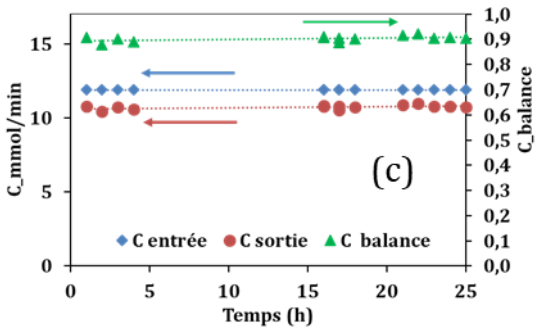


Figure 73 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 à 800 °C

4.4. Impact de la pression

Du point de vue thermodynamique, le procédé de reformage à sec du méthane est favorable à pression atmosphérique afin d'éviter la formation de carbone solide [29]. Cependant, les procédés en aval de la chaine de production d'hydrogène sont réalisés à haute pression de l'ordre de 20 à 70 bar, qui, d'une façon générale, ont des avantages économiques comme la réduction des étapes couteuses de compression des gaz [29], [87], [169]. Par exemple, le syngas pour l'application de synthèse Fischer-Tropsch devrait avoir une pression autour de 20 bar. De ce fait, soit la production de syngas est effectuée à haute pression, soit le syngas est comprimé après sa production. En raison de la complexité technique pour comprimer le syngas avec une concentration de CO élevée, la production de syngas à haute pression est préférée [170]. En réalité, les procédés industriels de vaporeformage du gaz naturel se font à haute pression, exemple 16 bar. Dans le cadre du projet VABHYOGAZ3, le pilote de production d'H_2 installé chez Trifyl fonctionne à 16 bar pour l'étape de vaporeformage. Le développement d'un catalyseur fonctionnant à haute pression apparaît nécessaire. Pour cela, l'impact de la pression totale sur la performance des catalyseurs a été étudié. Les tests ont été réalisés avec les deux catalyseurs 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/HAP1,67. La température a été fixée à 700 °C. La réaction a d'abord été réalisée à la pression totale de 3 bar, puis à 5 bar et finalement à 15 bar. La masse du catalyseur utilisée pour chaque test est de 340 mg. Le mélange de gaz d'entrée est composé de 50%CH_4 et 50%CO_2 (% volumique). Le débit total du mélange de gaz d'entrée est de 270 mL/min ; débit étant mesuré à 20 °C et 1 bar (WHSV= 47,6 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$). Avant les tests, les catalyseurs ont été réduits *in-situ* sous le flux de 10% H_2/N_2 à 700 °C pendant 2 h. La Figure 74 montre les résultats obtenus.

Comme attendu, quel que soit le catalyseur, la conversion de CH_4 et de CO_2 baisse avec l'augmentation de la pression totale (Figure 74 (a) et (b)). A 3 bar, les deux catalyseurs ont une désactivation initiale avant d'être relativement stable (vers 20-48h de réaction). Celle-ci est attribuée à la formation de carbone solide. Ce point sera discuté plus en détails dans le chapitre 6 sur la désactivation catalytique. A 5 bar et 15 bar, les deux catalyseurs semblent plus stables. Toutefois, 5Ni/0,3Mg_HAP perd plus rapidement son activité que 5Ni/HAP1,67 quand la pression totale augmente. Autrement dit, le catalyseur contenant de Mg est plus sensible à la pression totale que celui sans Mg. Par rapport aux résultats obtenus précédemment à la pression totale inférieure à 3 bar, une bonne stabilité catalytique a pu être obtenue par l'augmentation de la pression totale, malgré la perte en activité.

La Figure 74 (c) et (d) présente la sélectivité en H_2 et CO, respectivement. En accord avec les prédictions thermodynamiques dans le chapitre 2, l'augmentation de la pression totale (tout en gardant inchangée la température de réaction à 700 °C) conduit également à une diminution significative de sélectivité en H_2 et CO (produit principaux), et une augmentation significative en H_2O et carbone solide (produit secondaires). Pour les deux catalyseurs, la sélectivité en CO est systématiquement plus élevée

que celle en H_2. Cela peut être expliqué par la réaction RWGS qui convertit H_2 en CO et H_2O, comme montré précédemment par Shamsi et Johnson [87]. Cela entraine aussi l'augmentation de la sélectivité en H_2O (Figure 74 (e)) qui suit la baisse de la sélectivité en H_2. Finalement, l'augmentation de la sélectivité en carbone solide en fonction de l'augmentation de la pression totale est expliquée par la réaction de Boudouard, qui est favorisée à haute pression (Figure 74 (f)).

Ces résultats montrent que si la pression de travail est fixée à 15 bar pour une installation industrielle, une augmentation de la température de réaction ou du temps de contact (en baissant le débit de gaz d'entrée par exemple) est indispensable pour augmenter les conversions des réactifs.

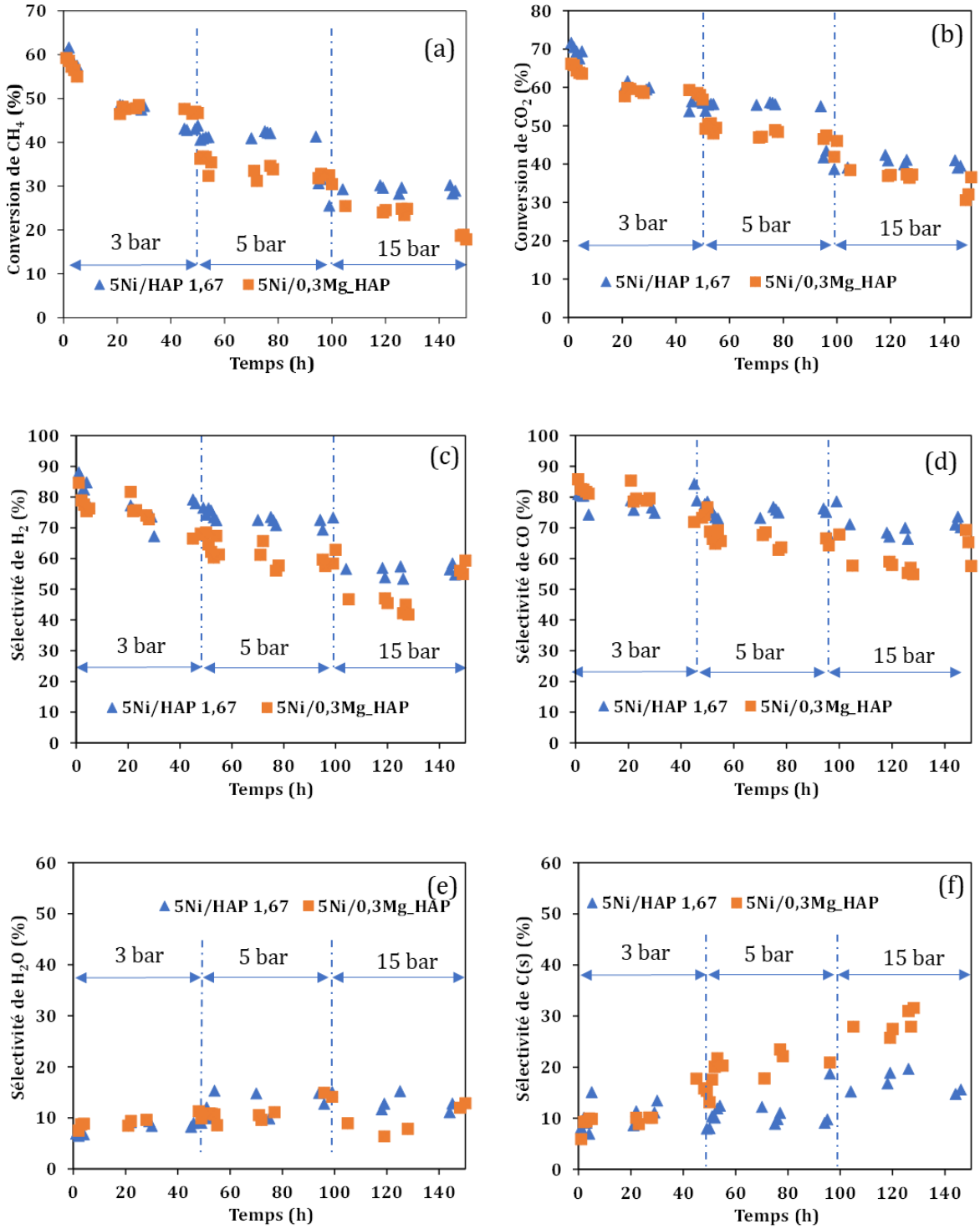


Figure 74 : Performance catalytique en fonction du temps de réaction aux différentes pressions de 3, 5 et 15 bar ; (a) conversion de CH_4, (b) conversion de CO_2, (c) sélectivité en H_2, (d) sélectivité en CO, (e) sélectivité en H_2O, (f) sélectivité en carbone solide. Conditions de réaction : T=700 °C, WHSV = 47,6 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$, CH_4/CO_2=50/50

4.5. Étude comparative : influence du rapport molaire de calcium/phosphore et de la substitution de calcium par magnésium

4.5.1. Performance catalytique des catalyseurs Ni/HAP et Ni/Mg_HAP

Comme présenté au Chapitre 3, trois catalyseurs à base de Ni supporté sur les supports HAP ayant différents rapports molaires de Ca/P et trois catalyseurs à base de Ni supporté sur les supports Mg_HAP ayant différents rapports molaires de (Ca+Mg)/P ont été préparés et caractérisés. Ces catalyseurs ont été testés dans le reformage à sec du méthane dans les mêmes conditions opératoires dans un réacteur à lit fixe. L'objectif est d'étudier l'influence du rapport molaire de Ca/P et de la substitution partielle de Ca par Mg. La température de réaction a été fixée à 700 °C. La pression totale dans le réacteur est autour de 1,6 bar (en raison de la perte de charge due au lit catalytique des particules fines). Le mélange de gaz d'entrée est composé de 20% de CH_4, 20% de CO_2 et 60% de N_2 (% volumique). La masse du catalyseur utilisée est de 340 mg. Le débit total du mélange de gaz d'entrée est de 180 mL/min (débit mesuré à 20 °C et 1 bar) qui correspond au WHSV de 31,8 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$. Avant les tests catalytiques, les catalyseurs ont été réduits *in-situ* à 700 °C pendant 2 h sous un flux de 10%H_2/N_2. La performance catalytique des catalyseurs est montrée dans la Figure 75.

Pour les catalyseurs à base de Ni sur HAP, les deux catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75 montrent une activité catalytique similaire. La conversion initiale en CH_4 et CO_2 atteint respectivement 73 et 77%, qui baisse à 65 et 75% pendant les 5 premières heures de réaction. Au bout de 50 h de réaction, la conversion en CH_4 et CO_2 diminue légèrement à 59% et 68%, respectivement. En effet, ces deux catalyseurs ont le même rapport molaire de Ca/P et la même teneur en Ni (analyse ICP-AES dans le Tableau 25). Ces résultats démontrent aussi la répétabilité des tests catalytiques, obtenus avec deux catalyseurs ayant les mêmes propriétés physico-chimiques. Quant au catalyseur 5Ni/HAP1,55, il est moins actif que les catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75. La conversion de CH_4 et de CO_2 baisse respectivement de 45 et 58% au début de la réaction à 44 et 56% à la fin (50 h) de la réaction. Cela est expliqué par les propriétés acido-basiques de ces catalyseurs [171], [172]. En fait, les analyses TPD-CO_2 dans le Chapitre 3 a montré une densité des sites basiques plus élevée pour les catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75 (167,4 et 168,6 µmol/g) comparé à celle du catalyseur 5Ni/HAP1,55 (121,4 µmol/g). Les sites basiques sont favorables pour la performance des catalyseurs dans le reformage à sec du méthane [171], [172], [173], [174].

Pour les catalyseurs dont les supports contiennent du Mg, les catalyseurs 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP présentent une activité catalytique similaire. En fait, les profils de la conversion de CH_4 et de CO_2 de ces deux catalyseurs sont comparables. Leurs activités catalytiques sont aussi comparables à celles des deux catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75. Au contraire, le catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP est moins actif que les catalyseurs 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP. Cela peut également être expliqué par les propriétés acido-basiques de ces catalyseurs. La densité des sites basiques des catalyseurs 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP sont respectivement de 185,6 et 173,0 µmol/g alors que celle du catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP n'est que 164,9 µmol/g.

Sur la base des conversions de CH_4 et de CO_2, les activités catalytiques des catalyseurs testés suivent l'ordre décroissant suivant : HAP1,75 ≈ HAP1,67 > 0,3Mg_HAP ≈ 0,5Mg_HAP > 0,1Mg_HAP

> HAP1,55. Cela démontre l'intérêt d'utilisation des supports basiques dans le reformage à sec du méthane en ce qui concerne l'activité catalytique.

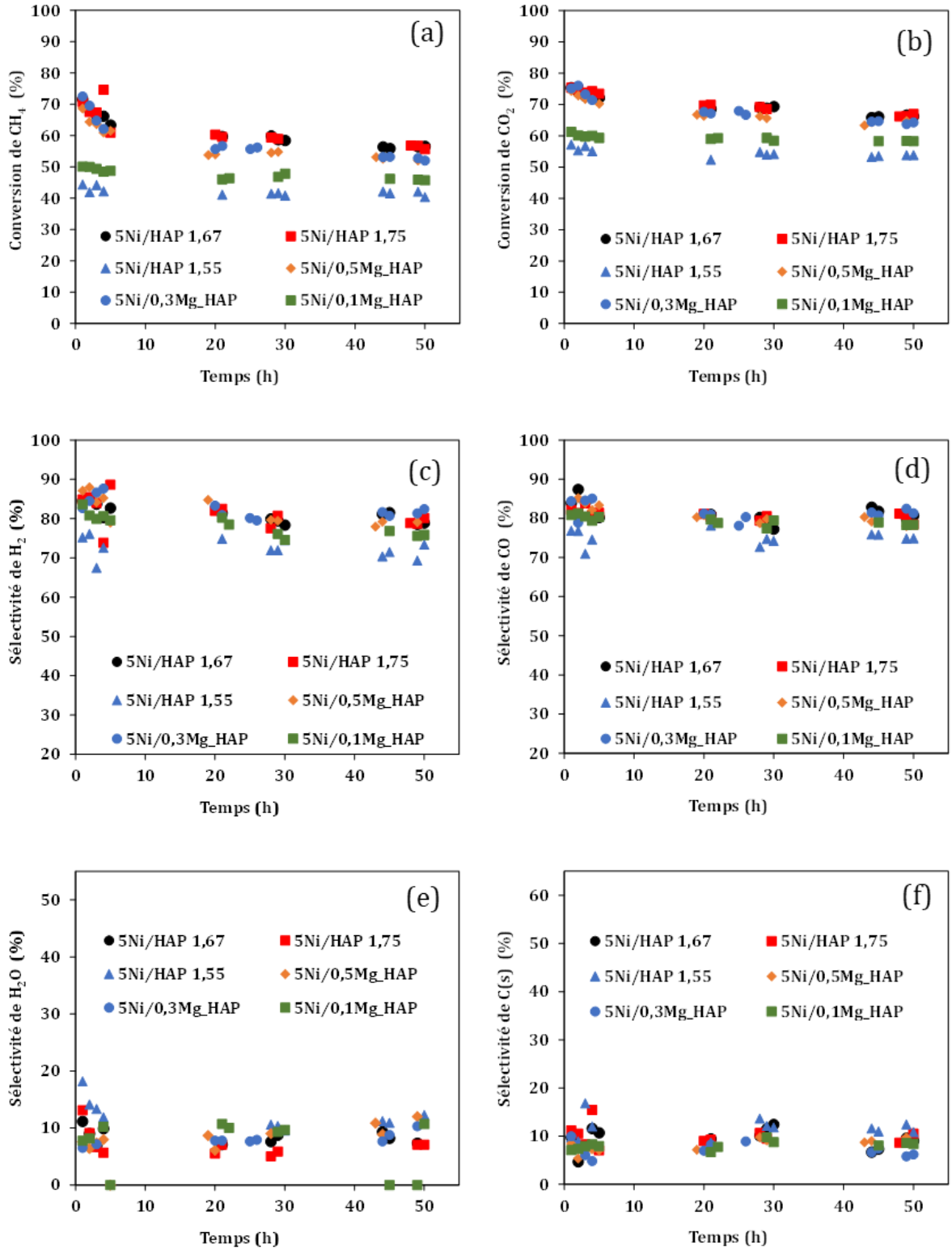


Figure 75 : Performance catalytique des catalyseurs à base de HAP et HAP substituée au Mg. Conditions de réaction : composition du mélange d'entrée $CH_4/CO_2/N_2$=20%/20%/60% (% volumique), T=700 °C, P=1,8 bar, WHSV=31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$, a : Conversion de CH_4, b : conversion de CO_2, c : sélectivité en H_2, d : sélectivité en CO, e : sélectivité en H_2O, f : sélectivité en carbone solide

La Figure 75 (c), (d) montre les sélectivités en H_2 et en CO. Ayant des meilleures activités catalytiques, les catalyseurs 5Ni/HAP1,67, 5Ni/HAP1,75, 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP possèdent également les meilleures sélectivités en syngas. Au cours de la réaction, la sélectivité en H_2 et CO diminue progressivement d'environ 85 à 80 % pendant les 50 h de réaction. Cette diminution suit semblablement la baisse de l'activité catalytique comme déjà observé dans les sections précédentes. Cela est encore confirmé avec les deux catalyseurs 5Ni/HAP1,55 et 5Ni/0,1Mg_HAP qui sont moins actifs que les quatre autres catalyseurs. La sélectivité en H_2 diminue de 77 à 70% (pour 5Ni/HAP1,55) et de 80 à 78% (pour 5Ni/0,1Mg_HAP). Celle en CO baisse de 78 à 75 % (pour 5Ni/HAP1,55) et de 80 à 79% (pour 5Ni/0,1Mg_HAP).

Les sélectivités en H_2O et en carbone solide sont présentées dans la Figure 75 (e) et (f). Pour la sélectivité en H_2O, elle se trouve globalement dans la gamme de 5-14%, et reste relativement stable pendant la réaction. Plus le catalyseur est actif, plus la sélectivité en H_2 est élevée et plus la sélectivité en H_2O est petite. Pour la sélectivité en carbone solide, elle se trouve principalement dans la gamme de 6-13%. Les quatre catalyseurs 5Ni/HAP1,67, 5Ni/HAP1,75, 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP sont les moins sélectifs en carbone solide. Cela est lié à leurs basicités élevées qui sont favorables pour l'adsorption et l'activation du CO_2 pour former des espèces oxygénées qui limitent donc la formation du carbone solide [175].

Le dépôt du carbone solide est évoqué comme une raison de la désactivation catalytique. Pour mettre en évidence ces espèces, les catalyseurs récupérés après les tests catalytiques ont été analysés par MEB et MET-EDX.

4.5.2. Caractérisation des catalyseurs usés par MEB

La Figure 77 montre des images MEB des catalyseurs après le test catalytique à 700 °C pendant 50 h (WHSV=31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$). En général, il existe différentes formes de carbone solide comprenant le carbone graphitique, le carbone fibreux (whisker), et le nanotube de carbone (CNT) [176], [84], [177]. D'une matière générale, le carbone fibreux est omniprésent dans tous les catalyseurs usés. Ce type de carbone peut entraîner une désactivation catalytique partielle car les particules de Ni restent accessibles aux molécules de réactifs (comme illustré précédemment par Helveg et al., [176], voir Figure 76). Au contraire, le carbone graphitique conduit à une désactivation rapide du catalyseur car il couvre la surface du catalyseur et donc prive l'accès aux sites actifs. La Figure 77 (a) montre que le catalyseur 5Ni/HAP1,55 usé contient principalement le carbone graphitique ce qui explique son activité catalytique la plus faible parmi les catalyseurs testés. Ce catalyseur contient le moins de sites basiques alors que la basicité est favorable pour lutter contre la formation du carbone solide. Au contraire, les autres catalyseurs usés contiennent moins de carbone graphitique et plus de carbone fibreux ce qui explique leur activité plus élevée que celle du 5Ni/HAP1,55.

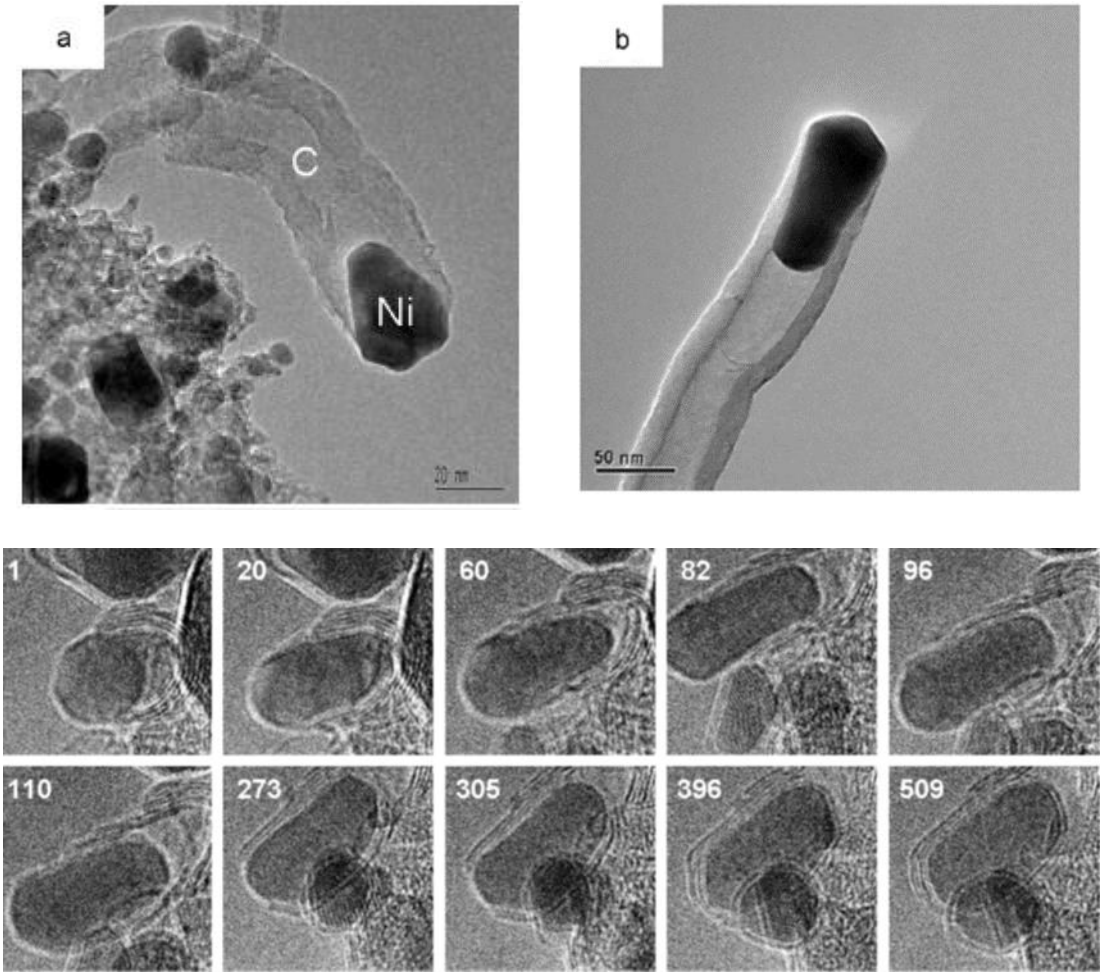
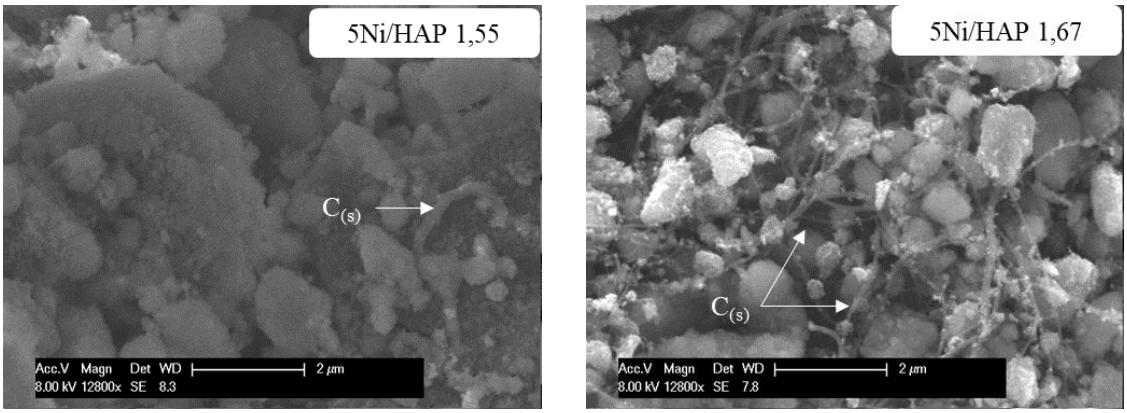


Figure 76 : Illustration de carbone fibreux (deux images en haut) et illustration de l'évolution de l'encapsulation des particules de Ni exposé sous l'atmosphère de CH_4/H_2=1/1 à 540°C pendant une analyse in-situ par la MET à haute résolution (HRTEM) [176] .



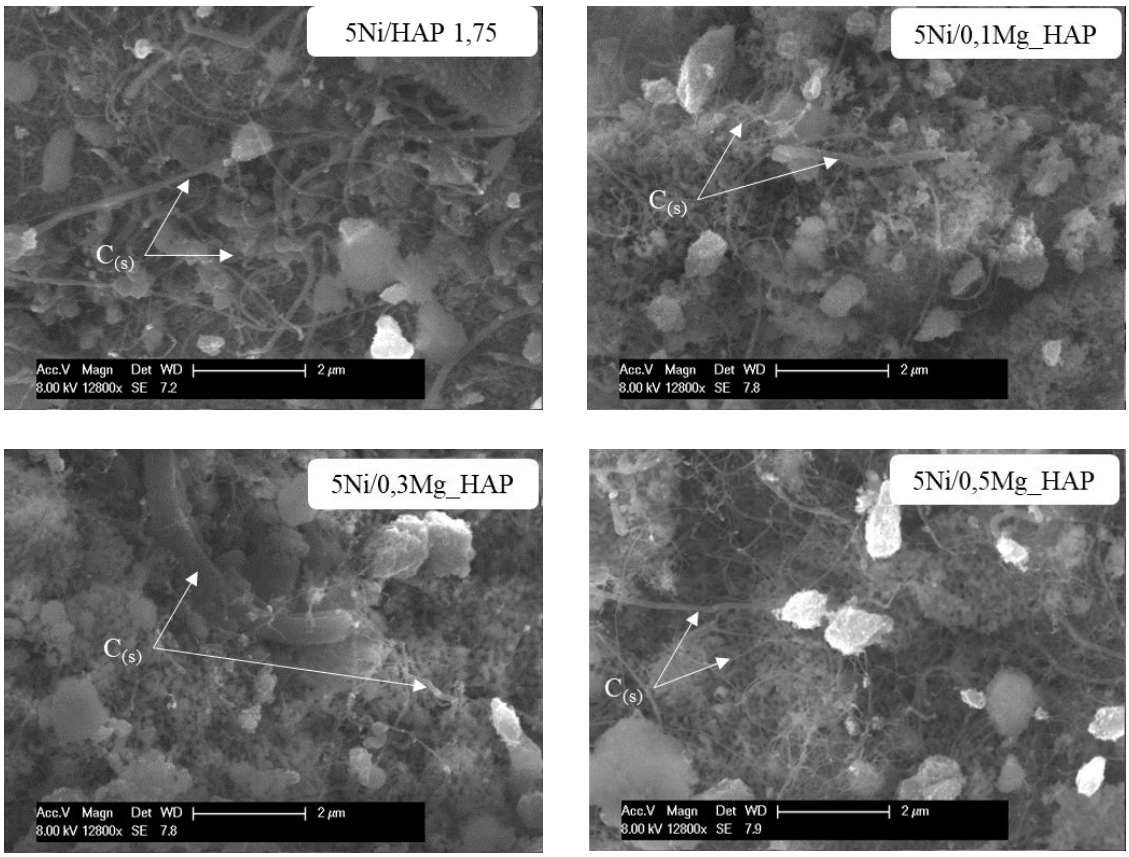


Figure 77 : Images MEB des catalyseurs après test catalytique. Conditions de réaction T :700 °C, la composition du mélange d'entrée $CH_4/CO_2/N_2$=20%/20%/60% (% volumique), WHSV=31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$

4.5.3. Caractérisation des catalyseurs usés par MET-EDX

Les résultats catalytiques montrent que les catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75 ont une performance catalytique similaire. Cela est aussi le cas des deux catalyseurs 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP. Au contraire, les catalyseurs 5Ni/HAP1,55 et 5Ni/0,1Mg_HAP sont moins actifs que les autres catalyseurs. Pour ces raisons, seuls les quatre catalyseurs 5Ni/HAP1,55, 5Ni/HAP1,67, 5Ni/0,1Mg_HAP et 5Ni/0,3Mg_HAP récupérés après test catalytique à 700 °C pendant 50 h (WHSV=31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$) ont été caractérisés par MET-EDX. Les résultats MET de ces catalyseurs sont illustrés dans la Figure 78.

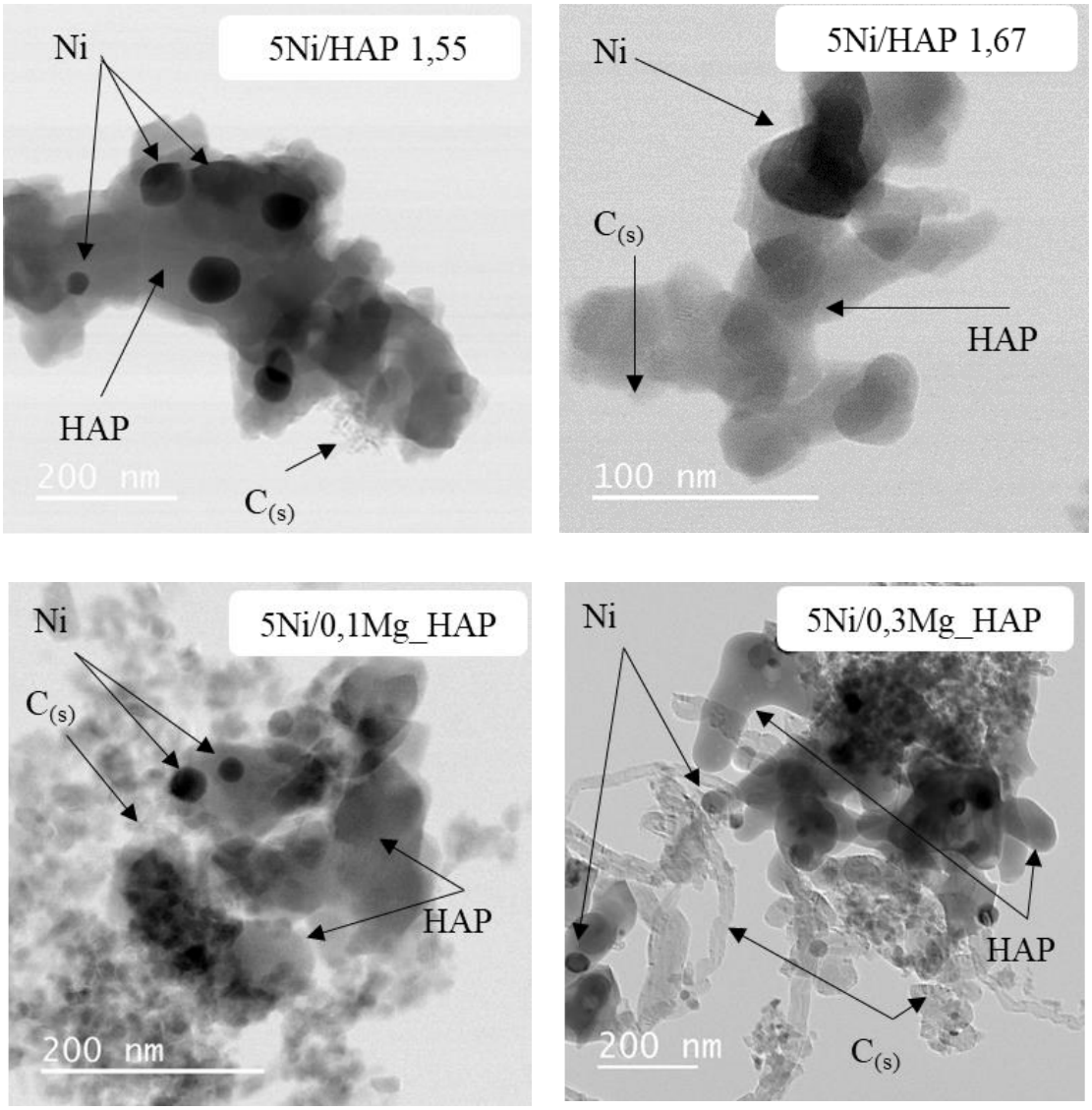


Figure 78 : Images MET des catalyseurs après test catalytique. Conditions de réaction : T :700 °C, composition du mélange d'entrée $CH_4/CO_2/N_2$=20%/20%/60% (% volumique), WHSV 31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$

Par rapport aux analyses MET des catalyseurs frais dans le Chapitre 3, l'observation des particules à base de nickel semble plus claire avec les catalyseurs usés. En particulier, il semble qu'une population de petites particules à base de nickel, de l'ordre d'une dizaine de nm, est formée (ou apparaît) après le test catalytique. Pour mettre en évidence la formation de cette population, la cartographie des éléments par EDX a également été réalisée et les résultats sont montrés dans les Figure 79 à Figure 82. Cette technique d'analyse a effectivement démontré la présence des particules à base de nickel de taille variée d'une dizaine nm à quelques dizaines de nm. La population de petites particules à base de nickel est particulièrement claire dans le cas du catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP usé (Figure 82).

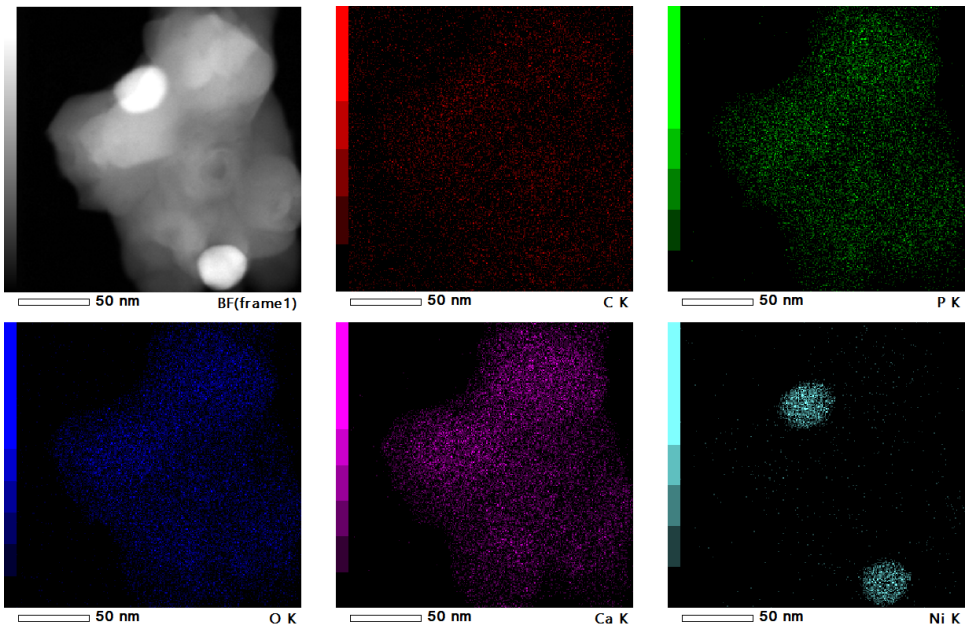


Figure 79 : Cartographie des éléments du catalyseur 5Ni/HAP1,55 après test catalytique. Conditions de réaction : T :700 °C, composition du mélange d'entrée $CH_4/CO_2/N_2$=20%/20%/60% (% volumique), WHSV 31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$

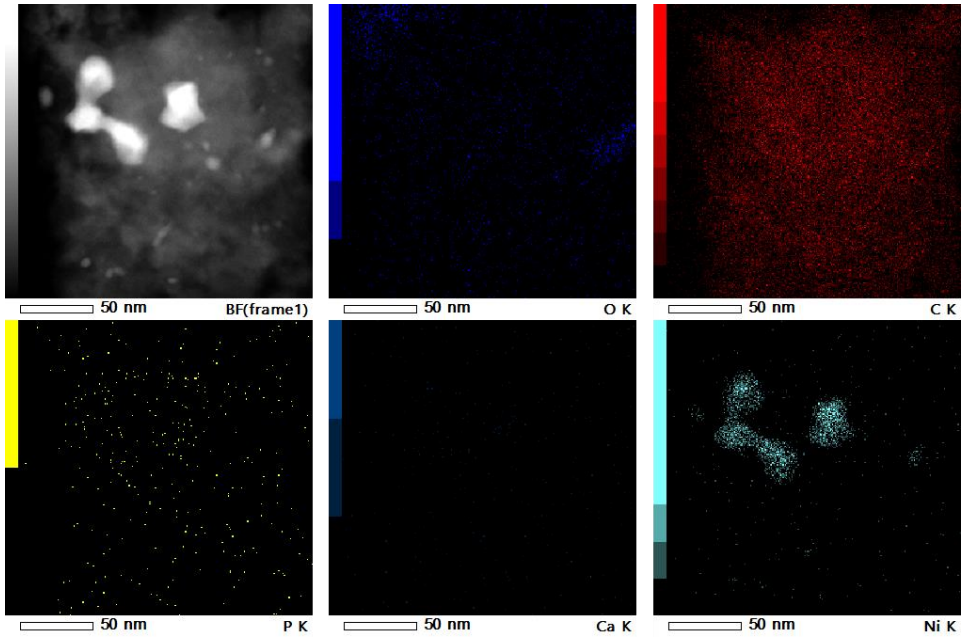


Figure 80 : Cartographie des éléments du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après test catalytique. Conditions de réaction : T :700 °C, composition du mélange d'entrée : $CH_4/CO_2/N_2$=20%/20%/60% (% volumique), WHSV 31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$

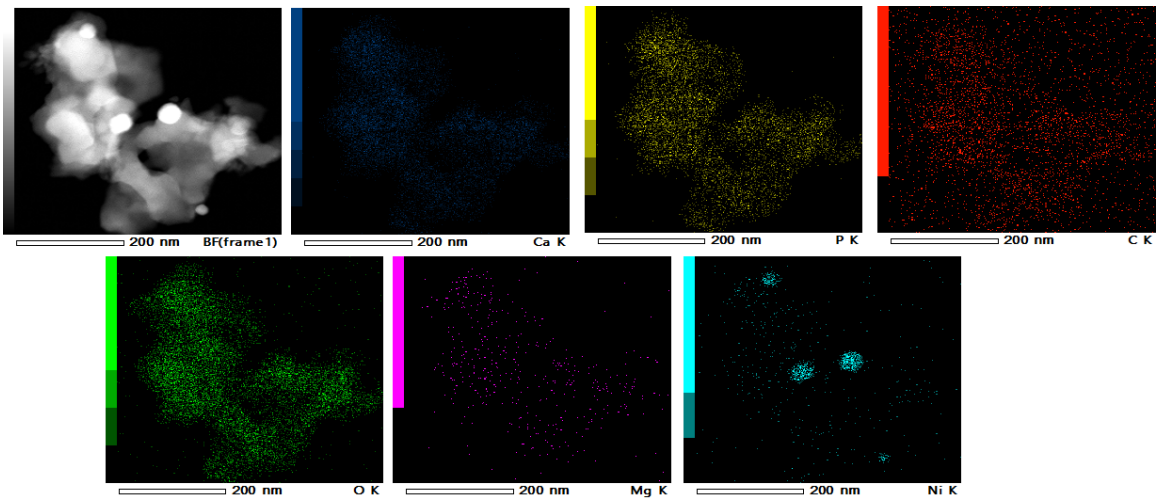


Figure 81 : Cartographie des éléments du catalyseur 5Ni/0,1Mg_HAP après test catalytique. Conditions de réaction : T :700 °C, composition du mélange d'entrée $CH_4/CO_2/N_2$=20%/20%/60% (% volumique), WHSV 31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$

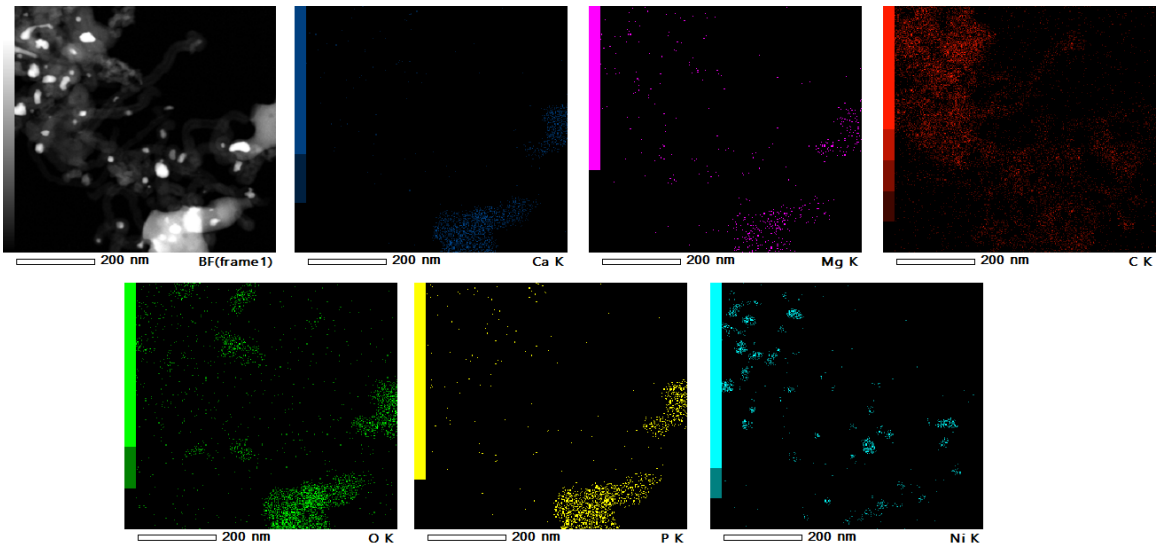


Figure 82 : Cartographie des éléments du catalyseur 5Ni/0,3Mg_HAP après test catalytique. Conditions de réaction : T :700 °C, $CH_4/CO_2/N_2$=20%/20%/60% (% volumique), WHSV 31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$

L'analyse des images MET a permis d'établir la distribution de taille des particules à base de nickel. La Figure 83 compare la taille des particules des catalyseurs frais et usés. Dans le cas des catalyseurs frais, les particules à base de nickel sont formées par la calcination à 700 °C sous air. Il s'agit donc des particules d'oxydes de nickel. Pour les catalyseurs usés, ces particules ont été réduites sous hydrogène et ont été mises sous l'atmosphère réductrice du syngas (H_2 et CO) tout au long de la réaction (50 h). Ces particules sont certainement métalliques ; en contact avec de l'air après les tests catalytiques, elles peuvent être réoxydées en surface. La réduction des particules de l'état d'oxyde en état métallique s'accompagne généralement par une réduction de taille des particules. Pour le catalyseur 5Ni/HAP1,55, la taille des particules après le test catalytique est plus grande que celles avant le test catalytique. Un frittage ou une agglomération a eu lieu pendant la réaction. En revanche, pour les autres catalyseurs, la taille des particules à base de nickel des catalyseurs usés est plus petite que celles des catalyseurs frais, en raison de l'apparition de la classe des particules de 14-20 nm. Différentes hypothèses sur la formation de ces particules pourraient être proposées : soit ces particules ne sont pas visibles lors de l'analyse des catalyseurs frais calcinés, soit elles sont formées sous l'atmosphère réductrice du syngas pendant la réaction catalytique à partir du Ni^{2+} qui interagissent avec la matrice du support à la surface lors de

l'imprégnation à sec. Des études supplémentaires seraient nécessaires pour comprendre comment ces particules fines sont formées.

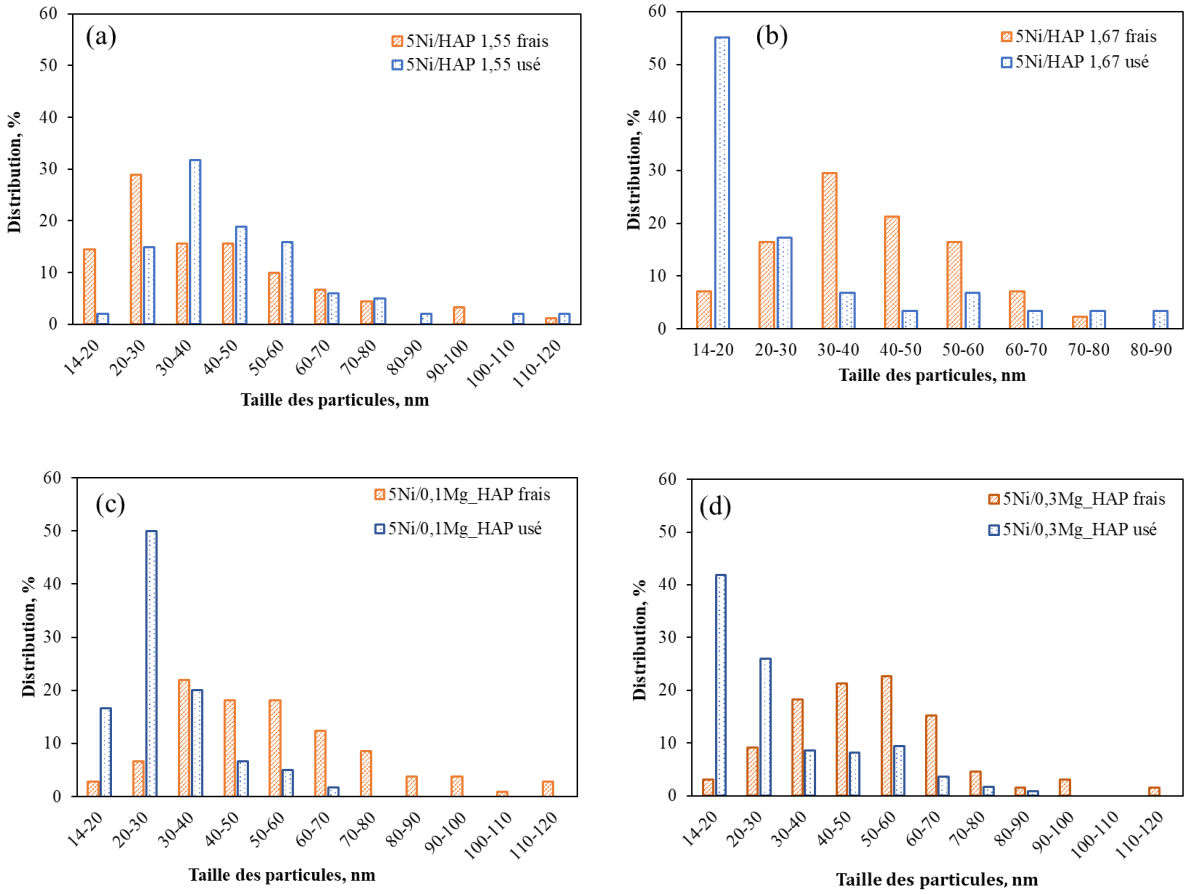


Figure 83 : Distribution de taille des particules à base de nickel des catalyseurs avant et après test catalytique à 700 °C, 1,6 bar et WHSV=31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$.

4.5.4. Caractérisation des catalyseurs usés par ATG

En général, le méthane peut se dissocier sur la surface des sites actifs du catalyseur en formant de l'hydrogène et des espèces de carbone (notées par C_α). Par conséquence, les C_α peuvent réagir avec de l'oxygène issu du support en formant CO et les sites actifs du nickel sont libérés des espèces de carbone. Des espèces oxygénées peuvent être formées par la dissociation de CO_2 adsorbée ou de la ré-oxydation du support. Si la vitesse de la décomposition du CH_4 est supérieure à celle de la dissociation de CO_2, les C_α peuvent être transformées en d'autres formes qui sont mois actives comme le carbone amorphe ou le carbone graphitique (noté par C_β) par le procédé de polymérisation de surface. Ce type de carbone s'accumule alors sur la surface des sites actifs ou peut être dissous dans les sites actifs de Ni, conduisant à la croissance du carbone en structures bien ordonnée du type filament, fibre, ou encore whiker (notés par C_v) [178], [84].

La Figure 84 montre les courbes ATG et DTG des catalyseurs usés après 50 h de réaction de reformage à sec. La perte de masse de 450 à 730 °C correspond à la combustion sous air du carbone. Noter qu'après le test catalytique, il n'est pas possible de séparer les grains de catalyseurs et ceux du support inerte d'alumine donc la quantification de la teneur en carbone solide n'est pas possible. La Figure 84 (b) montre que dans tous les cas, le carbone C_β a été formé alors que le carbone C_α n'a pas été détecté. Le carbone C_v a été formé seulement avec deux catalyseurs 5Ni/0,3Mg_HAP et

5Ni/0,5Mg_HAP. Il est possible que la présence de Mg dans ces catalyseurs accélère la dissolution du carbone à la surface des particules de nickel en formant le carbure de nickel et favorise donc la croissance des filaments de carbone bien structurés [77].

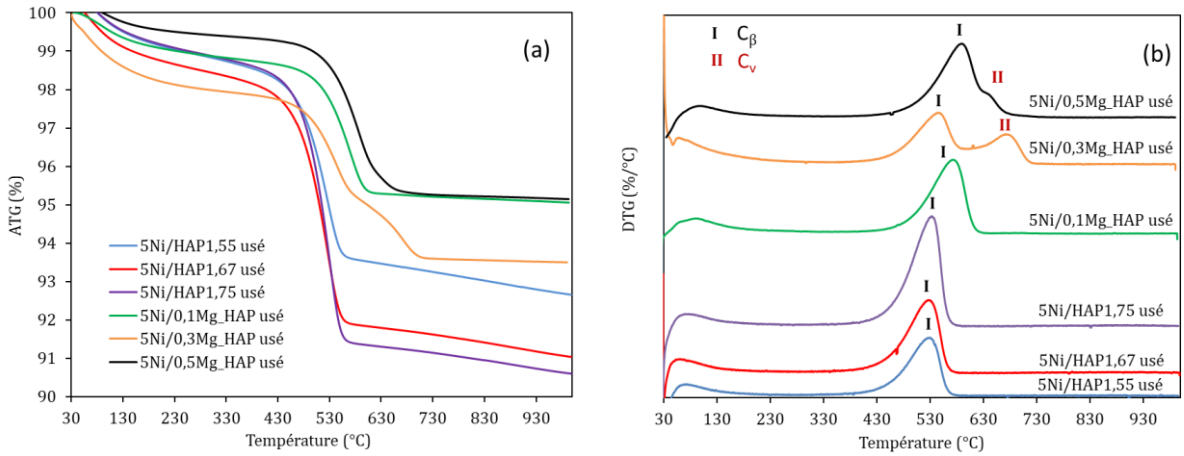


Figure 84 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des catalyseurs à base de nickel déposés sur les supports HAP et sur la Mg_HAP après test catalytique. Conditions de test : 700 °C, $CH_4/CO_2/N_2$=20/20/60%, WHSV 31,7 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$

4.5.5. Étude comparative avec un catalyseur à base de nickel supporté sur un support HAP commercial (TCP908)

La thèse de Bruna Rêgo de Vasconcelos (2012-2016) a été consacrée sur l'étude des catalyseurs à base de nickel supporté sur des supports HAP commerciaux stœchiométriques [109]. Le catalyseur contenant 5,7% Ni (% en masse) préparé sur le support stœchiométrique (TCP908) a été trouvé comme le meilleur catalyseur. Ce catalyseur (5,7%Ni/TCP908) a également été trouvé stable après une phase de désactivation catalytique initiale pendant les 50 premières heures de réaction [109].

Un point faible des supports commerciaux concerne la taille des particules. Ce sont des poudres de taille micrométrique et la formulation des particules de taille et de forme contrôlée pour une éventuelle application industrielle nécessite des études complémentaires. Les supports HAP et HAP substituées au Mg développés dans cette présente thèse permettent de régler ce problème de taille de particules de support, sans besoin d'une formulation supplémentaire. En fait, comme présenté dans la section 3.4, les supports et les catalyseurs synthétisés dans cette étude sont déjà trouvés sous forme de grains de taille contrôlée par le broyage et tamisage. Ils sont donc prêts à être utilisés dans les réacteurs de taille pilote voire industrielle, ce qui est un avantage majeur par rapport aux supports HAP commerciaux.

Pour confirmer cet avantage, une étude comparative sur la performance catalytique a été réalisée. Comme le catalyseur 5,7%Ni/TCP908 a été testé à 700 °C, 1,6 bar (pression totale) et WHSV de 15,8 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$ en utilisant un mélange de gaz d'entrée de $CH_4/CO_2/N_2$ = 20%/20%/60% (% volumique), des tests catalytiques supplémentaires dans les mêmes conditions (avec le même réacteur) ont été réalisés avec les catalyseurs suivants : 5Ni/HAP1,55 et 5Ni/HAP1,75. Pour chaque test, 340 mg de catalyseur a été utilisé. Rappelons que les deux supports HAP1,55 et HAP1,75 ont respectivement des rapports molaires de Ca/P analysés par ICP-AES de 1,61 et 1,74. Aussi, la teneur en Ni de ces deux catalyseurs est de 3,75% (pour 5Ni/HAP1,55) et 3,91% (pour 5Ni/HAP1,75). Le catalyseur 5,7%Ni/TCP908 a le rapport molaire de Ca/P de 1,67 et la teneur en Ni mesurée par ICP-AES est égale à 5% [109]. Comme la teneur en Ni des catalyseurs considérés est différente, l'activité catalytique de ces catalyseurs a été exprimée sous forme de « TOF moyen ». Les résultats sont montrés dans la Figure 85.

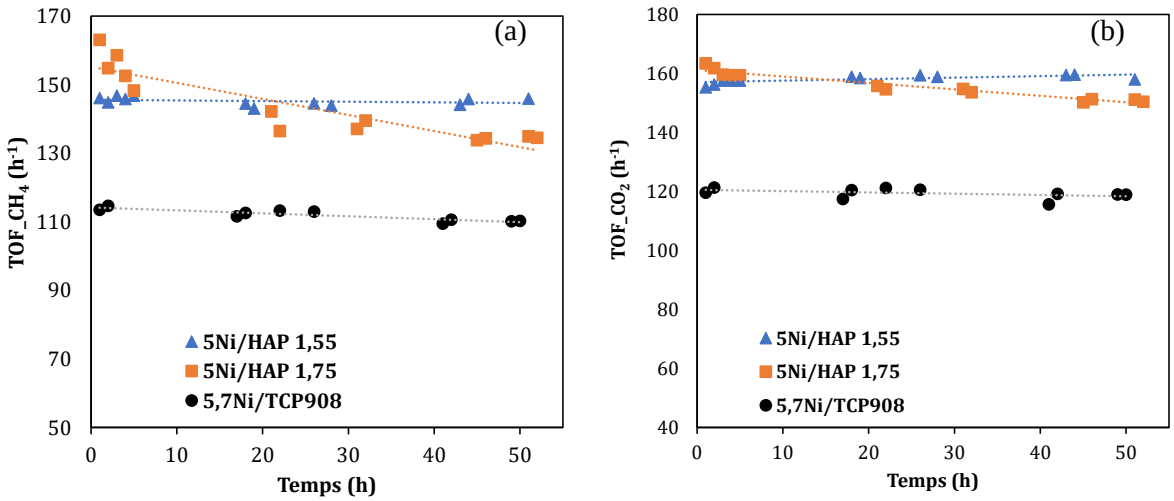


Figure 85 : TOF moyen de CH_4 (a) et de CO_2 (b) pour les catalyseurs 5Ni/HAP1,55, 5Ni/HAP1,75 et 5,7%Ni/TCP908

Le catalyseur préparé sur le support commercial est relativement stable pendant la réaction. Par contre, il est moins actif que les deux catalyseurs préparés sur les supports synthétisés dans le cadre de cette présente thèse. Le catalyseur 5Ni/HAP1,55 montre une bonne stabilité pendant 50 h de réaction. Le catalyseur 5Ni/HAP1,75 a une activité catalytique initiale élevée, à la fois pour la conversion de CH_4 et CO_2. Par contre, ce catalyseur se désactive rapidement. L'ordre décroissant de la vitesse moyenne de désactivation est comme suivant : 5Ni/HAP1,55 > 5,5%Ni/TCP908 > 5Ni/HAP1,75. De ce fait, les supports HAP excédentaires en calcium ne sont pas favorables pour maintenir la stabilité catalytique dans le reformage à sec du méthane. Cela a récemment été observé par Boukha et al. [73].

4.6. Conclusions

Ce chapitre est dédié à l'étude catalytique des différents catalyseurs synthétisés. Différents paramètres opératoires ont aussi été étudiés.

La température et la pression sont les deux premiers paramètres à contrôler dans un procédé chimique tel que le reformage à sec du méthane. L'étude thermodynamique dans le chapitre 2 a montré que ce procédé est favorable à haute température et à faible pression. Les résultats expérimentaux ont confirmé ces prédictions thermodynamiques. Dans la gamme de la température étudiée (700, 750 et 800 °C), l'activité catalytique des catalyseurs augmente significativement avec l'augmentation de la température. En même temps, la sélectivité en syngas est également améliorée par l'augmentation de la température comme prédit par l'étude thermodynamique. Au contraire, l'augmentation de la pression totale (dans la gamme étudiée de 3 à 15 bar) conduit à une diminution significative de la performance catalytique, à la fois sur la conversion des réactifs et la sélectivité en syngas. L'augmentation de la pression totale favorise aussi la formation du carbone solide en raison de la réaction Boudouard qui est favorisée à haute pression [87].

Sur l'influence du rapport molaire de Ca/P, les catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75 sont plus actifs que le catalyseur 5Ni/HAP1,55. Cela est expliqué par l'effet bénéficiaire des sites basiques qui sont plus présents sur la surface des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75 que sur la surface du catalyseur 5Ni/HAP1,55. Toutefois, les catalyseurs préparés sur les supports excédentaires en calcium sont moins stables que ceux préparés sur les supports stœchiométriques ou légèrement déficitaires en calcium.

Sur l'influence de la substitution partielle de Ca par Mg, aux conversions élevées en CH_4 et CO_2, les catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75 ont des performances catalytiques similaires que 5Ni/0,3Mg_HAP et 5Ni/0,5Mg_HAP. Dans certain cas, la substitution de Ca par Mg conduit à une amélioration de la stabilité catalytique.

Dans les mêmes conditions opératoires, les catalyseurs préparés sur les supports HAP synthétiques sont plus actifs que les catalyseurs préparés sur les supports HAP commerciaux (HAP stœchiométrique).

A moins de 950 °C, la formation du carbone solide dans le procédé de reformage à sec du méthane est inévitable pour un mélange équimolaire de CH_4 et CO_2, du point de vue thermodynamique. Cela est vérifié par l'ensemble des résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre. En fait, la sélectivité en carbone solide est souvent autour de 10 à 20 %, conduisant à une désactivation significative des catalyseurs. Le passage du reformage à sec en tri-reformage semble être une bonne solution pour limiter/éviter la formation du carbone solide. Le chapitre suivant est dédié au procédé de tri-reformage du méthane.

- Page laissée blanche intentionnellement -

Chapitre 5 : Performance catalytique des catalyseurs à base de nickel dans le tri-reformage du biogaz

5.1. Introduction

Comme mentionné dans les conclusions du chapitre 4, la formation du carbone solide est encore un grand défi pour le reformage du méthane. L'ajout contrôlé des agents d'oxydation tels que l'oxygène et la vapeur d'eau sont des solutions concrètes. D'ailleurs, le biogaz contient généralement CO_2, H_2O et éventuellement O_2. Le reformage du méthane par un mélange de ces trois oxydants (tri-reformage) devient intéressant. De ce fait, le réacteur de reformage à sec a été modifié en ajoutant deux voies d'injection d'oxygène et de vapeur d'eau à l'entrée du réacteur. Une étude paramétrique a été réalisée pour étudier l'effet des paramètres tels que le rapport molaire de vapeur d'eau sur méthane S/C, le rapport molaire d'oxygène sur méthane O/C, et la température de la réaction. Le catalyseur 5Ni/HAP1,67 a été sélectionné pour l'étude en tri-reformage du méthane.

5.2. Impact du rapport S/C

5.2.1. Impact du rapport S/C dans le bi-reformage du biogaz (BRB)

Dans un premier temps, le procédé BRB (reformage du méthane par de l'eau et du dioxyde de carbone) a été étudié. Cela correspond au reformage d'un biogaz qui ne contient pas d'oxygène et l'eau est ajoutée pour assurer une quantité suffisante d'oxydants. L'eau est pompée au réacteur par une pompe de précision (pompe utilisée pour la HPLC) dont le débit peut être contrôlé afin d'obtenir des différents rapports molaires S/C de 0,3, 0,6, 0,9 et 1,2. Un mélange de CH_4, CO_2 et N_2 a été alimenté au réacteur. L'azote est utilisé comme standard interne pour l'analyse par µ-GC. Ce mélange est ensuite préchauffé à 120 °C où l'eau est évaporée. Puis le mélange entre au réacteur de reformage à 700 °C. La pression totale dans le réacteur est de l'ordre de 1,4 bar, due à la perte de charge dans le réacteur. Les détails du montage expérimental sont déjà précisés dans la Figure 45 (chapitre 3). Les conditions opératoires sont montrées dans le Tableau 30. L'avancement de la réaction est exprimé à la fois par la conversion et le débit (mmol/min) de CH_4 et de CO_2 qui ont été consommés pendant la réaction. Pour les produits, comme le débit d'alimentation en eau change, la définition des sélectivités utilisée pour le reformage à sec n'est plus adaptée. Les débits (mmol/min) des produits H_2, CO, H_2O, Cs en sortie du réacteur sont utilisés pour la comparaison. Les résultats sont présentés dans les Figure 86-Figure 88.

Tableau 30 : Conditions opératoires de BRB

Rapport molaire du mélange à l'entrée du réacteur $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$)	Composition (% mol.) du mélange à l'entrée du réacteur ($CH_4/CO_2/H_2O/N_2$)	T (°C)	Pression (bar)	Débit volumique du CH_4 (mL/min)	Masse du catalyseur (mg)
1,0/1,1/0,3/0,5	34,5/37,9/10,3/17,2	700	1,4	45	340
1,0/1,1/0,6/0,5	31,3/34,4/18,7/15,6	700	1,4	45	340
1,0/1,1/0,9/0,5	28,6/31,4/25,7/14,3	700	1,4	45	340
1,0/1,1/1,2/0,5	26,3/28,9/31,7/13,1	700	1,4	45	340

La Figure 86 montre le débit (mmol/min) de CH_4 consommé ($Q_{CH4/consommé}$) et le taux de conversion de CH_4 en fonction du temps de réaction à 700 °C, 1,4 bar aux différents rapports S/C de 0,3 à 1,2. Par définition, plus $Q_{CH4/consommé}$ est élevé, plus la conversion de CH_4 est élevée. Le débit molaire de CH_4 à

l'entrée du réacteur est égal à 1,84 mmol/min. Comme attendu, l'augmentation du rapport S/C s'accompagne par une augmentation de $Q_{CH4/consommé}$. Au cours de la réaction et pour chaque rapport molaire S/C, $Q_{CH4/consommé}$ baisse légèrement avec le temps de réaction indiquant une faible désactivation du catalyseur. Cette désactivation (la pente des courbes dans la Figure 86 a) est plus importante aux petits rapports S/C (0,3 et 0,6) qu'aux grands rapports S/C (0,9 et 1,2). Donc le rapport molaire S/C favorise à la fois l'activité et la stabilité du catalyseur pour transformer le méthane en produits. La Figure 86 b représente exactement les mêmes résultats sur l'évolution de CH_4 mais sous forme habituelle de la conversion.

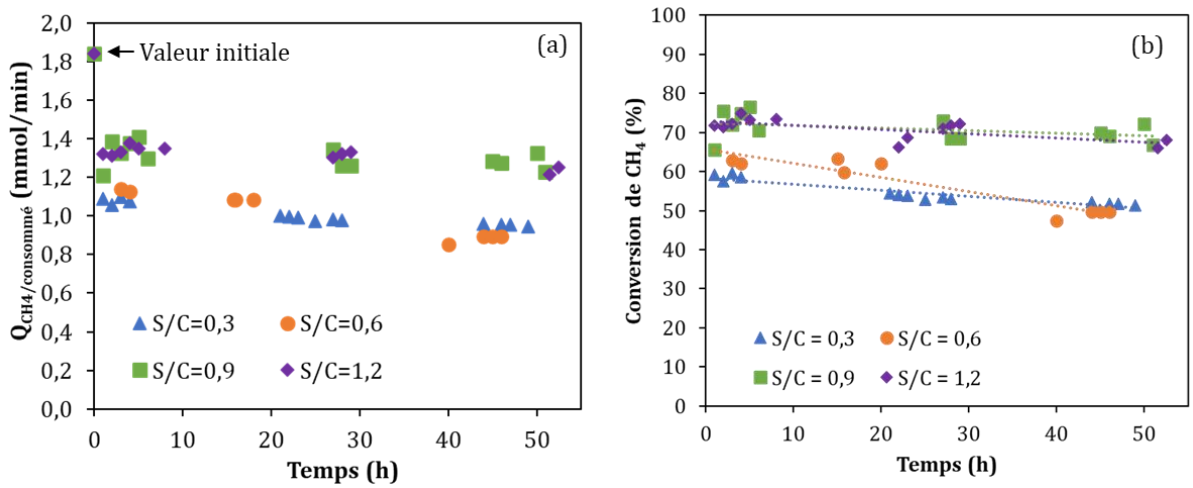


Figure 86 : Débit en mmol/min de CH_4 consommé (a) et conversion de CH_4 (b) en fonction du temps de réaction en BRB. Conditions : 700 °C ; 1,4 bar ; rapport molaire $CH_4/CO_2/N_2$ = 1,0/1,1/0,5 ; rapport molaire S/C de 0,3 à 1,2

La Figure 87 montre l'évolution du débit de CO_2 converti et de la conversion de CO_2. A chaque rapport molaire S/C, le débit de CO_2 consommé ($Q_{CO2/consommé}$) ou bien la conversion de CO_2 baisse considérablement avec le temps. Cela indique que soit l'activité catalytique globale du catalyseur baisse (désactivation catalytique) soit l'activité catalytique spécifique du catalyseur pour le reformage à sec (entre CH_4 et CO_2) baisse. Quand le rapport molaire S/C augmente, $Q_{CO2/consommé}$ baisse fortement. Une compétitivité entre H_2O et CO_2 pour le reformage de CH_4 existe, en faveur de H_2O. Pour expliquer ces résultats, les calculs thermodynamiques du procédé à chaque rapport molaire S/C ont été faits et les résultats sont montrés dans le Tableau 31. Sous les conditions utilisées, la limite thermodynamique pour la conversion de CH_4 ne varie que légèrement. Au contraire, la limite thermodynamique pour la conversion de CO_2 diminue fortement de 62,0 à 38,1% lorsque le rapport molaire S/C augmente de 0,3 à 1,2. Le méthane réagit donc en priorité avec la vapeur d'eau (la réaction de vaporeformage, eq. 1, Tableau 1, chapitre 1) au détriment du dioxyde de carbone (eq. 3, Tableau 1, chapitre 1) [179] ; ceci s'accompagne par une augmentation du rapport molaire théorique de H_2/CO (Tableau 31). Les résultats dans les Figure 86 et Figure 87 montrent que : i) les conversions de CH_4 et CO_2 ne dépassent pas les limites thermodynamiques, surtout pour CH_4, ce qui est nécessaire pour une étude comparative ; ii) la baisse de la conversion de CO_2 en fonction du rapport molaire S/C suit bien la prédiction thermodynamique.

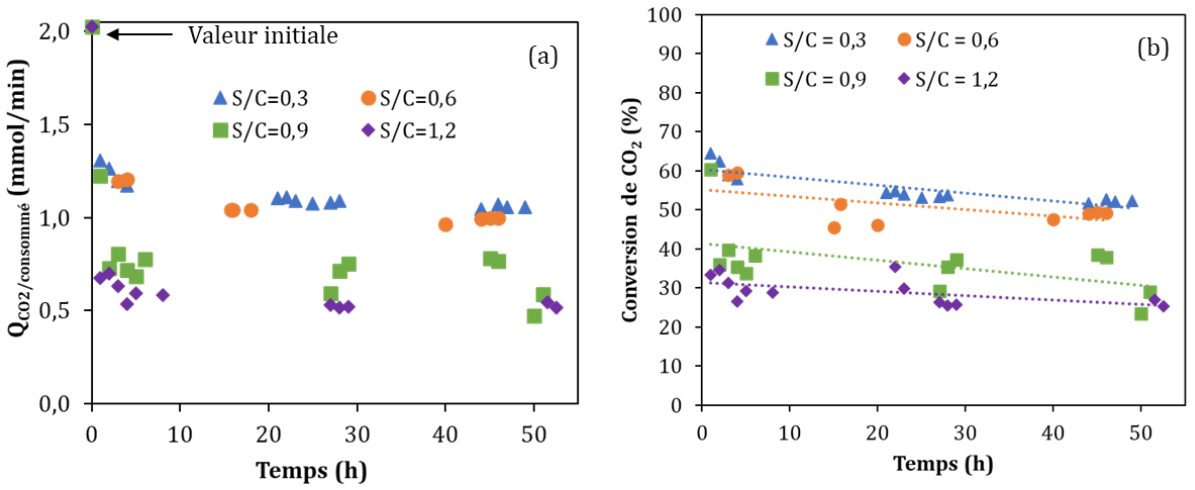


Figure 87 : Débit molaire (mmol/min) de CO_2 (a) et conversion de CO_2 (b) en fonction du temps de réaction en BRB. Conditions : 700 °C ; 1,4 bar ; rapport molaire $CH_4/CO_2/N_2$ = 1,0/1,1/0,5 ; rapport molaire S/C de 0,3 à 1,2

Tableau 31 : Calculs thermodynamiques (par Aspen Plus) pour le BRB à 700 °C et 1,4 bar d'un mélange $CH_4/CO_2/N_2$ = 1,0/1,1/0,5 (rapport molaire de départ) en fonction du rapport molaire S/C

Rapport molaire ($CH_4/CO_2/H_2O$)	S/C	X_{CH4} (%)	X_{CO2} (%)	H_2/CO
1,0/1,1/0,0	0,0	90,2	62,0	1,4
1,0/1,1/0,3	0,3	88,5	56,2	1,5
1,0/1,1/0,6	0,6	86,9	52,4	1,5
1,0/1,1/0,9	0,9	85,8	46,2	1,5
1,0/1,1/1,2	1,2	88,5	38,1	1,7

La Figure 88 montre l'évolution du débit molaire (mmol/min) des produits de la réaction : H_2 ($Q_{H2/sortie}$), CO ($Q_{CO/sortie}$), H_2O ($Q_{H2O/sortie}$) et carbone solide ($Q_{Cs/sortie}$). Comme attendu, la production d'hydrogène ($Q_{H2/sortie}$) augmente avec l'augmentation du rapport molaire S/C, qui est expliqué par deux raisons : 1) augmentation de la conversion du méthane ; 2) apport plus important du vaporeformage comparé au RSB pour la production d'hydrogène. Au contraire, la production de CO semble diminuer en fonction du rapport molaire S/C. Cela peut être expliqué par la présence de la réaction WGS qui convertit CO et H_2O en H_2 et CO_2. La réaction WGS est favorisée par l'augmentation du rapport S/C et cela fait baisser la production de CO.

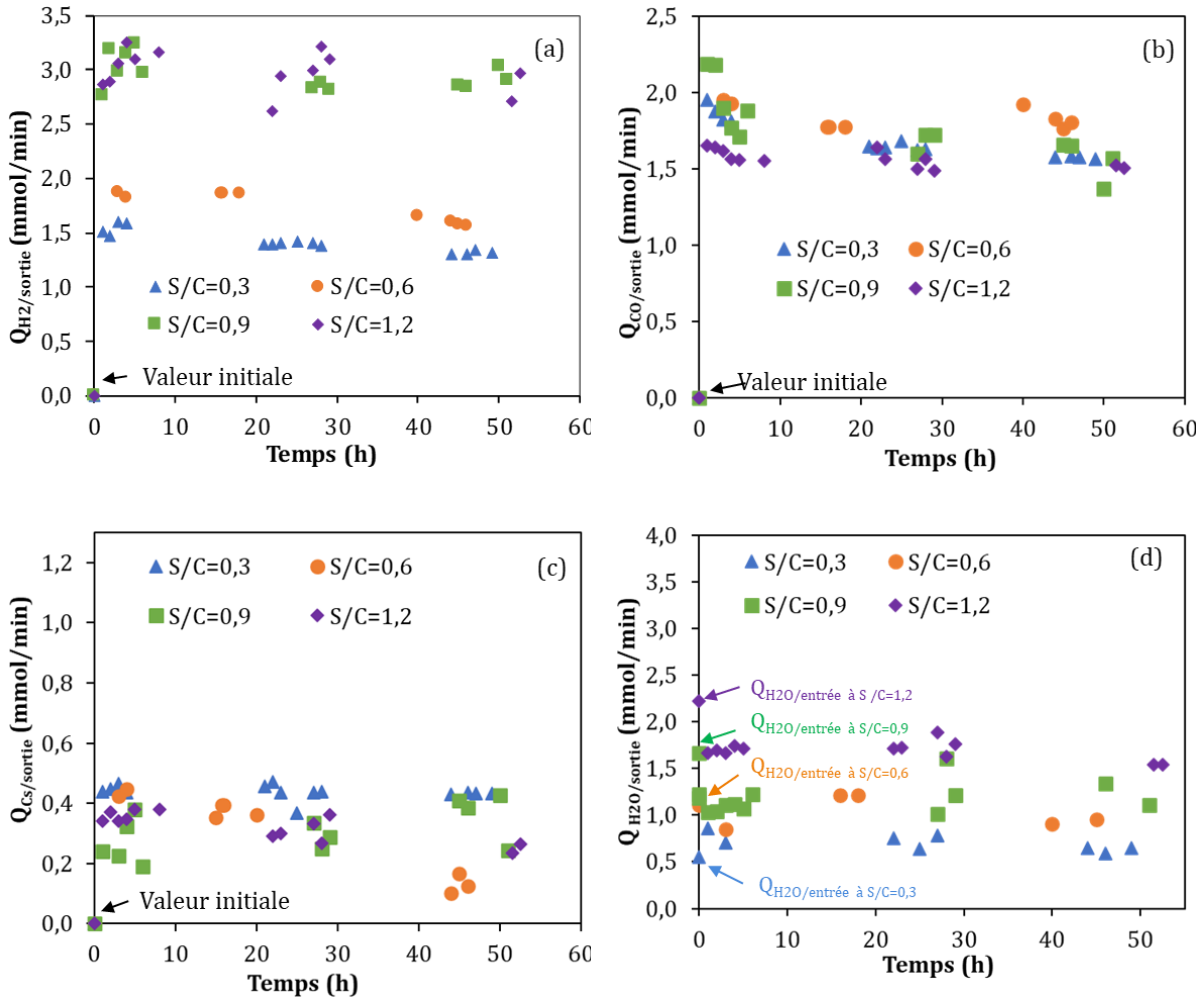


Figure 88 : Débit molaire (mmol/min) de H_2 (a), de CO (b), de Cs (c) et de H_2O (d) en fonction du temps de réaction en BRB. Conditions : 700 °C ; 1,4 bar ; rapport molaire $CH_4/CO_2/N_2$ = 1,0/1,1/0,5 ; rapport molaire S/C de 0,3 à 1,2

La formation du carbone solide (calculé par la différence) en fonction du temps de réaction est montrée dans la Figure 88 (c). Quel que soit le rapport molaire S/C, le carbone solide est omniprésent. Mais d'une manière générale, sa formation semble être légèrement limitée par l'augmentation du rapport S/C, sous les conditions utilisées. Cela explique la baisse légère de la conversion de CH_4 en fonction du temps de réaction dans la Figure 86.

La Figure 88 d montre l'évolution du débit d'eau en sortie du réacteur. Aux rapports S/C de 0,3 et 0,6, les débits d'eau en sortie sont proches de ceux en entrée du réacteur. Cela indique qu'à ces rapports S/C, le méthane réagit davantage avec le dioxyde de carbone (conversion de CO_2 élevée, Figure 87) et peu avec la vapeur d'eau. Aux rapports S/C plus élevés (S/C=0,9 et S/C=1,2), les débits d'eau en sortie sont en-dessous des valeurs d'entrée ; le vaporeformage a bien eu lieu dans ces cas.

La Figure 89 compare le TOF moyen de CH_4 et de CO_2 obtenu avec le même catalyseur 5Ni/HAP1,67 pour le RSB et pour le BRB aux conditions suivantes :

- Température : 700 °C ;
- Pression totale : 1,4 bar ;
- Débit du méthane : 45 mL/min à 20 °C et 1 bar ;

- Rapport molaire de départ pour RSB : CH_4/CO_2 = 1,0/1,1 et S/C = 0 ;
- Rapport molaire de départ pour BRB : $CH_4/CO_2/N_2$ = 1,0/1,1/0,5 et S/C : 0,3 à 1,2.

Les résultats obtenus dans la Figure 89 ont mis en évidence l'effet positif de l'ajout de vapeur d'eau sur le TOF moyen de CH_4. Par contre, l'ajout de vapeur d'eau entraîne une diminution de TOF moyen de CO_2 (Figure 89 b). Celui-ci est déjà expliqué au-dessus par la compétition de la vapeur d'eau et du CO_2 dans le reformage du méthane et par l'effet de la réaction WGS. En particulier, en présence de vapeur d'eau dans le BRB, la désactivation catalytique est moins importante par rapport à celle observée dans le RSB. Sur la Figure 89 b, il est évident que l'ajout de la vapeur d'eau aux rapports S/C de 0,3 et 0,6 n'a pas d'impact important sur la conversion de CO_2. Le TOF de CO_2 ne baisse que significativement aux rapports S/C élevés (0,9 et 1,2).

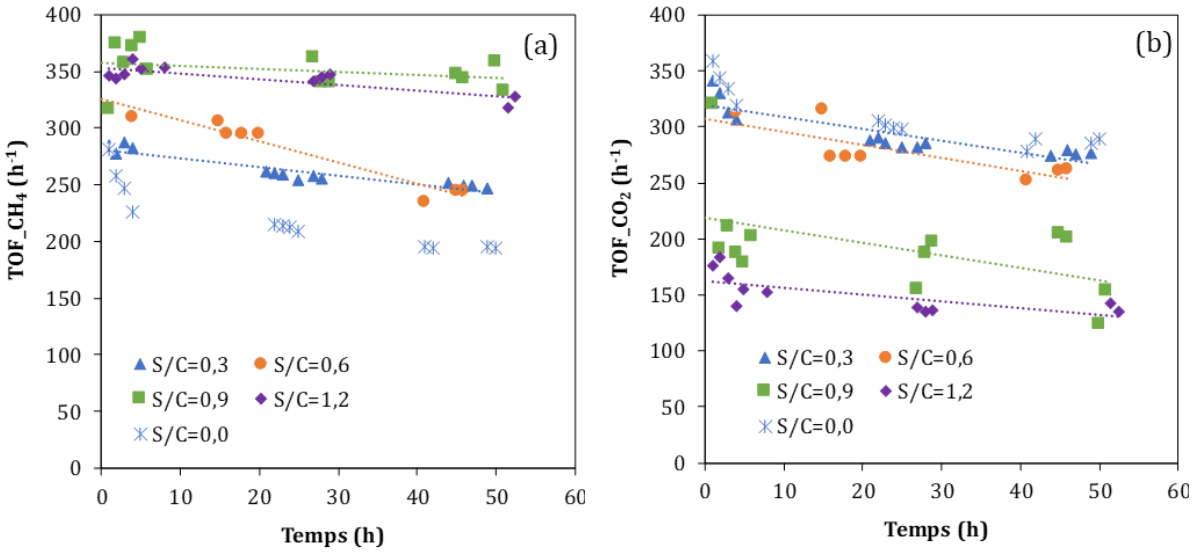


Figure 89 : TOF moyen de CH_4 (a) et de CO_2 (b) obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 pour le BRB aux différents rapports S/C en comparaison à ceux du reformage à sec (S/C=0,0)

Le bilan de matière a été déterminé à partir des résultats expérimentaux pour les 3 éléments chimiques du reformage à sec du méthane : le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. Les équations définies dans la section 4.2.1 sont utilisées avec les modifications suivantes :

- $\dot{n}^{entrée}_{H\ atomique_{total}}$ est le débit total (mmol/min) d'atomes d'hydrogène alimentés au réacteur (CH_4 et H_2O d'entrée)
- $\dot{n}^{entrée}_{O\ atomique_{total}}$ est le débit total (mmol/min) d'atomes d'oxygène alimentés au réacteur (CO_2, H_2O et O_2 d'entrée)

La Figure 90 montre un exemple du bilan de matière obtenu par le test catalytique du catalyseur 5Ni/HAP1,67 au rapport molaire S/C = 0,9. Le bilan de matière a été presque bouclé pour tous les éléments H, O et C pendant 50 h de réaction. Cela indique qu'il n'y a pas de la formation d'hydrocarbures légers. Les résultats similaires ont aussi été obtenus aux autres rapports S/C.

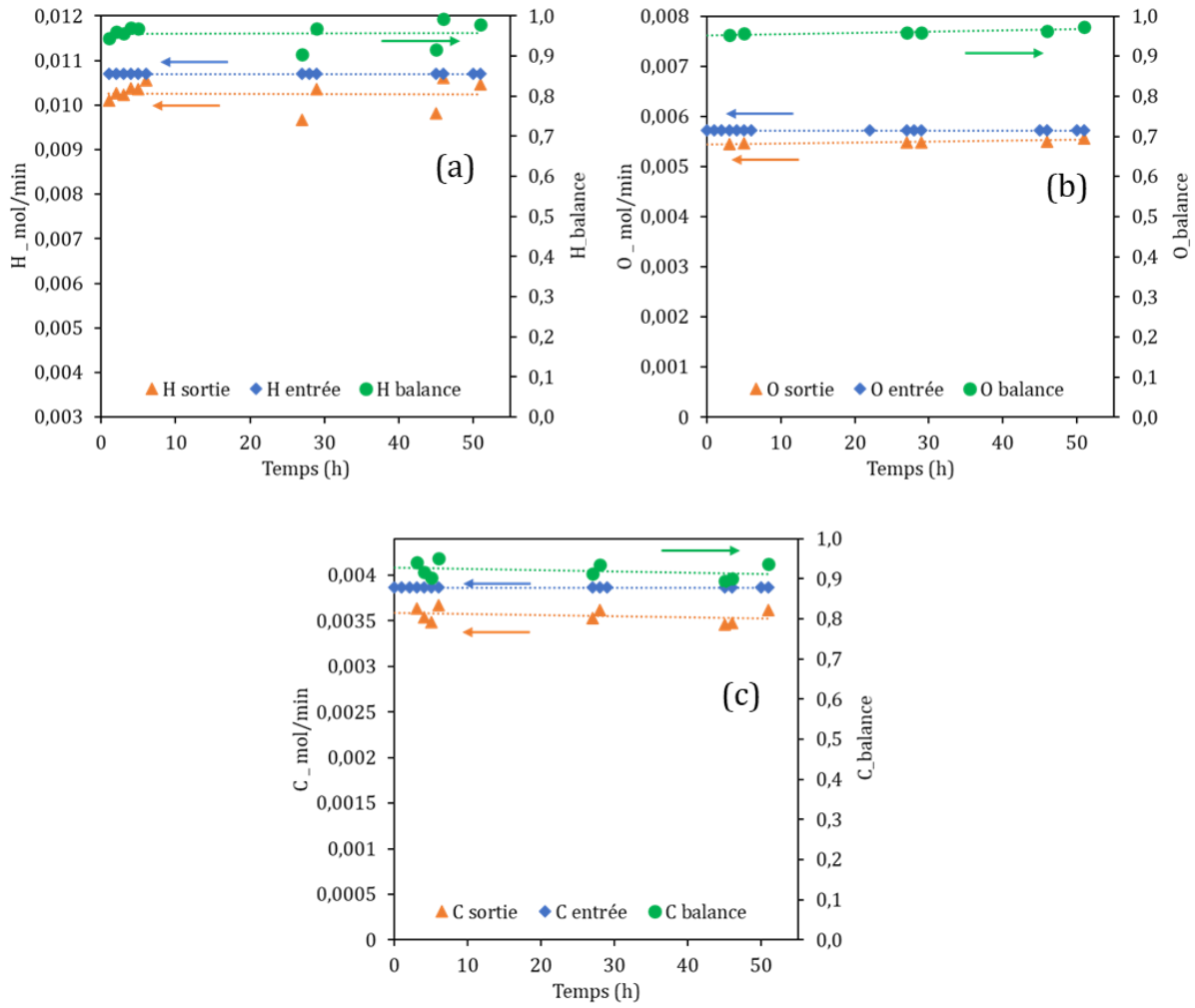


Figure 90 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans le BRB à 700°C, 1,4 bar, rapport molaire $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$ = 1,0/1,1/0,9/0,5

5.2.1.1. Caractérisation des catalyseurs usés par TGA

Le carbone solide formé dans le BRB a été analysé par l'analyse thermogravimétrique (TGA). Rappelons qu'après le test catalytique, le catalyseur usé se mélange avec la poudre d'alumine et la séparation n'est pas possible. Donc les analyses TGA ont été faites avec un mélange de catalyseur usé et d'alumine. De ce fait, la quantification du carbone solide par la perte de masse n'est pas possible. Seule la nature des carbones solides sera étudiée. Il est remarqué que les grains de catalyseurs usés sont revêtus de carbone avec une couleur noire typique, et d'autres grains ont une couleur plutôt grise. La Figure 91 montre les courbes DTG obtenus (DTG = dérivée de la perte de masse). Dans tous les cas, une première perte de masse à moins de 120 °C est observée qui peut être due au départ de l'humidité lorsque le catalyseur usé est mis sous air. Pour le catalyseur usé récupéré après le test au rapport S/C = 0,3, deux pertes de masses sont observées dont les pics se trouvent à 550 °C et 630 °C, qui correspondent respectivement à la combustion du carbone solide C_β et C_v. Aux rapports S/C de 0,6 à 1,2, un seul pic à 630 °C est observé. Donc seul des filaments de carbone type C_v est présent dans les catalyseurs usés récupérés de ces tests. Dans tous les cas, le carbone solide Cα n'est pas formé. En fait, les formes Cα et Cβ sont plus faciles à gazéifier par la vapeur d'eau que la forme C_v [180]. Finalement, en plus de ces pertes de masse, un petit gain de masse a eu lieu autour de 450 °C, correspondant à une oxydation des particules métalliques de nickel (et/ou l'oxydation des particules à base de nickel de structure core-shell avec core = partie métallique et shell = partie oxydée).

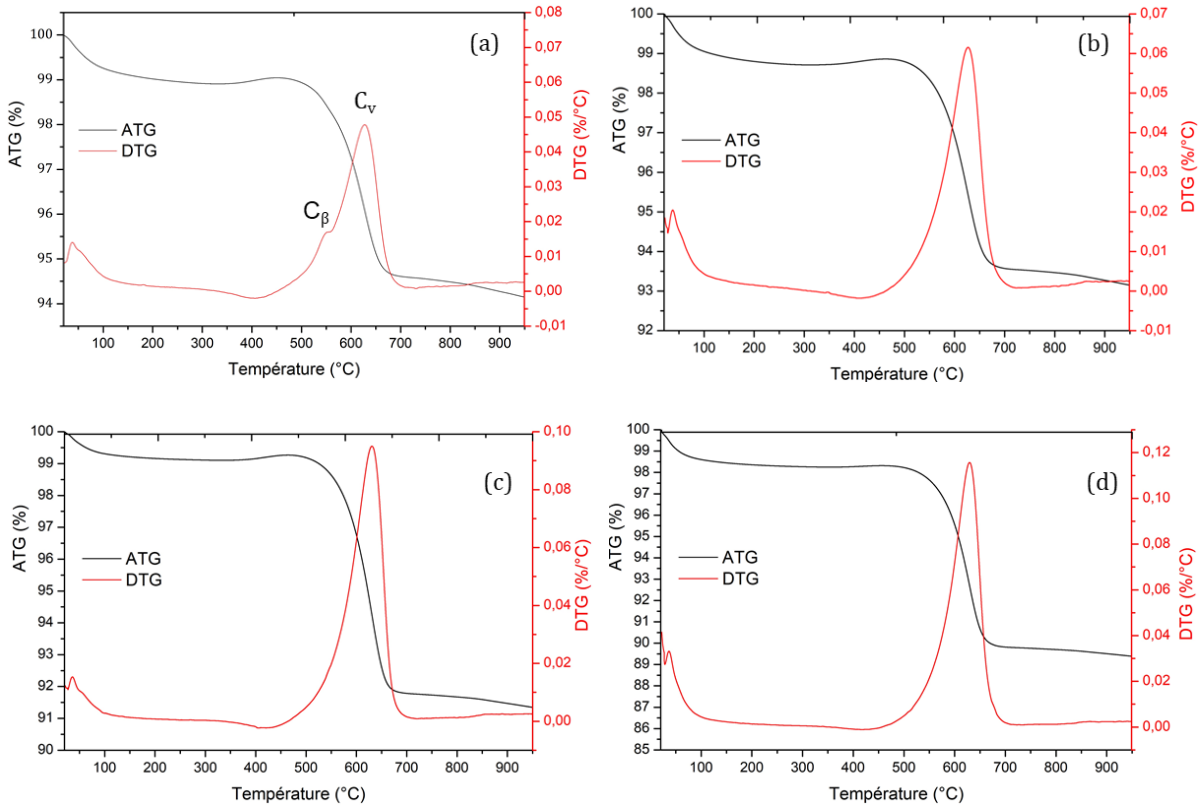


Figure 91 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des catalyseurs usés récupérés après les tests en BRB. Conditions : 700 °C, 1,4 bar ; rapports molaires S/C : (a) S/C=0,3 ;(b) S/C=0,6 ; (c) S/C=0,9 ; (d) S/C=1,2.

5.2.1.2. Caractérisation des catalyseurs usés par MEB et MET

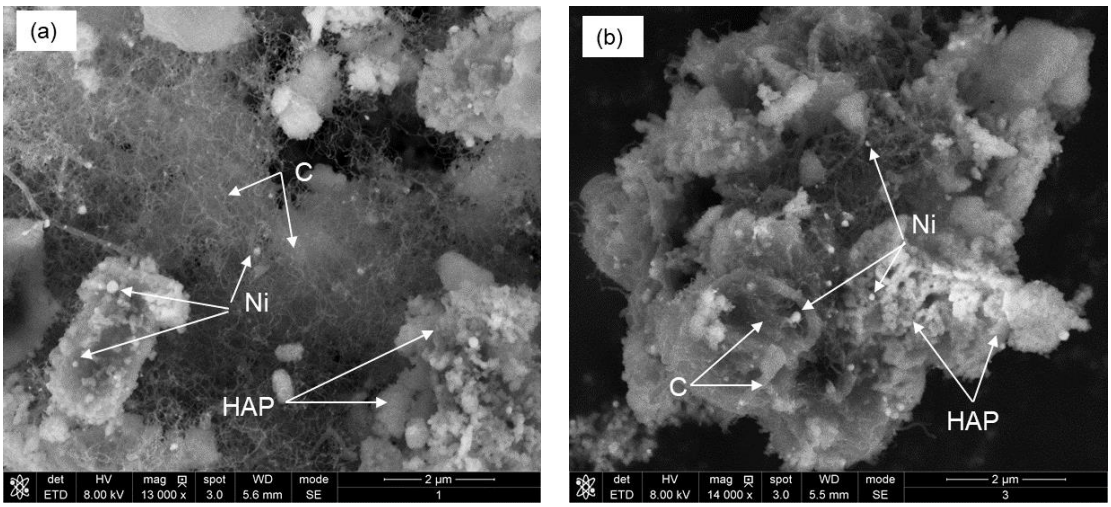


Figure 92 : Images MEB du catalyseur 5Ni/HAP1,67 usé après 50 h de la réaction en BRB : (a) $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$=1,0/1,1/0,3/0,5 ; (b) $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$=1,0/1,1/0,6/0,5

La Figure 92 montre les images MEB des catalyseurs après le test catalytique aux rapports molaires S/C=0,3 (Figure 92 (a)) et S/C=0,6 (Figure 92 (b)). D'une matière générale, le carbone fibreux est omniprésent dans ces deux catalyseurs usés, alors que le carbone graphitique semble être absent ou être formé mais à des quantités moins importantes. Comme mentionné dans la partie de reformage à sec (section 4.5), le carbone fibreux peut entraîner une désactivation catalytique partielle car les particules de Ni restent accessibles aux molécules de réactifs. Au contraire, le carbone graphitique conduit à une

désactivation rapide du catalyseur car il couvre la surface du catalyseur et donc prive l'accès aux sites actifs.

La Figure 93 montre les images MET des catalyseurs usés récupérés des tests aux rapports S/C de 0,6 et 0,9. Le carbone fibreux est très souvent observé alors que le carbone graphitique est absent. Ce résultat confirme l'effet de la vapeur d'eau pour la gazéification des espèces carbonées de type C_α et C_β.

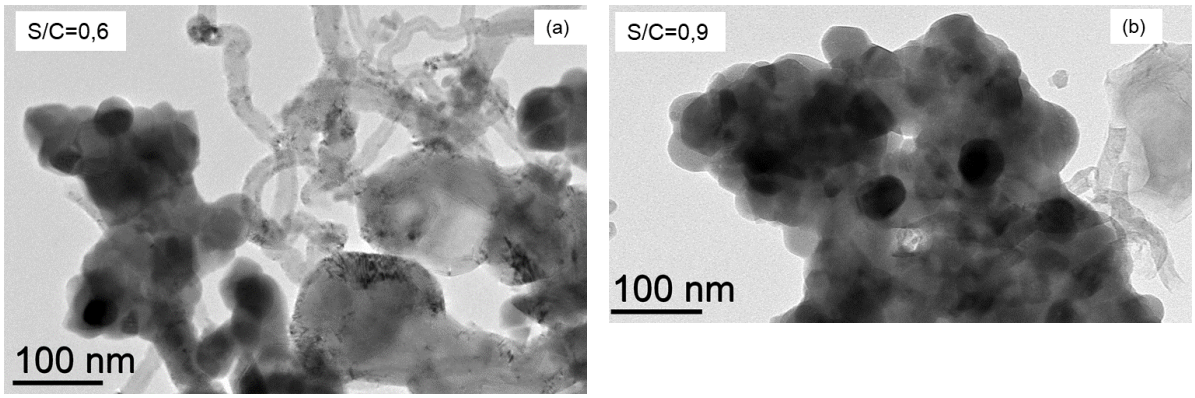


Figure 93 : Image MET des catalyseurs usés après 50h de réaction en bi-reformage du méthane avec la composition du gaz à l'entrée : (a) $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$=1,0/1,1/0,6/0,5 ; (b) $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$=1,0/1,1/0,9/0,5

5.2.2. Impact du rapport S/C pour le tri-reformage du biogaz (Tri-RB)

Cette partie présente la performance catalytique du catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans le tri-reformage du biogaz (Tri-RB). Le rapport molaire CH_4/CO_2 de départ est de 60/40, alors que le rapport molaire O/C est fixé à 1/10. Ces rapports ont été choisis pour représenter la composition typique du biogaz issu de l'enfouissement des déchets (composés principaux : 55-70% CH_4, 30-45% CO_2 et 1-5% O_2) [9]. Le rapport molaire O/C choisi à 1/10 permet non seulement de représenter la teneur d'oxygène dans un biogaz, mais aussi d'éviter l'effet de la combustion du méthane[50], [52] et la ré-oxydation du métal actif du catalyseur [49], [50]. Les paramètres opératoires du Tri-RB sont résumées dans le Tableau 32. Les débits partiels de CH_4, CO_2 et O_2 sont fixés. Seul le débit d'eau et la température de la réaction varient. La pression totale dans le réacteur est de 1,4 bar (en raison de la perte de charge du lit catalytique). Avant le test catalytique, le catalyseur a été réduit *in-situ* à 700 °C sous 10%H_2/N_2 pendant 2 h. L'eau est pompée par une pompe HPLC au débit contrôlé. Le mélange d'eau et des gaz est préchauffé à 120 °C avant d'être injecté dans réacteur. Le mélange en sortie passe ensuite dans un condenseur où la vapeur d'eau est condensée, puis le mélange gazeux traverse un tube de gel de silice afin d'éliminer les traces d'eau avant l'analyse par µ-GC.

Tableau 32 : Paramètres opératoires du Tri-RB

Rapport molaire du mélange de gaz à l'entrée du réacteur : $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ X/C	Composition (% mol.) du mélange à l'entrée du réacteur : $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$	T (°C)	P (bar)	Débit vol. du CH_4 à 20°C et 1 bar (mL/min)	m_{cata} (mg)
1,0/0,67/0,6/0,1	42,2/28,1/25,5/4,2	700	1,4	45	340
1,0/0,67/0,9/0,1	37,4/24,9/33,9/3,7	700	1,4	45	340

5.2.2.1. Tri-RB à 700 °C

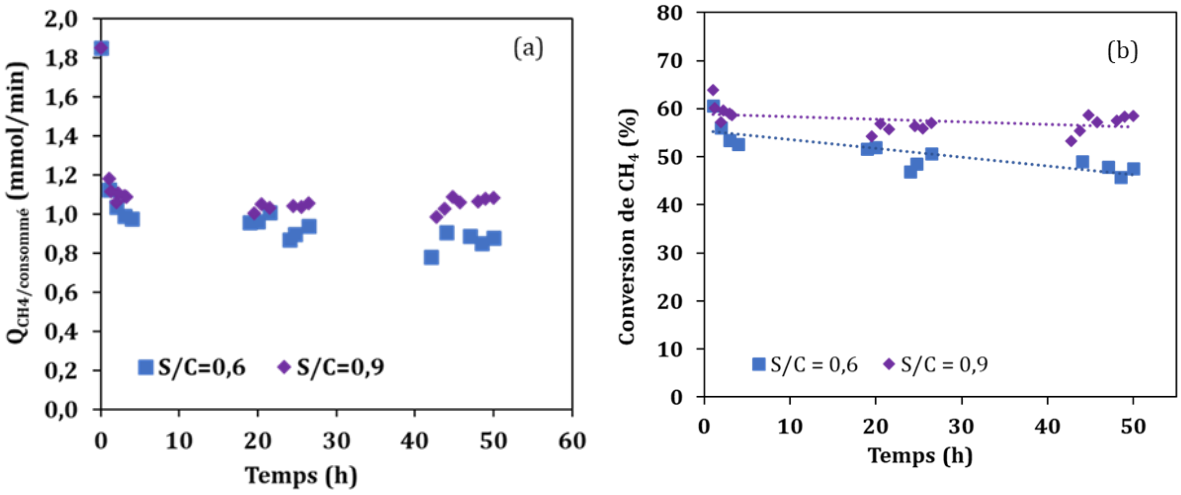


Figure 94 : Débit molaire (mmol/min) de CH_4 consommé (a) et conversion de CH_4 (b) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700 °C ; 1,4 bar ; rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,6/0,1 et 1,0/0,67/0,9/0,1

La Figure 94 montre le débit molaire de CH_4 qui a été consommé, $Q_{CH4/consommé}$ (a) et la conversion de CH_4 (b) en fonction du temps de réaction à 700 °C aux rapport S/C de 0,6 et 0,9. Pour le même débit partiel du méthane à l'entrée du réacteur de 45 mL/min, la conversion initiale du méthane en Tri-RB atteint environ 61-64%, qui n'est pas mieux que celle en BRB (Figure 86). Une désactivation catalytique non négligeable a eu lieu pendant les 5 premières heures de réaction, qui est plus importante au rapport S/C de 0,6 que 0,9. Tout au long de la réaction, la conversion du méthane au rapport S/C de 0,9 est plus élevée qu'à celle au rapport S/C de 0,6. Cela confirme l'effet positif de l'ajout de la vapeur d'eau pour le reformage du méthane.

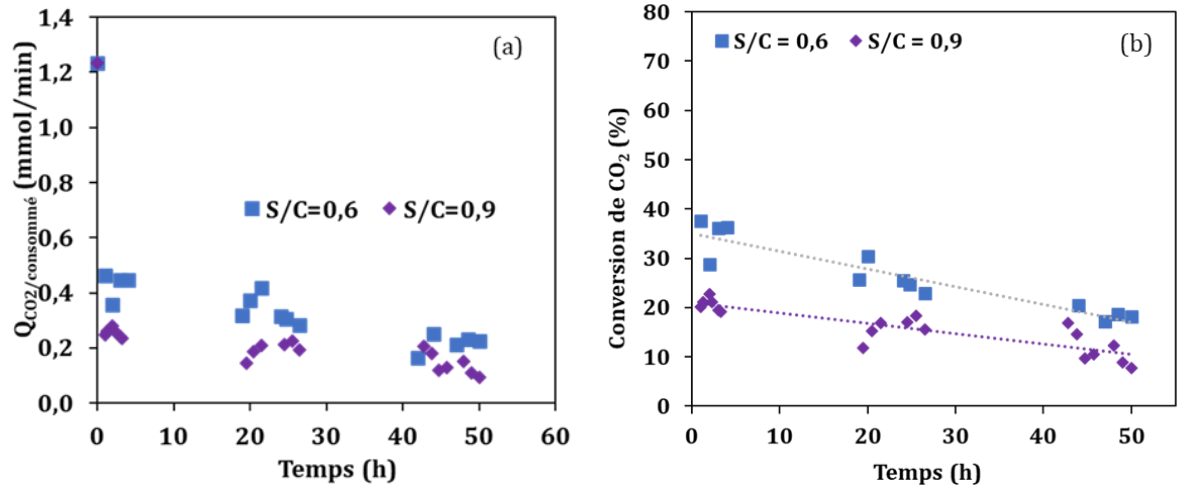


Figure 95 : Débit molaire (mmol/min) de CO_2 consommé (a) et conversion de CO_2 (b) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700°C ; 1,4 bar ; rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,6/0,1 et 1,0/0,67/0,9/0,1

Le débit molaire (mmol/min) de CO_2 consommé, $Q_{CO2/consommé}$ (a) et la conversion de CO_2 (b) sont montrés dans la Figure 95. Comme observé pour le CH_4 (Figure 94), pour chaque rapport molaire S/C, la conversion de CO_2 baisse avec le temps de réaction, correspondant à une désactivation catalytique du catalyseur sous les conditions utilisées. A nouveau, l'augmentation du rapport S/C a un impact négatif

sur la conversion de CO_2 comme déjà observé dans le procédé BRB (Figure 87) ; cela pouvant être expliqué par la réaction WSG qui convertit H_2O et CO en CO_2 et H_2.

Quant à l'évolution de l'oxygène, l'analyse µ-GC montre qu'aucune trace de ce réactif ne peut être détectée en sortie du réacteur. L'oxygène est en effet beaucoup plus réactif que l'eau ou le dioxyde de carbone et il est totalement consommé sous les conditions utilisées.

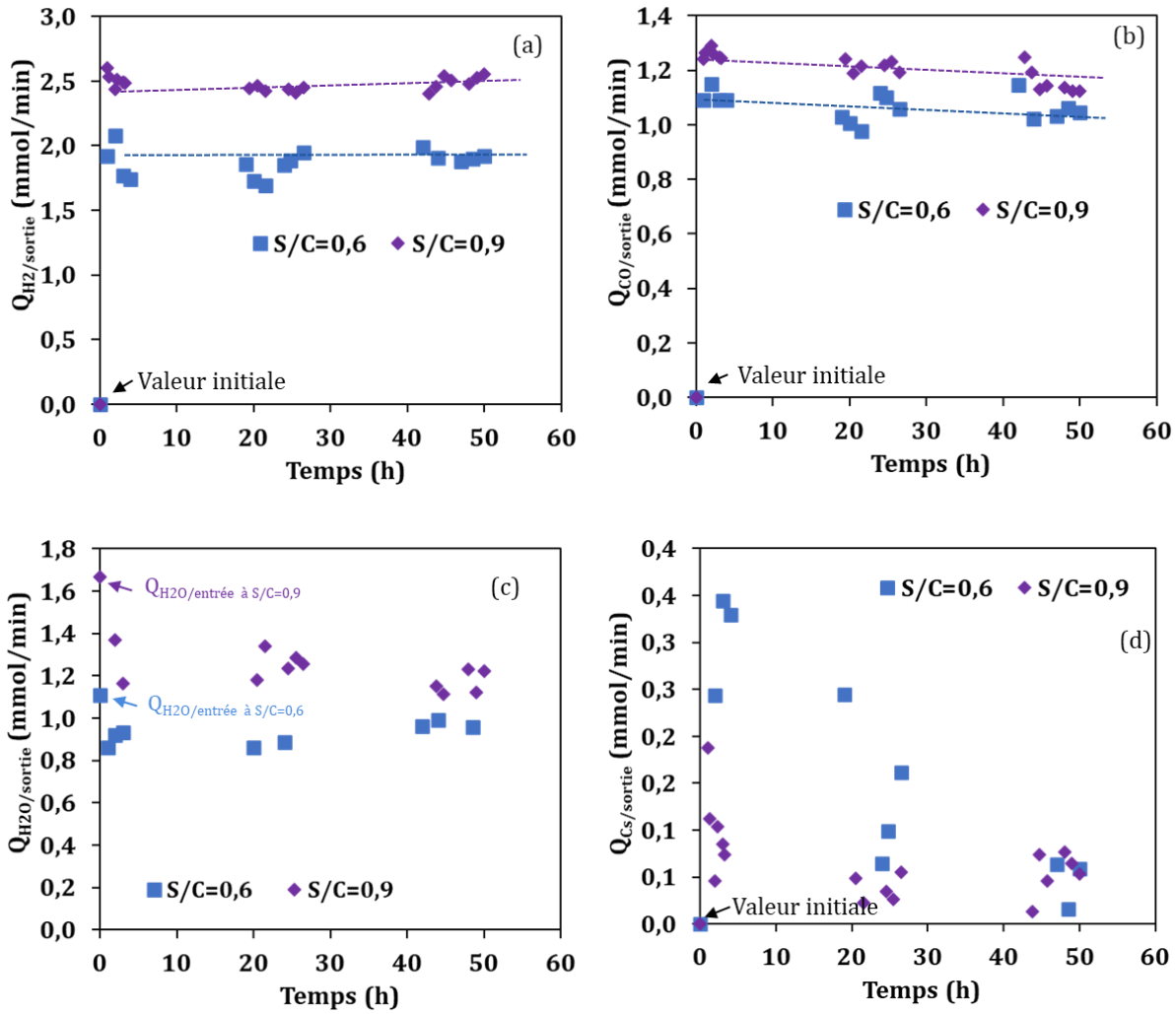


Figure 96 : Débit molaire (mmol/min) de H_2 (a), CO (b), H_2O (c) et carbone solide (d) en sortie du réacteur en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700°C ; 1,4 bar ; rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,6/0,1 et 1/0,67/0,9/0,1

Les productions de H_2 et CO sont montrées dans la Figure 96 (a) et (b). Elles augmentent avec l'augmentation du rapport S/C et sont relativement stables pendant 50 h de réaction. L'augmentation du rapport molaire S/C favorise aussi le rapport molaire H_2/CO. Cela peut être expliqué par la réaction WGS dans laquelle la vapeur d'eau réagit avec CO pour produire CO_2 et H_2. Quant aux débits d'eau en sortie du réacteur, à chaque rapport molaire de départ S/C, ils sont bien en-dessous des valeurs à l'entrée du réacteur. Donc l'eau est bien consommée par le reformage, alors qu'elle est formée dans le cas du RSB (chapitre 4) ou qu'elle n'est pas consommée en BRB à des faibles rapports S/C (Figure 88). Sur la Figure 96 (c), les débits d'eau en sortie du réacteur restent relativement stables ce qui explique la même tendance du débit d'hydrogène produit (Figure 96 (a)). Finalement, pour le carbone solide, sa production baisse considérablement quand le rapport molaire S/C passe de 0,6 à 0,9 (Figure 96 (d)). Dans les deux cas, la formation du carbone solide est importante pendant les premières heures de réaction avant de diminuer. Malgré la présence simultanée des 3 oxydants qui sont largement en excès par rapport au

méthane, la formation du carbone solide n'a pas pu être évitée. Il est nécessaire soit de diminuer encore la taille des particules de nickel, soit de travailler aux températures plus élevées, ou de combiner ces deux approches.

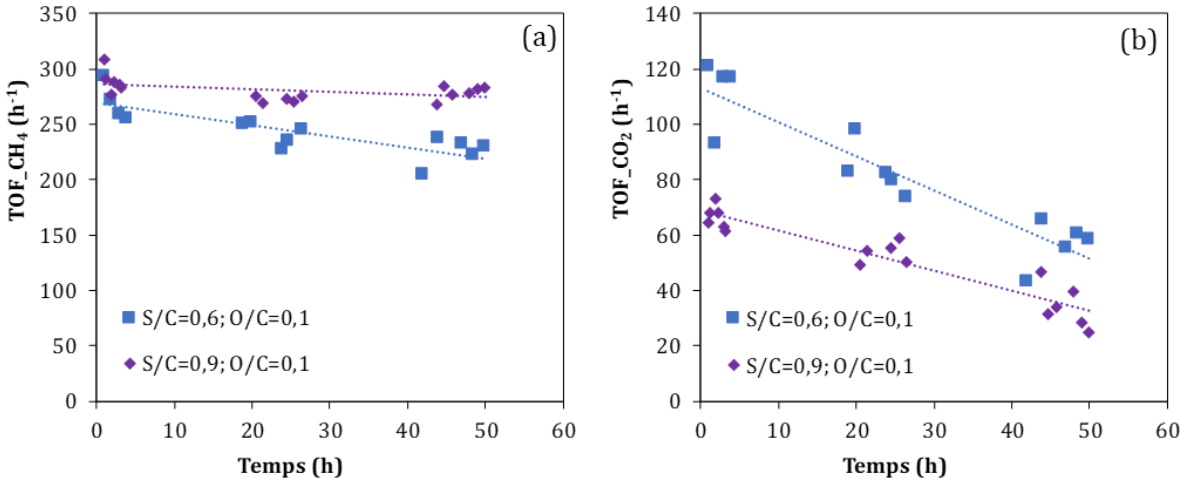
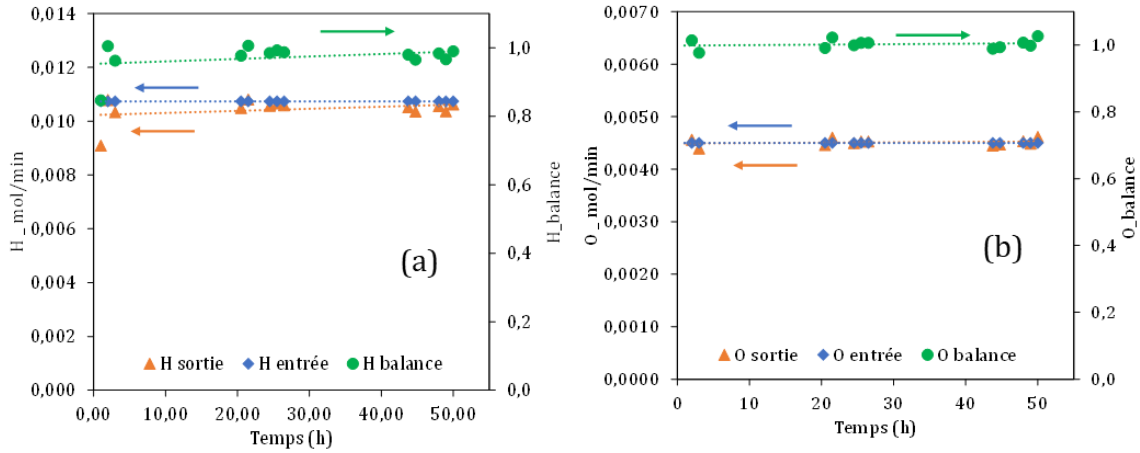


Figure 97 : TOF moyen de CH_4 (a) et de CO_2 (b) obtenus avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 en tri-reformage du méthane à 700 °C, 1,4 bar, rapports molaires de départ $CH_4/CO_2/O_2$=1,0/0,67/0,1 et S/C=0,6 et 0,9

La Figure 97 présente les TOF moyen de CH_4 et de CO_2. Les profils du TOF ont la même tendance que les profils de la conversion de CH_4 et de CO_2 (Figure 94 et Figure 95). L'effet positif du rapport S/C sur la consommation du méthane mais négatif sur la consommation du dioxyde de carbone est notamment observé. La désactivation catalytique en fonction du temps est également visible.



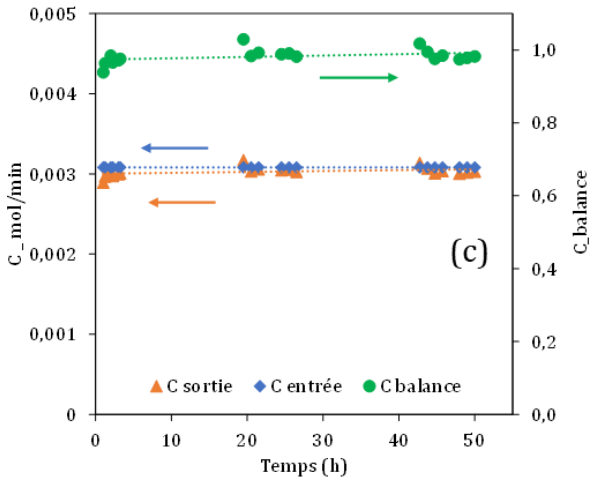


Figure 98 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 en tri-reformage du méthane à 700 °C, 1,4 bar, rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1

La Figure 98 montre un exemple du bilan de matière obtenu pour le test catalytique au rapport molaire de départ S/C = 0,9. Comme d'habitude, les valeurs à l'entrée et en sortie sont très proches pour les trois éléments H, O et C pendant 50 h de réaction et le bilan est presque bouclé à 100 %.

5.2.2.2. Caractérisation des catalyseurs usés par ATG

La Figure 99 montre des photos des catalyseurs usés après le tri-reformage (a, b), après le RSB (c) et celle d'un catalyseur frais (d) calciné. Le catalyseur frais calciné contenant des particules d'oxydes de nickel à la surface a une couleur grise. Le catalyseur usé après le RSB contient des particules blanches de support inerte d'alumine, des grains de catalyseur revêtus de carbone solide de couleur noire et des grains de catalyseur de la couleur grise. Il n'y a pas de particules de couleur verdâtre dans le catalyseur usé après le RSB. Au contraire, le catalyseur usé après le Tri-RB contient à la fois du support inerte d'alumine (particules blanches), des particules de catalyseurs de couleur grise, des particules de couleur verdâtre (qui pourraient être des hydroxydes de nickel) et des particules de catalyseurs revêtues de carbone solide noir. En effet, pendant la réaction de Tri-RB, dans la partie haute du lit de catalyseur, la charge (mélange des réactifs) qui est injectée au réacteur constitue une atmosphère plutôt oxydante. Cela veut dire que la concentration des réactifs (CH_4, H_2O, CO_2, O_2) est encore élevée, et celle des produits (H_2, CO) est encore faible. Cette zone favorise l'oxydation des particules de nickel pour former des oxydes et/ou hydroxyde de nickel. Par contre, la partie basse (vers la sortie) du réacteur est sous une atmosphère plutôt réductrice car la concentration des produits (H_2, CO) est élevée et celle des réactifs (CH_4, H_2O, CO_2, O_2) est faible. Cette zone favorise la conservation de l'état métallique des particules de nickel. En fonction des conditions opératoires en particulier les rapports S/C et O/C et le WHSV, la frontière entre les deux zones pourrait être déplacée vers le haut ou le bas du lit de catalyseur. La Figure 100 illustre ces deux zones. Cela explique la présence des particules de catalyseur ayant différentes couleurs.

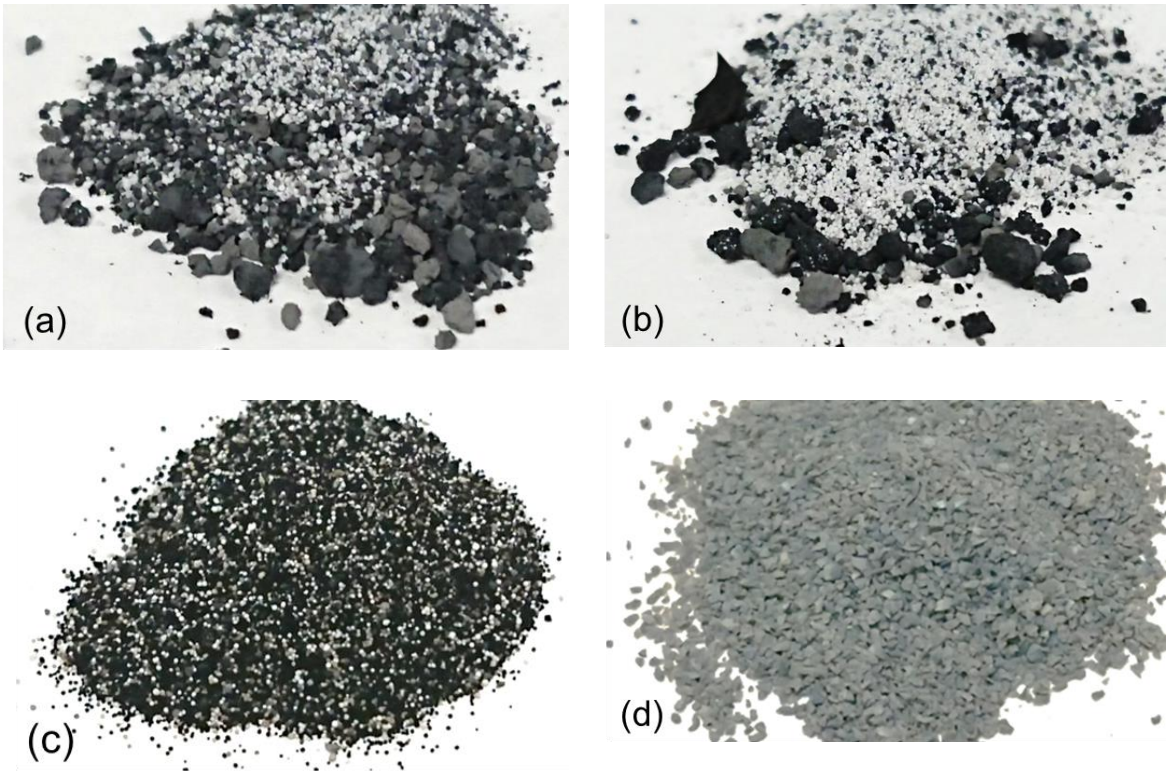


Figure 99 : Images des catalyseurs usés : (a) après Tri-RB au rapport S/C=0,6 ; (b) après Tri-RB au rapport S/C=0,9 (c) après RSB au rapport CH_4/CO_2=1/1,1 ; et (d) catalyseur frais calciné ; particules blanches : alumine inerte

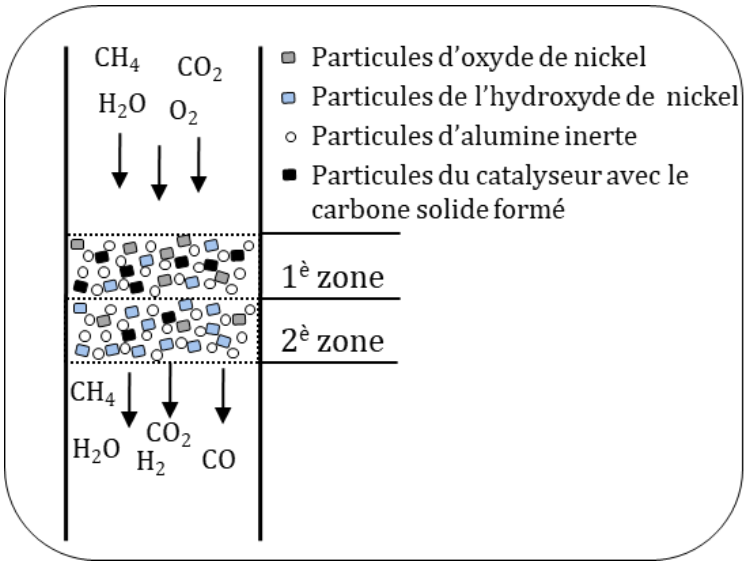


Figure 100 : Illustration de la répartition des grains de catalyseur dans le réacteur après un test de tri-reformage

La Figure 101 montre les courbes ATG et DTG du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après 50 h de réaction de tri-reformage à 700 °C, 1,4 bar aux deux rapports S/C=0,6 et 0 ,9. Le comportement thermique est relativement similaire dans les deux cas. La première perte de masse a lieu à moins de 120 °C qui peut être due au départ de l'humidité. Ensuite, un gain de masse est observé autour de 450 °C, expliqué par l'oxydation des particules métalliques de Ni (et/ou l'oxydation des particules à base de nickel de structure core-shell). Finalement, une perte de masse importante autour de 650 °C est observé qui correspond à la combustion du carbone solide du type Cv.

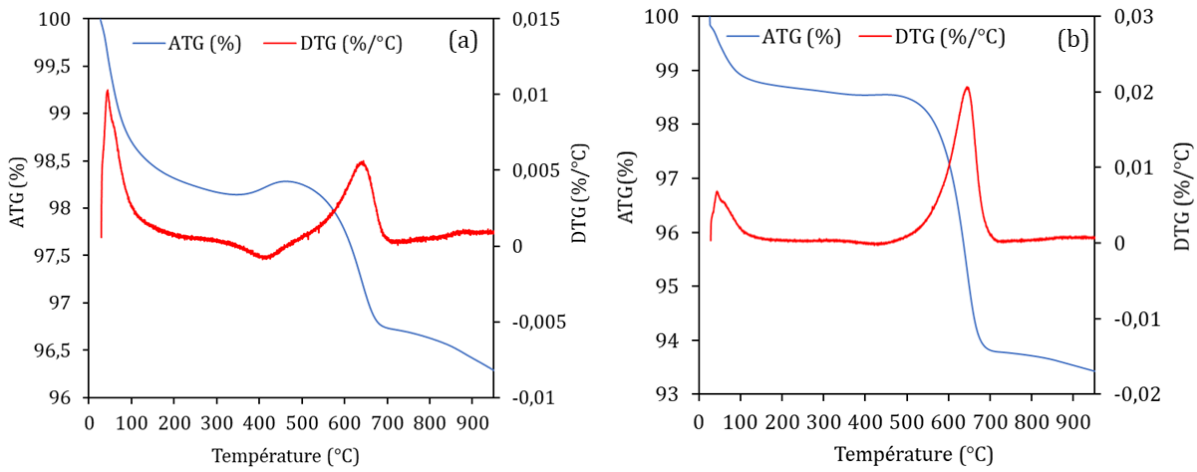


Figure 101 : Profils ATG et DTG des catalyseurs usés après le tri-reformage du méthane à 700 °C, 1,4 bar, $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,6/0,1 (a) et $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1 (b)

5.2.2.3. Caractérisation des catalyseurs usés par MEB et MET

Les Figure 102 et Figure 103 montrent les images MEB du catalyseur usé après 50 h de réaction aux deux rapports S/C=0,6 et 0,9. Les observations sont assez similaires. En mode BSE (back-scattered electrons), les particules à base de nickel sont observées et les nanotubes et/ou nanofibres de carbone sont moins visibles. En mode SE (secondary electrons), l'observation est inverse : les nanoparticules à base de nickel ne sont plus visibles alors que les nanotubes et/ou nanofibres de carbone sont mis en évidence.

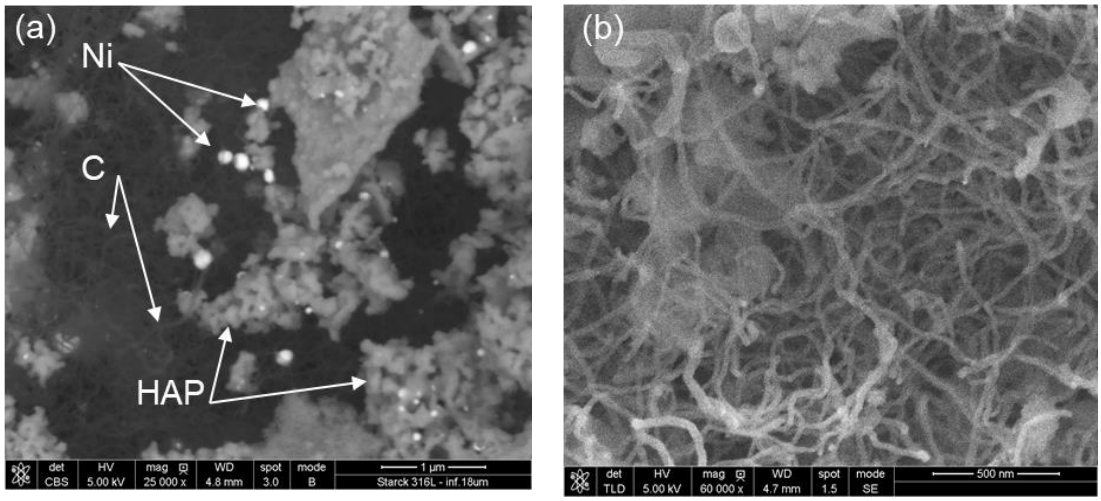


Figure 102 : Images MEB du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après 50 h de réaction en Tri-RB. Conditions : $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,6/0,1 : (a) Photomicrographie par rétrodiffusion d'électrons (BSE) ; (b) Photomicrographie par électrons secondaires (SE)

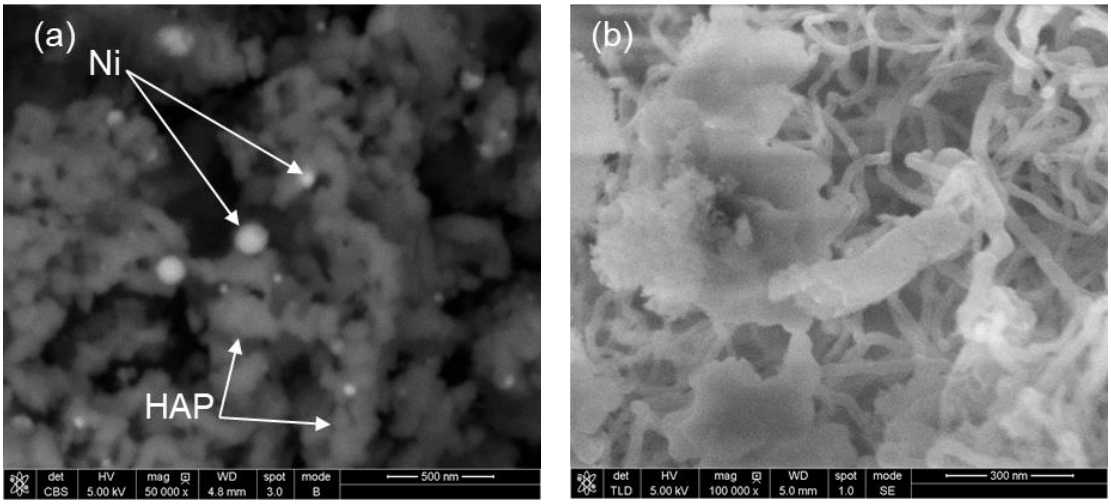


Figure 103 : Images MEB du catalyseur 5Ni/HAP1,67 usé après 50 h de réaction en Tri-RB. Conditions : $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1 :(a) Photomicrographie par rétrodiffusion d'électrons (BSE) ; (b) Photomicrographie par électrons secondaires (SE)

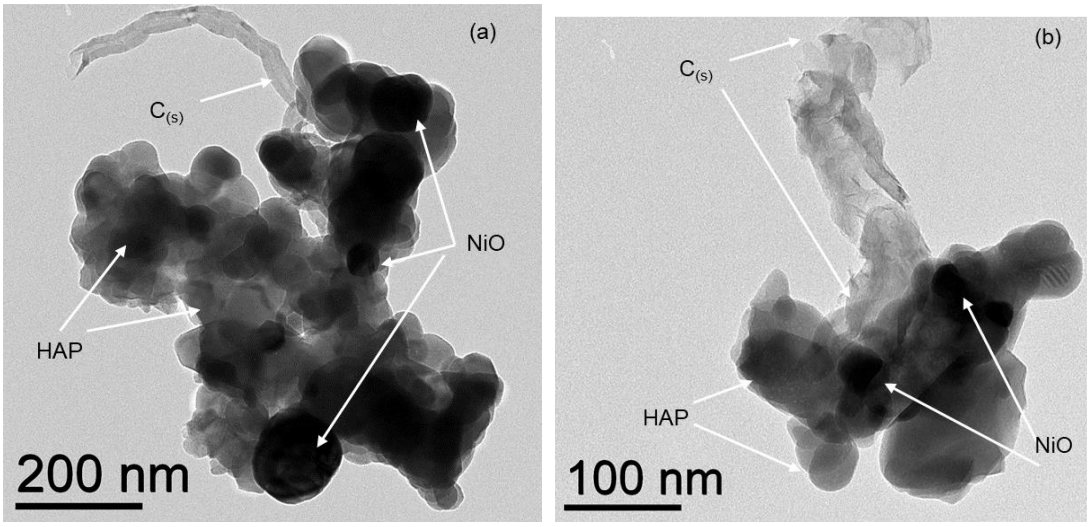


Figure 104 : Images MET du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après le tri-reformage à 700°C et au rapport $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,6/0,1

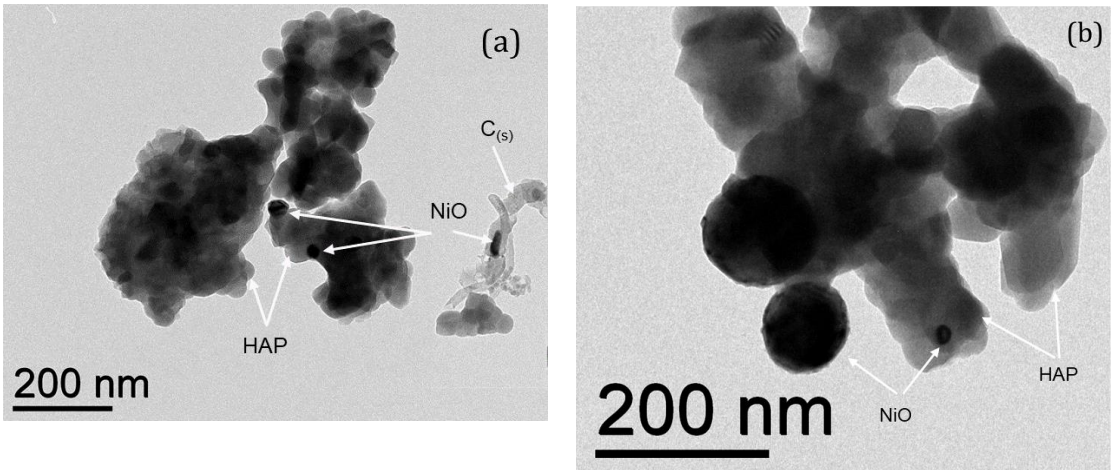


Figure 105 : Images MET du catalyseur lequel après le tri-reformage à 700 °C et au rapport $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1

Les Figure 104 et Figure 105 illustrent des images MET du catalyseur après le tri-reformage à 700 °C aux deux rapports S/C. Les particules à base de nickel et le carbone solide fibreux sont à nouveau observés. A partir d'un grand nombre d'images MET, la distribution de la taille des particules à base de nickel a pu être déterminée et comparée avec celle du même catalyseur avant test catalytique (Figure 106). Cette distribution est relativement similaire pour les deux catalyseurs usés, dont la taille varie dans une large gamme de 20-30 nm jusqu'à 170-180 nm. Au contraire, le catalyseur frais contient des particules plus petites, qui se trouvent dans la gamme de 10-20 nm à 80-90 nm. L'augmentation de la taille des particules à base de nickel après le test catalytique est due au frittage thermique. De plus, ce frittage peut être favorisé par la présence de vapeur d'eau [181]. Les atomes métalliques deviennent plus mobiles en présence de la vapeur d'eau à haute température ce qui facilite le frittage thermique [182].

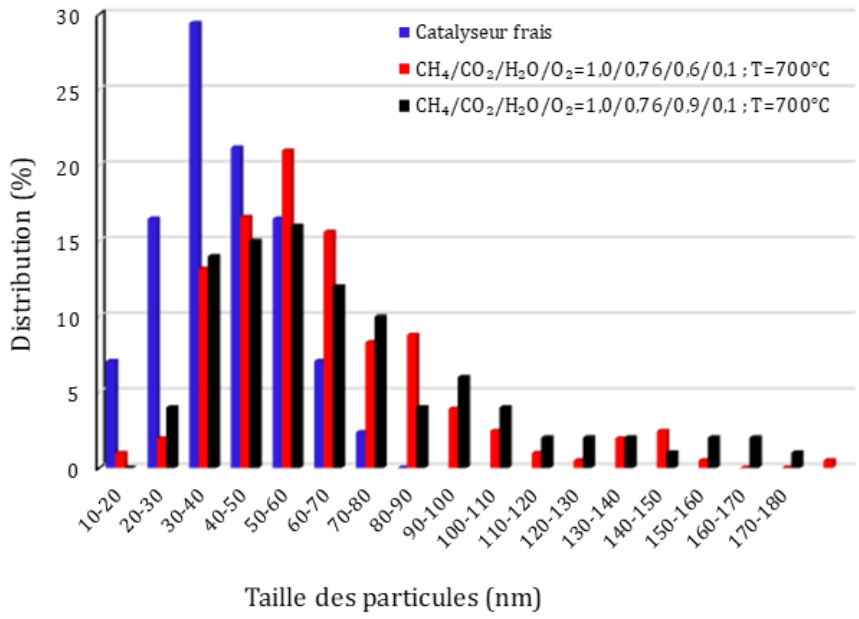


Figure 106 : Distribution de taille des particules à base de nickel avant et après la réaction de tri-reformage à 700 °C, 1,4 bar

5.3. Impact du rapport O/C

La teneur en oxygène dans le biogaz peut être variée en fonction des conditions de production et de récupération dans les centres d'enfouissement. Afin d'évaluer l'effet de l'oxygène dans le Tri-RB, des tests catalytiques ont été réalisés avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 et le rapport molaire O/C variant de zéro à 0,1. La température est fixée à 700 °C et le rapport molaire de départ de $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$ est fixé à 1,0/1,1/0,6/0,5 dont l'azote sert comme standard interne pour l'analyse µ-GC. L'ensemble des conditions opératoires est montré dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Paramètres opératoires utilisés pour étudier l'impact du rapport molaire de départ O/C dans le Tri-RB

Rapport molaire du mélange de gaz à l'entrée du réacteur : $CH_4/CO_2/H_2O/N_2/O_2$	Composition (% molaire) du mélange de gaz à l'entrée du réacteur $CH_4/CO_2/H_2O/N_2/O_2$	Température (°C)	Pression totale (bar)	Débit volumique du CH_4 à 20 °C et 1 bar (mL/min)	Masse du catalyseur (mg)
1,0/1,1/0,6/0,5/0,00	31,2/34,3/18,9/15,6/0,0	700	1,4	45	340
1,0/1,1/0,6/0,5/0,05	30,7/33,8/18,6/15,4/1,5	700	1,4	45	340
1,0/1,1/0,6/0,5/0,10	30,3/33,3/18,3/15,1/3,0	700	1,4	45	340

5.3.1. Performance catalytique

Aux rapports molaires O/C de 0,00 ; 0,05 et 0,10, les débits de CH_4 consommé ($Q_{CH4/consommé}$) pendant les premières minutes de réaction sont de 1,14 ; 1,21 et 1,23 mmol/min (Figure 107 (a)), respectivement, correspondant aux conversions initiales de CH_4 de 63 ; 68,3 et 69% (Figure 107 (b)). Donc une légère augmentation de conversion de CH_4 a lieu en augmentant le rapport molaire de départ O/C. Cela a aussi été observé dans l'étude de Song et al. [38]. Selon cette étude, le tri-reformage a été étudié à un rapport molaire $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,6/0,6/0,0 et $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,27/0,27/0,33. La conversion de CH_4 augmente de 89,4 à 96,5 % correspondant aux rapport O/C de 0,0 et de 0,33. Il est supposé que l'effet exothermique de la réaction d'oxydation partielle du méthane par de l'oxygène et la réactivité élevée de l'oxygène sont responsables de l'augmentation de l'activité catalytique pour la conversion du méthane.

Au cours de la réaction, la conversion de CH_4 diminue quel que soit le rapport O/C étudié. Cela signifie une désactivation catalytique pendant le Tri-RB. Cette désactivation n'a pas fini après 50 h de réaction. La vitesse de désactivation (pente des courbes de conversion de CH_4) baisse quand le rapport O/C augmente et cela peut être expliqué par l'élimination partielle du carbone solide déposé sur la surface du catalyseur par l'oxygène.

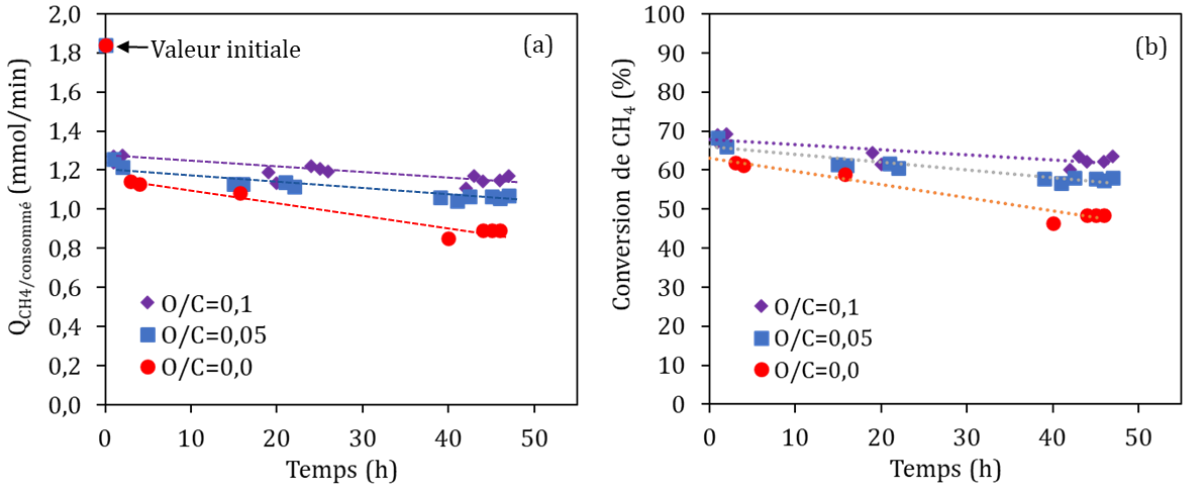


Figure 107 : Débit molaire (mmol/min) de CH_4 consommé (a) et conversion de CH_4 (b) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700 °C, 1,4 bar, rapports molaires de départ $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$ = 1,0/1,1/0,6/0,5 et O/C de 0 à 0,1

La Figure 108 (a) et (b) montre le débit molaire de CO_2 consommé et la conversion de CO_2 pour la réaction de Tri-RB à 700 °C (1,4 bar) aux différents rapports molaires O/C de zéro à 0,1. Une baisse

importante de la consommation de CO_2 et donc de la conversion de CO_2 a été observée lors de l'augmentation du rapport O/C de zéro à 0,05. Cela peut être expliqué par la compétition entre CO_2 et O_2 dans le reformage et l'oxydation partielle du méthane ; O_2 étant plus réactif que CO_2. Cet effet est pratiquement négligeable lors de l'augmentation du rapport O/C de 0,05 à 0,1. La conversion de CO_2 est légèrement plus élevée au rapport O/C de 0,1 par rapport à celle au rapport O/C de 0,05 pendant une bonne partie de la réaction. Finalement, dans tous les cas, la conversion de CO_2 diminue pendant la réaction, indiquant qu'une désactivation a eu lieu.

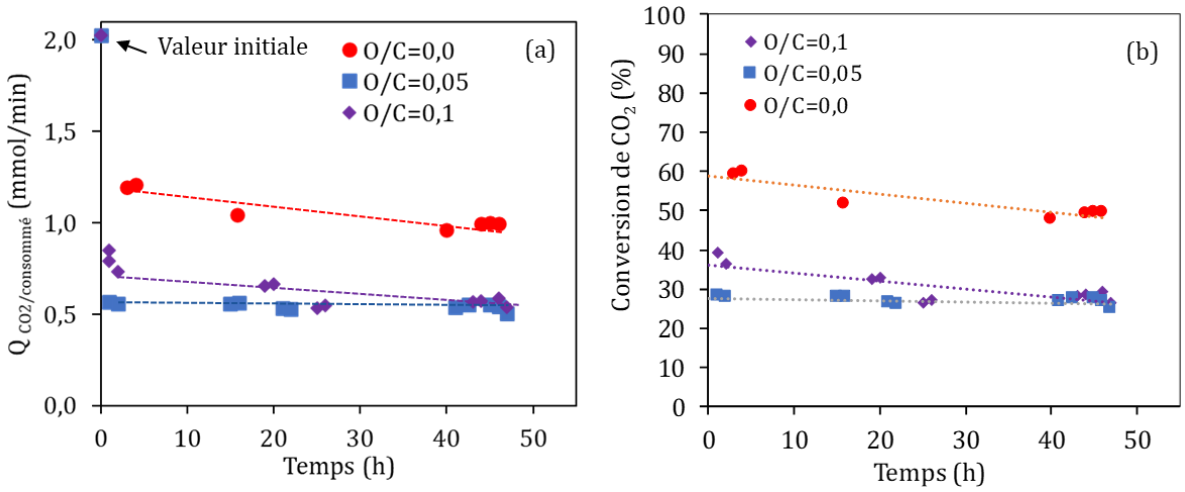
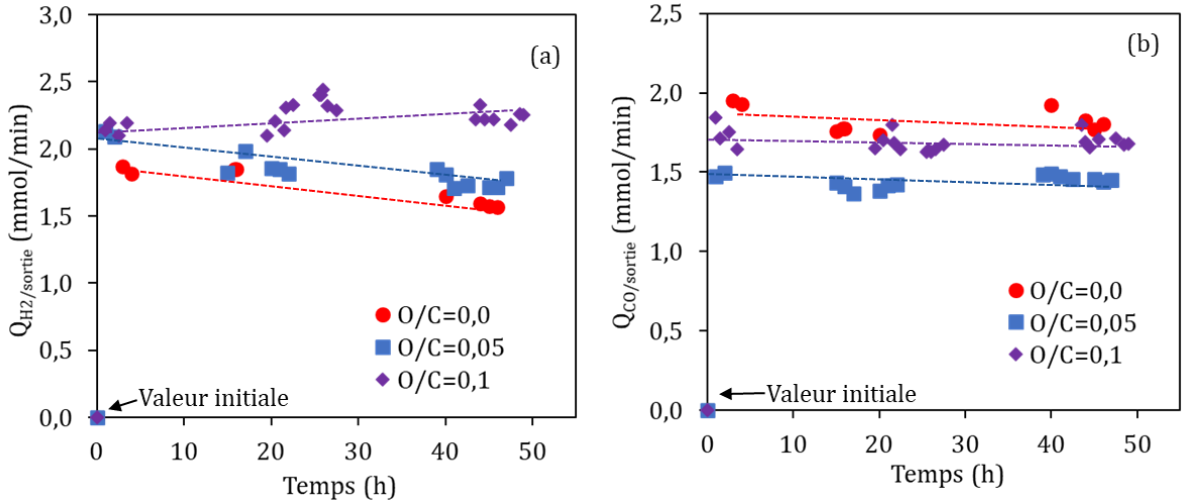


Figure 108 : Débit molaire (mmol/min) de CO_2 consommé et conversion de CO_2 en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700 °C, 1,4 bar, rapports molaires de départ $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$ = 1,0/1,1/0,6/0,5 et O/C de 0 à 0,1



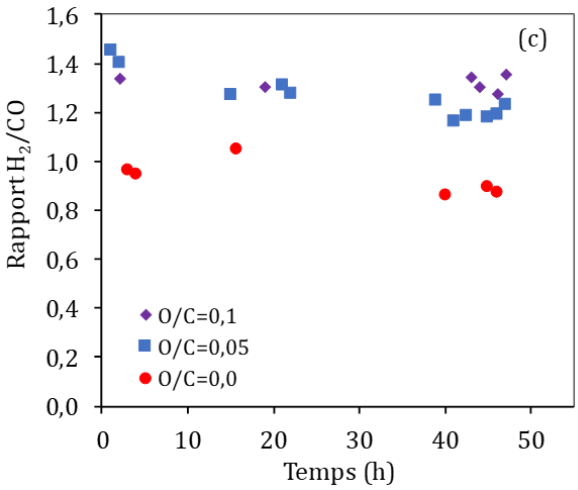


Figure 109 : Débit molaire (mmol/min) en sortie du réacteur de H_2 (a), et de CO (b) et le rapport molaire H_2/CO en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700 °C, 1,4 bar, rapports molaires de départ $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$ = 1,0/1,1/0,6/0,5 et O/C de 0 à 0,1

La Figure 109 montre les débits molaires en sortie du réacteur de H_2 (a), et de CO (b) et le rapport molaire H_2/CO (c) en fonction du temps de réaction. En augmentant le rapport O/C, le débit d'H_2 augmente alors que celui de CO baisse. Cette tendance est en particulier visible lorsque le rapport molaire de départ O/C passe de 0 à 0,05. L'oxydation partielle (et totale) du méthane est exothermique et la chaleur produite peut servir les réactions endothermiques du reformage du méthane par CO_2 et H_2O. Par conséquent, la production d'H_2 et de CO augmente. Le rapport molaire de H_2/CO augmente fortement lorsque le rapport molaire de départ O/C passe de zéro à 0,05 mais il ne change pas aux rapports molaires O/C de 0,05 et 0,1. Cela a également été observé par Majewski et al. [183].

La Figure 110 montre l'effet positif de l'ajout de l'oxygène pour limiter la formation du carbone solide au cours de la réaction Tri-RB. La vitesse de formation du carbone solide (mmol/min) baisse avec l'augmentation de la teneur en oxygène dans la charge de départ, et baisse aussi au cours du temps. Ceci est un résultat majeur par rapport au RSB. En effet, si la vitesse de formation du carbone solide est relativement constante (cas du RSB), le carbone solide s'accumule dans le lit et à un moment donné, le catalyseur sera totalement désactivé et/ou le lit catalytique sera engorgé du carbone solide et empêchera le passage du mélange réactif. En fait, l'oxygène peut oxyder le carbone solide et donc réduire la formation de celui-ci au cours de la réaction. De plus, une concentration d'oxygène plus élevée dans la charge pourrait augmenter la température locale du lit catalytique car l'oxydation partielle du méthane est exothermique. Une température plus élevée permet de déplacer l'équilibre thermodynamique de la réaction Boudouard dans le sens inverse (consommation du carbone solide et de l'oxygène en formant le monoxyde de carbone). Finalement, la réaction de l'oxygène avec le méthane a réduit la quantité de méthane disponible et donc limite la réaction secondaire du craquage du méthane en carbone solide [183].

Concernant l'évolution du débit d'eau en sortie du réacteur, le résultat dans la Figure 110 b montre que dans tous les cas, l'eau injectée dans le réacteur a été partiellement consommée. En fait, le débit d'eau en sortie du réacteur est toujours inférieur à la valeur de départ. L'ajout de l'oxygène à la charge entraîne une baisse légère de consommation d'eau, surtout au début de la réaction. Ceci peut être attribué à la compétition entre l'oxygène et l'eau dans le reformage du méthane.

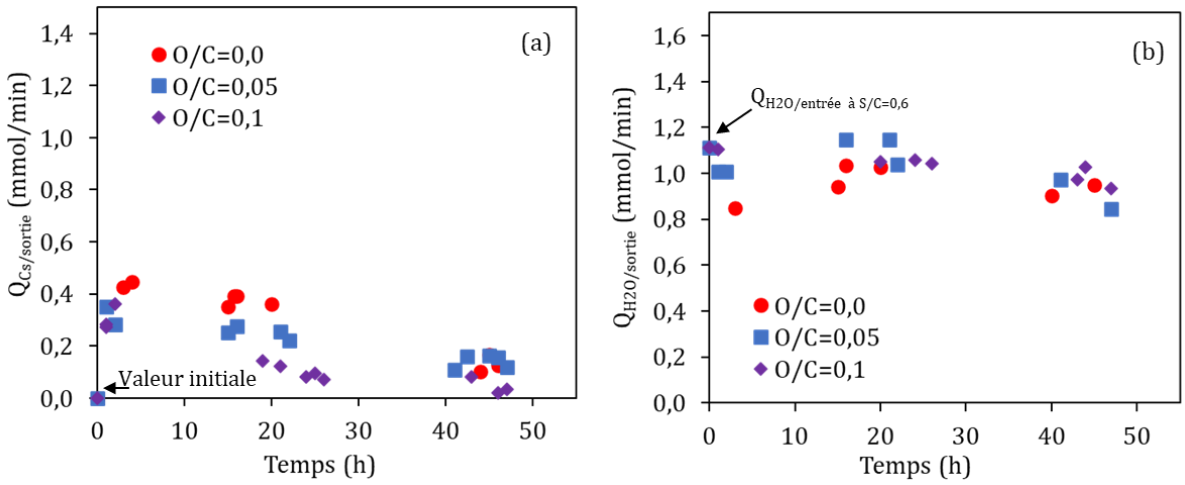


Figure 110 : Débit molaire (mmol/min) du carbone solide (a) et de l'eau (b) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700 °C, 1,5 bar, rapports molaires de départ $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$ = 1,0/1,1/0,6/0,5 et O/C de 0 à 0,1

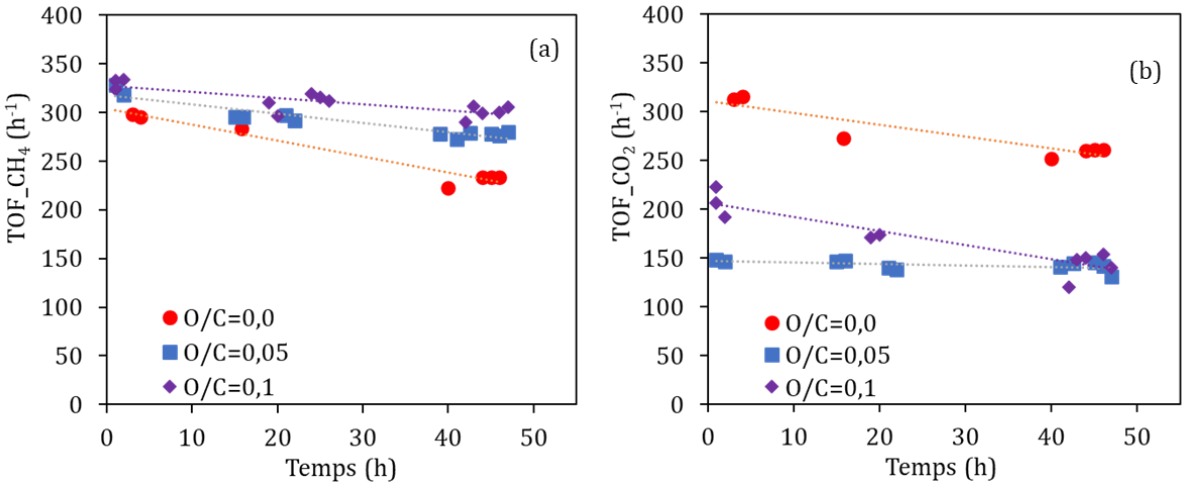


Figure 111 : TOF moyen de CH_4 (a) et de CO_2 (b) pour le catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans le tri-reformage à 700 °C, 1,4 bar et aux différents rapports O/C

Finalement, la Figure 111 montre le TOF moyen du méthane et du dioxyde de carbone. Ce résultat montre à nouveau l'impact important de l'ajout de l'oxygène dans la charge de départ sur l'activité et la stabilité du catalyseur pour la transformation du méthane et du dioxyde de carbone en syngas.

5.3.2. Caractérisation des catalyseurs usés par ATG

Les catalyseurs usés ont été analysés par ATG. Les résultats sont montrés dans la Figure 91 (b) (section 5.2.1.1 pour O/C=0), Figure 112 (pour O/C=0,05) et Figure 113 (pour O/C=0,1). Les profils ATG et DTG sont similaires dans tous les cas. Après une 1ère perte de masse due au départ de l'humidité avant 120 °C, un gain de masse par ré-oxydation des particules à base de nickel a eu lieu, suivi par une perte de masse par la combustion du carbone solide du type C_v à 450-700 °C. Il semble que le gain de masse au rapport O/C=0,1 soit le plus important ce qui suggère la ré-oxydation importante des particules de nickel dans ce cas.

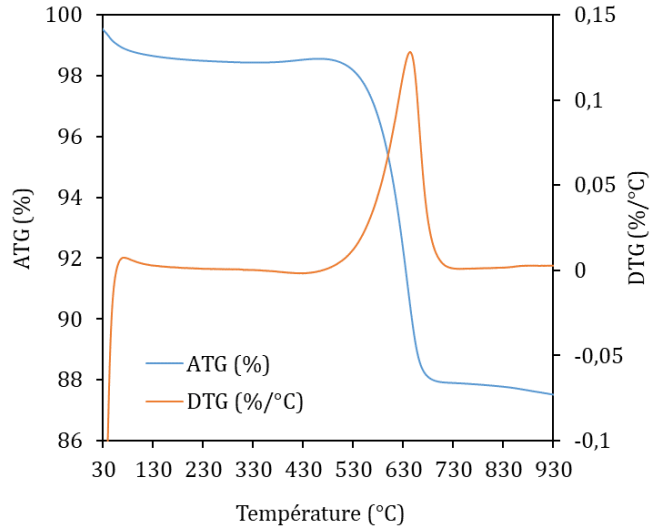


Figure 112 : Profil ATG et DTG du catalyseur 5Ni/HAP1,67 usé après 50 h de réaction de tri-reformage à T=700 °C et à 1,4 bar, rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2/N_2$ = 1,0/1,1/0,6/0,05/0,5

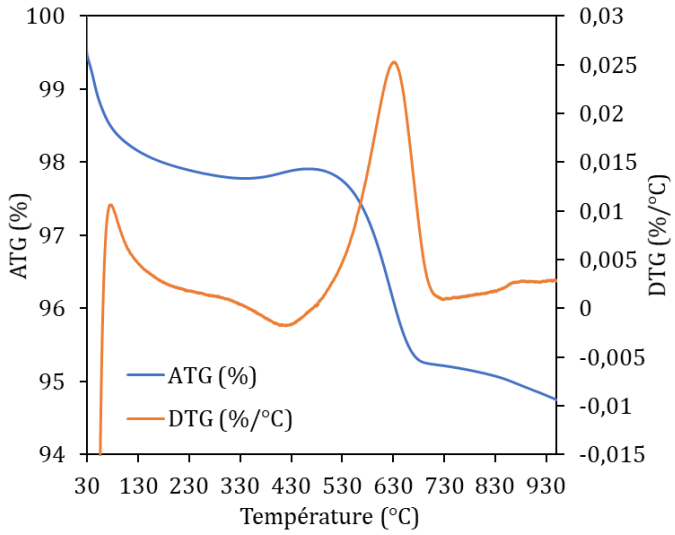


Figure 113 : Profil ATG et DTG du catalyseur 5Ni/HAP1,67 usé après 50 h de réaction de tri-reformage à T=700 °C et à 1,4 bar, rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2/N_2$ = 1,0/1,1/0,6/0,1/0,5

5.4. Impact de la température

L'étude thermodynamique a montré que le reformage du méthane dépend fortement de la température de réaction. L'obtention d'une conversion élevée du méthane nécessite une température élevée (700-900 °C) et une pression faible (atmosphérique). Mais augmenter la température signifie une augmentation de la consommation énergétique, du coût du réacteur et du risque de frittage thermique du catalyseur. Un compromis devrait être déterminé.

L'effet de la température (700 et 800 °C) dans le procédé de tri-reformage a été étudié à 1,4 bar avec un mélange de gaz à l'entrée du réacteur ayant le rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1 (correspondant à la composition en % molaire suivante : $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=37,4/24,9/33,9/3,7). Le débit volumique du méthane à l'entrée du réacteur est fixé à 45 mL/min (à 20 °C et 1 bar) et la masse du catalyseur est fixée à 340 mg. Le catalyseur 5Ni/HAP1,67 a été sélectionné pour cette étude.

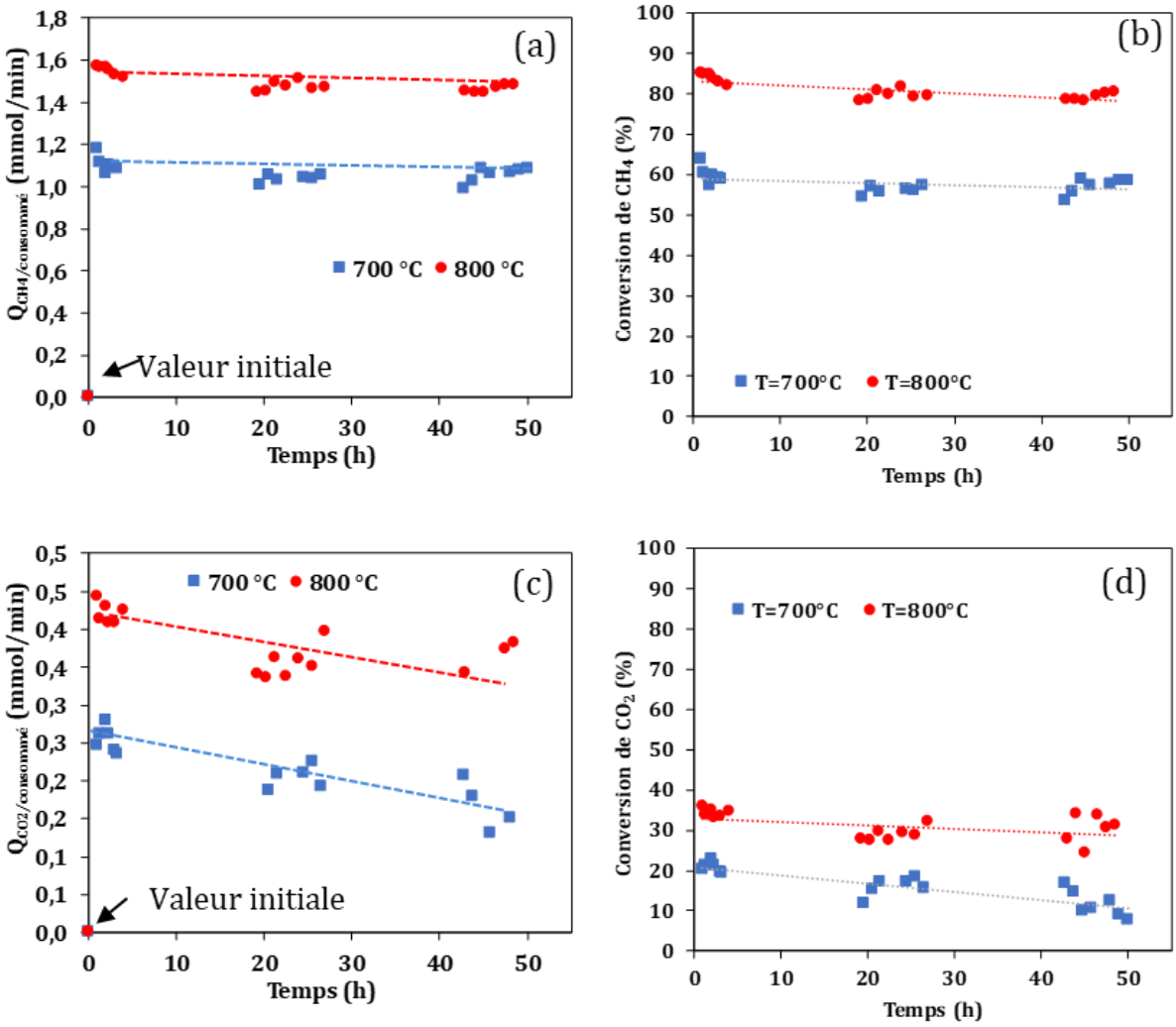
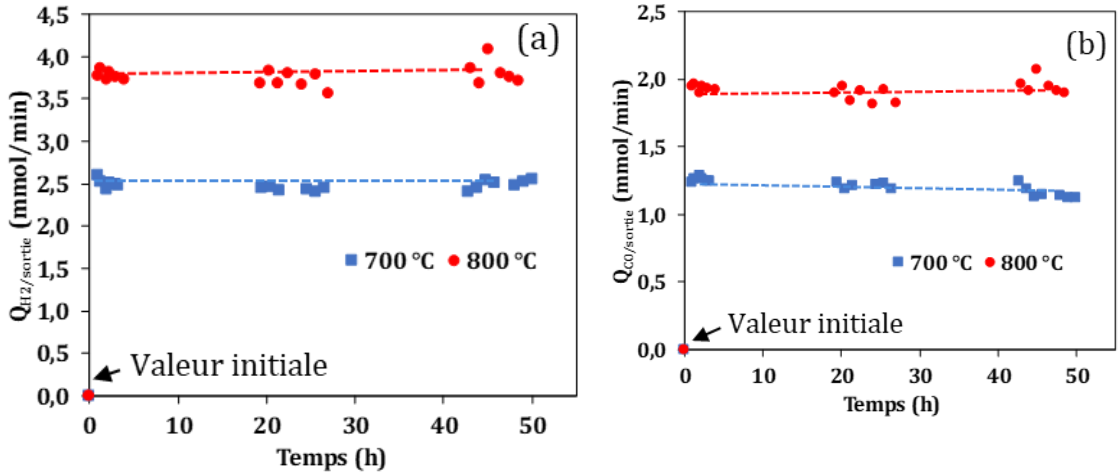


Figure 114 : Débit molaire (mmol/min) de CH_4 consommé (a), conversion de CH_4 (b), débit molaire (mmol/min) de CO_2 consommé (c) et conversion de CO_2 (d) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 1,4 bar, rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1



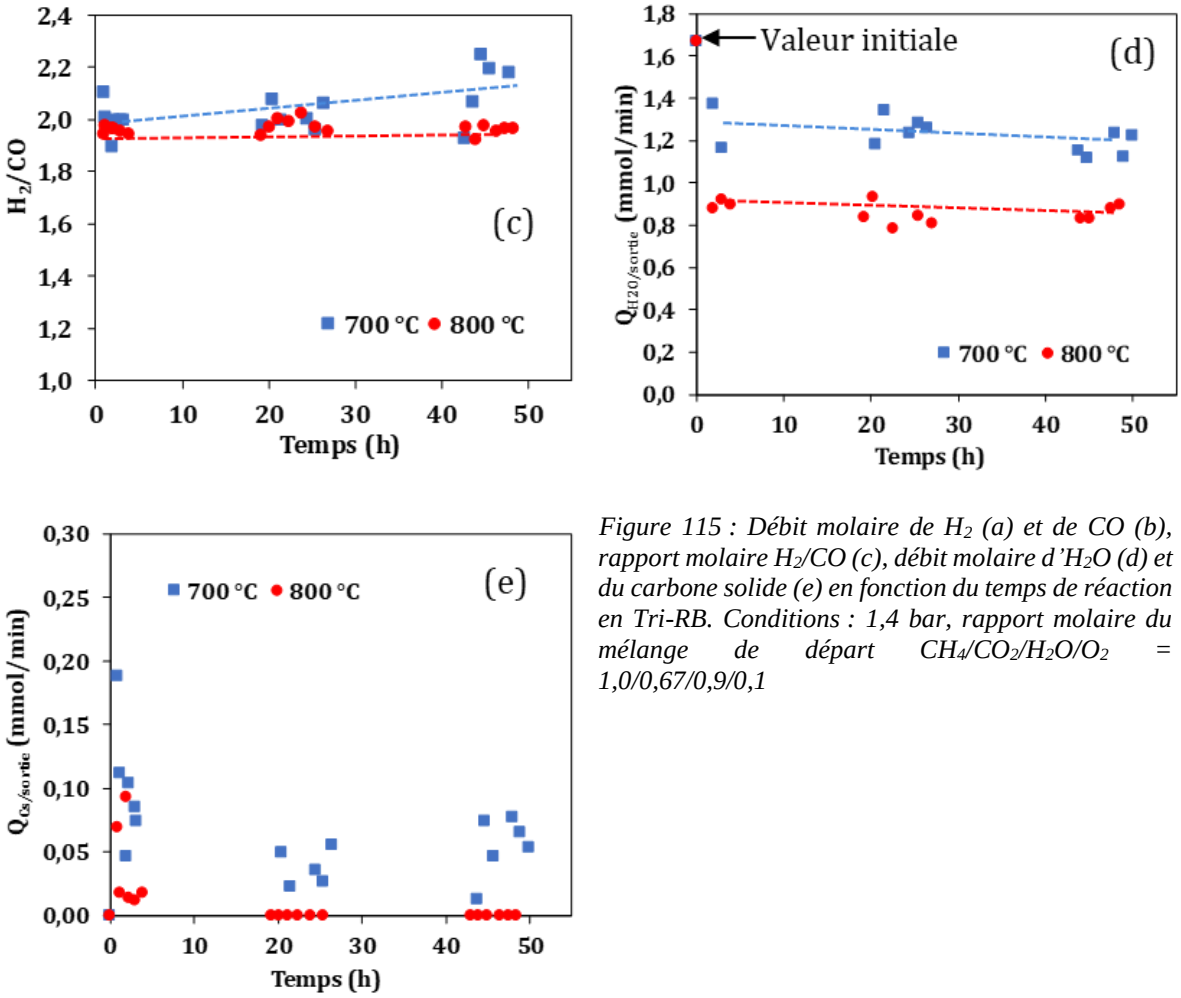


Figure 115 : Débit molaire de H_2 (a) et de CO (b), rapport molaire H_2/CO (c), débit molaire d'H_2O (d) et du carbone solide (e) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 1,4 bar, rapport molaire du mélange de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1

Les Figure 114 et Figure 115 montrent l'effet important de la température en Tri-RB. Comme attendu, l'augmentation de la température s'accompagne par une augmentation de la conversion de CH_4 et de conversion de CO_2 (Figure 114). La conversion initiale de CH_4 et de CO_2 augmente respectivement de 60 et 20% à 85 et 35% quand la température augmente de 700 à 800 °C. Au cours de la réaction, ces conversions baissent légèrement (< 3% pour la conversion du méthane) signifiant une bonne stabilité catalytique. Une consommation plus importante d'eau est aussi observée à 800 °C par rapport à celle à 700 °C (Figure 115 d). Quant aux produits, les profils du débit d'H_2 et de CO en sortie du réacteur sont stables avec un rapport molaire H_2/CO élevé autour de 2. Ce dernier est favorable pour la production d'H_2 mais aussi pour d'autres procédés tels que la synthèse Fisher-Tropsch. Le rapport molaire H_2/CO semble être plus élevé à 700 °C qu'à 800 °C. Cela est expliqué par la réaction RWGS qui est favorisé à haute température. La réaction RWGS transforme H_2 et CO_2 en CO et H_2O. Finalement, des quantités non négligeables de carbone solide sont observés à 700 °C, alors que ce sous-produit est formé à des quantités plus faibles à 800 °C ce qui est un excellent résultat pour la stabilité catalytique du catalyseur. Ce résultat est bien accord avec celui de l'étude de Jiang et al. [49] ; ce dernier portant sur les catalyseurs $Ni/Mg_xTi_{1-x}O$ en tri-reformage du méthane.

La Figure 116 montre les photos des catalyseurs usés après Tri-RB à 700 °C (a) et à 800 °C (b). Le catalyseur après le test à 700 °C contient encore des particules revêtues du carbone solide de couleur noire, alors que celui après le test à 800 °C ne contient plus de ces particules. Cela confirme l'absence (ou la formation à très faibles quantités) de carbone solide pendant le test à 800 °C. Une température élevée (800 °C, mais qui est encore en-dessous de la température habituellement utilisée pour le vaporeformage dans l'industrie qui est autour de 900 °C) et une atmosphère légèrement en excès en

vapeur d'eau et en CO_2 permettent donc d'éviter la formation du carbone solide. Cela est confirmé à nouveau par l'analyse ATG (Figure 117 (b)). Le pic de combustion de carbone solide est presque nul pour le catalyseur usé après le test à 800 °C.

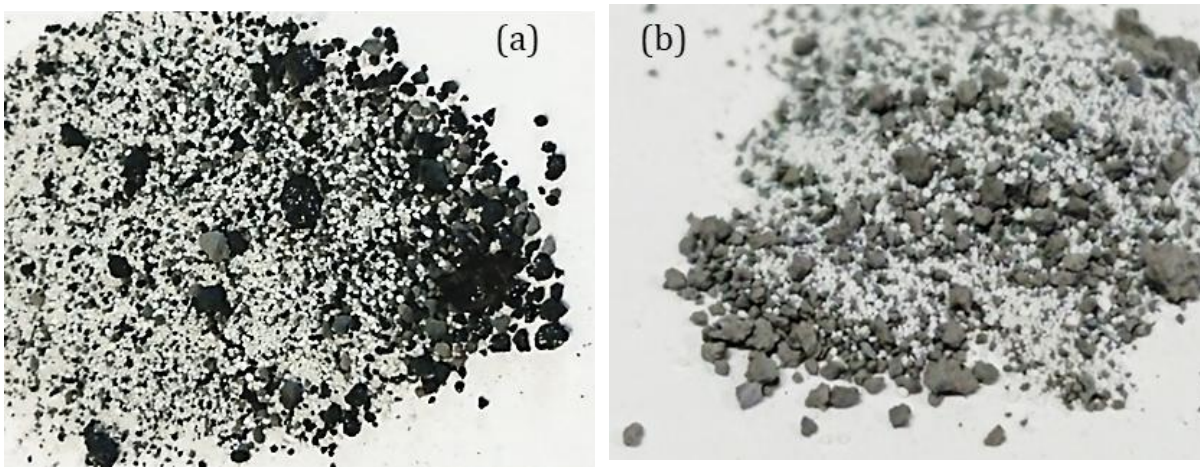


Figure 116 : Catalyseurs usés après Tri-RB à 1,4 bar et (a) à 700 °C et (b) à 800 °C, rapport molaire du mélange de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1

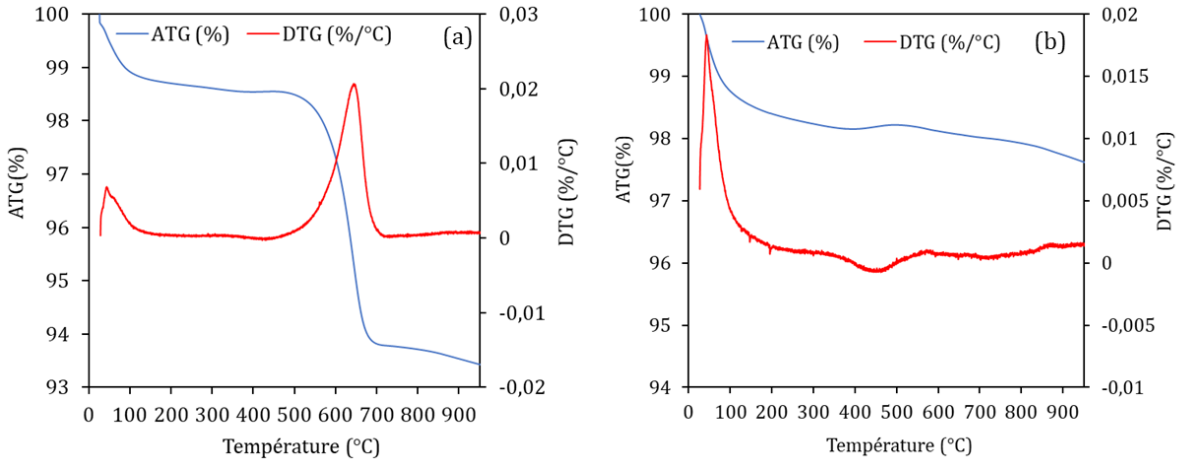


Figure 117 : Profils ATG, DTG des catalyseurs usés après Tri-RB à 1,4 bar, rapport molaire du mélange de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1 et à 700 °C (a), 800 °C (b)

La Figure 118 montre les courbes TOF moyen de CH_4 et de CO_2 qui illustrent à nouveau l'impact important de la température de réaction sur le Tri-RB pour la transformation du méthane, mais aussi pour la transformation du dioxyde de carbone. Finalement, la Figure 119 montre que le bilan de matière est presque parfaitement bouclé à 800 °C ce qui illustre la pertinence de l'identification et la quantification des produits de la réaction.

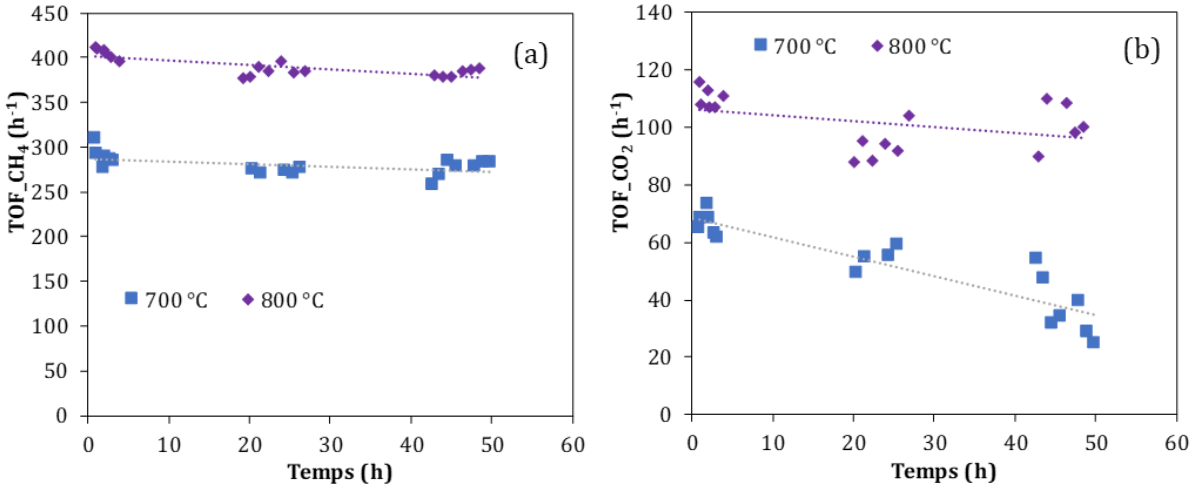


Figure 118 : TOF moyen de CH_4 (a) et de CO_2 (b) obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 en Tri-RB à 1,4 bar, au rapport molaire du mélange de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1 et aux différentes températures de réaction

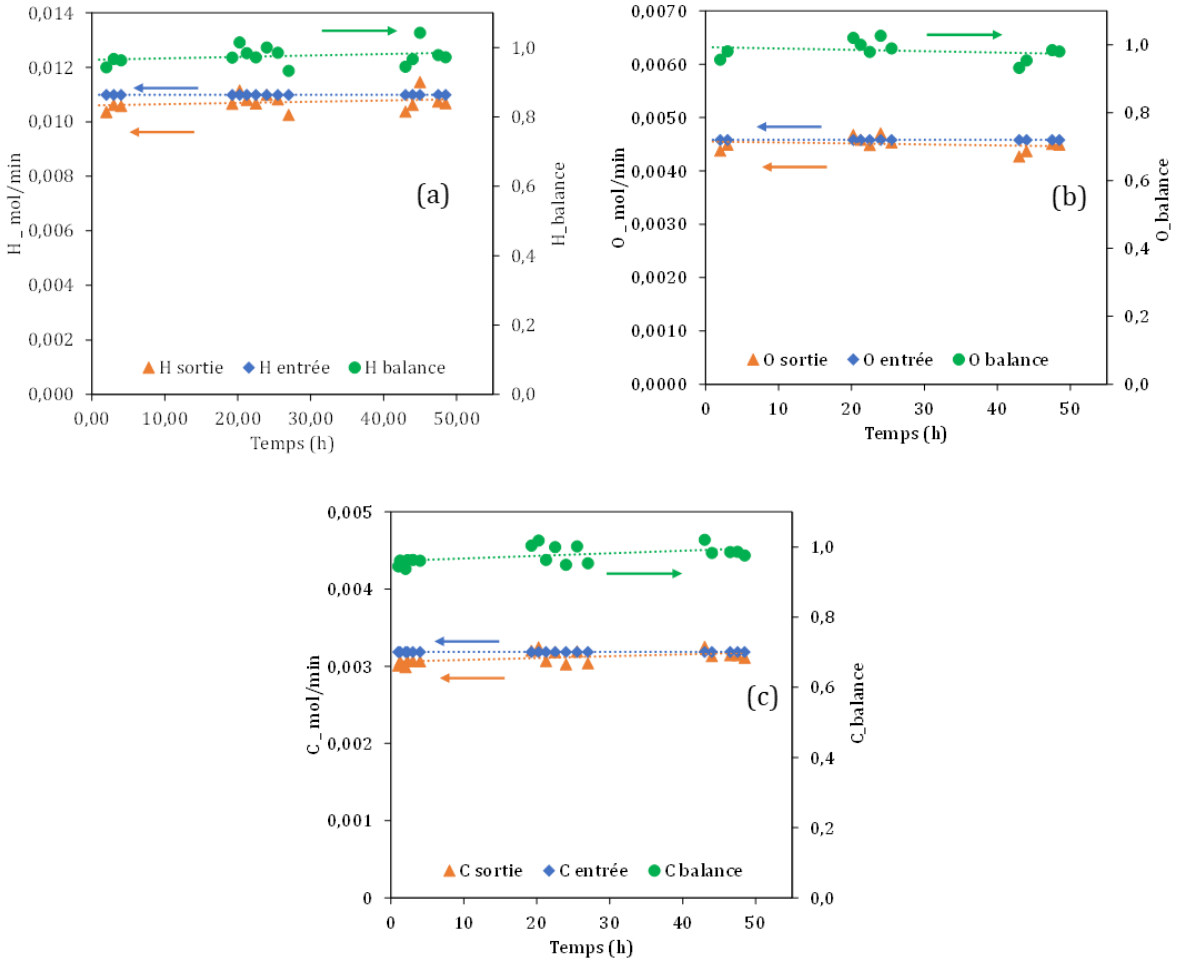


Figure 119 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 en Tri-RB à 800 °C, 1,4 bar, au rapport molaire du mélange de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1

L'analyse MET-EDX des catalyseurs usés a été réalisé. Après le test à 700 °C, l'analyse MET a permis de repérer des filaments de carbone sur la surface du catalyseur (Figure 105). Après le test à 800 °C, l'analyse MET montre que le carbone solide est absent comme illustré par la Figure 120 a. L'analyse

EDX sur la surface des particules de support (illustration par la Figure 120 b) et sur les particules de nickel (illustration par la Figure 120 c) confirme l'absence du carbone.

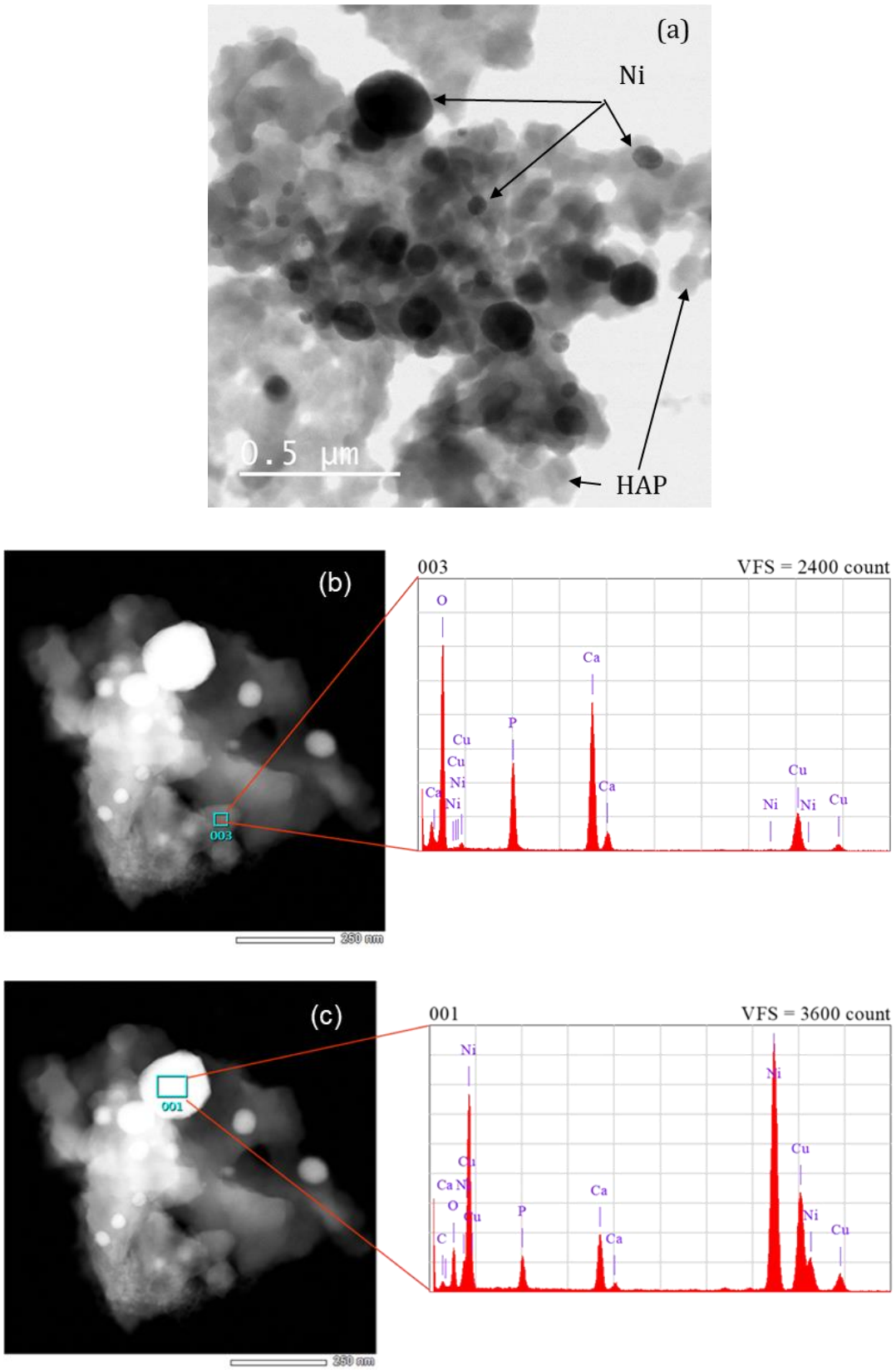


Figure 120 : Images MET du catalyseur usé après Tri-RB à 1,4 bar, $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1 et à 800 °C et résultats EDX

L'influence de la température de réaction sur l'évolution de la taille des particules à base de nickel est montrée sur la Figure 121. Après les tests catalytiques, une nouvelle population de particules de taille de 80-90 nm à 170-180 nm a été formée et elle est plus importante après le test à 800 °C qu'après le test à 700 °C. Cela met en évidence que le frittage thermique a eu lieu ce qui explique la légère désactivation catalytique du catalyseur.

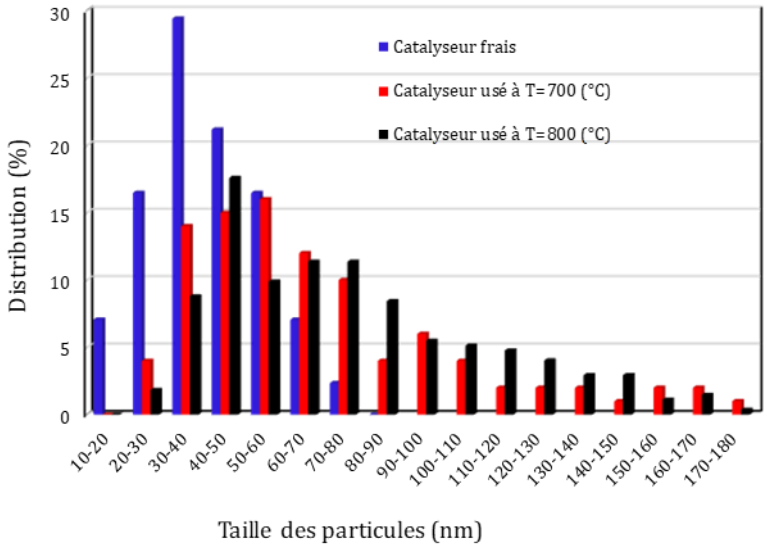


Figure 121 : Distribution de taille des particules à base de nickel des catalyseurs frais et usés après le Tri-RB à 700-800 °C avec une composition de gaz à l'entrée $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$=1/0,67/0,9/0,1

5.5. Conclusions

Dans ce chapitre, le procédé Tri-RB a été étudié utilisant le catalyseur 5Ni/HAP1,67. L'influence du rapport molaire S/C et O/C et de la température de réaction a été investiguée.

Pour le bi-reformage du biogaz (BRB) qui représente le reformage d'un biogaz sans oxygène, le rapport molaire S/C joue un rôle important sur la performance catalytique. L'augmentation du rapport S/C (de 0,3 à 1,2) entraîne une augmentation significative de la conversion de CH_4, mais aussi une diminution de la conversion de CO_2. La diminution de la conversion de CO_2 est liée à la compétition entre le reformage à la vapeur d'eau et le reformage à sec du méthane. Le rapport S/C influe aussi sur la formation du carbone solide. Au rapport S/C=0,3, le carbone solide du type C_β et C_γ est formé, alors qu'aux rapports S/C $\geq$ 0,6, seul le carbone solide du type C_γ est présent. Le rapport S/C permet aussi de contrôler le rapport H_2/CO entre 1,5 à 2, ce qui n'est pas le cas du procédé RSB.

L'influence du rapport molaire S/C (0,6 et 0,9) dans le tri-reformage a été étudiée à 700 °C et à 1,4 bar avec un mélange de gaz d'entrée dont le rapport molaire est de $CH_4/CO_2/O_2$ =1,0/0,67/0,1. L'augmentation du rapport S/C de 0,6 à 0,9 entraîne une augmentation de la conversion de CH_4, et une augmentation de la production de H_2 et de CO. Par contre, une diminution de la conversion de CO_2 a été observé. Aux conditions employées, la formation du carbone solide et le frittage thermique des particules à base de nickel ont lieu, causant une désactivation catalytique légère.

Pour le Tri-RB, qui représente le reformage d'un biogaz contenant de l'oxygène, l'impact de la teneur en oxygène a été étudié à 700 °C et 1,4 bar en variant le rapport O/C de zéro à 0,1 et en fixant le rapport molaire de la charge d'entrée $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$=1,0/1,1/0,6/0,5. Dans cette étude, la concentration de l'oxygène est inférieure de 5% (en mole). L'augmentation de la concentration de l'oxygène de départ entraîne un effet positif sur la conversion de CH_4 mais négatif sur la conversion de

CO_2. Cela est dû à la compétition entre les trois agents oxydants pour reformer le méthane. L'ajout d'oxygène contribue surtout à une diminution de la formation du carbone solide.

Finalement, le Tri-RB a été réalisé à 700 et 800 °C avec un mélange ayant le rapport molaire $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1. L'augmentation de la température de réaction de 700 à 800 °C entraîne une augmentation importante de conversion de CH_4 et de CO_2, et surtout une amélioration de la stabilité catalytique. En effet, à 800 °C, le carbone solide est pratiquement éliminé ce qui contribue fortement à diminuer la désactivation catalytique. Cette dernière est plutôt liée au grossissement des particules à base de nickel qui reste à optimiser, en améliorant l'interaction métal-support par exemple.

A l'issu de cette étude, il apparaît que le tri-reformage est efficace pour convertir le biogaz en gaz de synthèse. Le problème de la formation de coke, qui est la raison principale de la désactivation catalytique rencontrée en RSB a été résolu. Pour confirmer ces résultats catalytiques en vue d'un futur déploiement à l'échelle pilote industrielle, des tests de longues durées sont indispensables et font l'objet d'étude du chapitre 6.

Chapitre 6 : Désactivation catalytique

6.1. Introduction

Outre les aspects importants de l'utilisation pratique d'un catalyseur hétérogène tels que l'activité et la sélectivité, la stabilité est un aspect très important et est souvent utilisé pour définir la viabilité d'un procédé. Le catalyseur à base de nickel supporté sur l'hydroxyapatite (5Ni/HAP1,67) a montré une bonne activité et sélectivité pour le reformage à sec et pour le tri-reformage du biogaz. Cependant, la désactivation est non négligeable en reformage à sec pendant environ 50 h de test. Ce chapitre est consacré à l'étude de stabilité catalytique du catalyseur 5Ni/HAP1,67 pendant 150-300h de test, ainsi que la régénération du catalyseur par combustion du carbone solide déposé sur la surface du catalyseur.

6.2. Stabilité catalytique

6.2.1. Stabilité catalytique du catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans le reformage à sec

Les chapitres précédents montrent que le catalyseur 5Ni/HAP1,67 est parmi les meilleurs catalyseurs pour le reformage du biogaz en termes d'activité et de sélectivité catalytique. Il a donc été sélectionné pour l'étude de stabilité catalytique. Les conditions opératoires sont les suivantes :

- Débit de départ du méthane : 45 mL/min à 20 °C et 1 bar.
- Rapport molaire du mélange de CH_4/CO_2 = 1,0/1,11.
- Composition du mélange de départ (% molaire) : 47,6% CH_4 et 52,4% CO_2.
- WHSV = 17,2 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$.
- Masse du catalyseur : 340 mg.
- Dilution du catalyseur dans l'alumine inerte : 2 fois.
- Température de réaction : 700 °C.
- Pression totale de réaction : 1,8-2,4 bar (due à la perte de charge).

Avant la réaction, le catalyseur a été réduit *in-situ* dans le réacteur à 700 °C pendant 2 h sous 10%H_2/N_2. Ce test a été réalisé pendant 150h. L'activité, la sélectivité et la stabilité du catalyseur sont montrées dans la Figure 122.

Comme attendu, les conversions de CH_4 et de CO_2 démarrent aux valeurs relativement élevées (Figure 122 (a)). Une désactivation significative est observée pendant les 5 premières heures de réaction où les conversions de CH_4 et de CO_2 diminue respectivement de 57 à 47% et de 67 à 58%. La désactivation se poursuit tout au long du test mais avec une vitesse moins importante et la conversion de CH_4 et de CO_2 sont respectivement d'environ 35 et 47% après 150 h de réaction. H_2 et CO sont les deux produits principaux de la réaction. La sélectivité en CO est stable autour de 83% pendant la réaction alors que celle en H_2 baisse légèrement avec le temps d'environ 85% au début à 70% à la fin de la réaction (Figure 122 (b)). Cela conduit à une baisse du rapport molaire de H_2/CO (Figure 122 (c)). Finalement, l'eau et le carbone solide sont les deux sous-produits de la réaction dont la sélectivité varie entre 1 et 10% tout au long de la réaction (Figure 122 (d)).

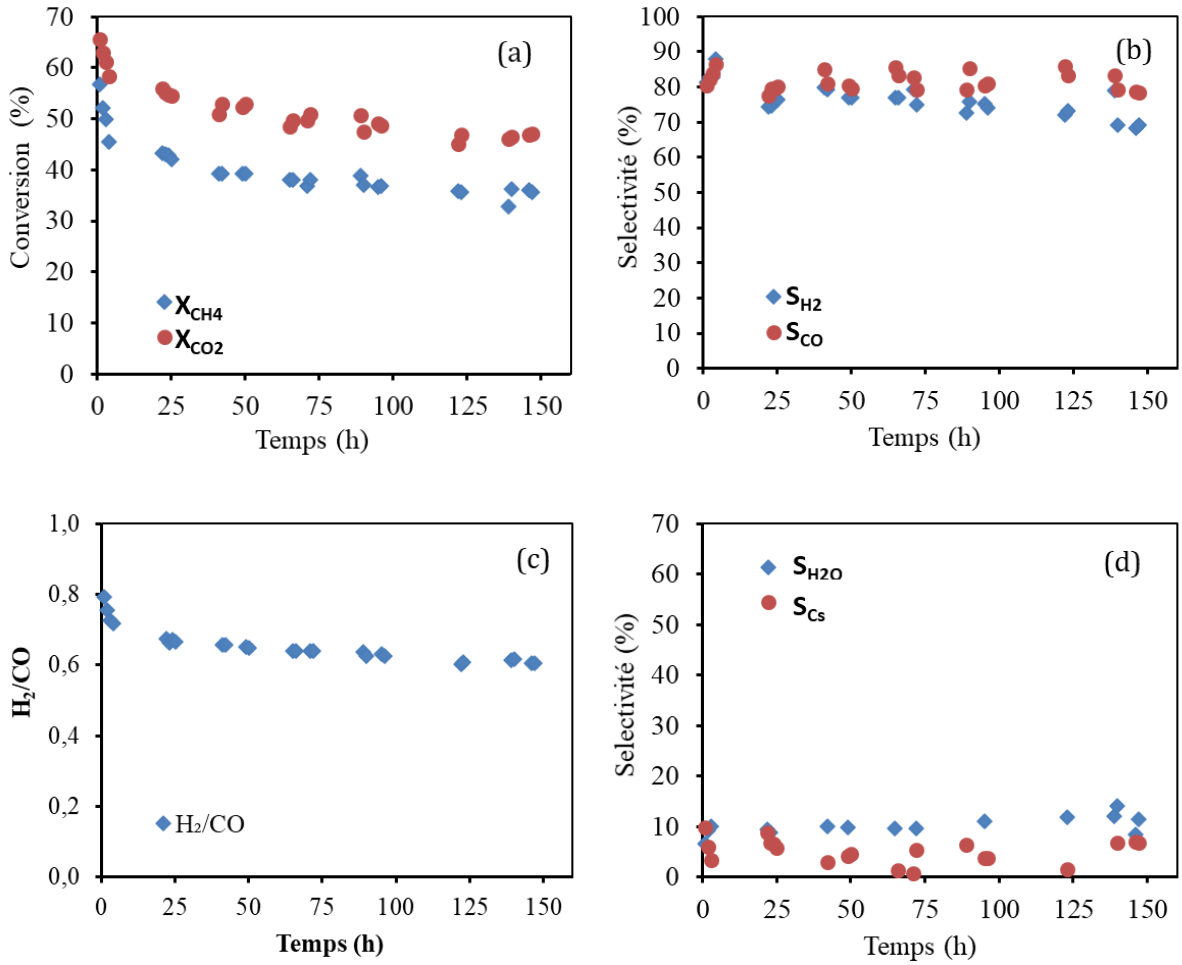


Figure 122 : Activité et stabilité du catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans le reformage à sec à 700 °C et 1,4 bar pendant 150 h de réaction. Conditions de réaction : WHSV = 17,2 L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}, rapport molaire de départ CH_4/CO_2=1,0/1,1

Les résultats obtenus pendant 150 h de test confirment donc la désactivation catalytique du catalyseur 5Ni/HAP1,67 en RSB. La stabilité n'a pas pu être établie après un long temps de réaction. Comme observé précédemment, cette désactivation devrait être liée à la formation du carbone solide qui peut encapsuler des sites actifs, au frittage thermique, et possiblement à la ré-oxydation des sites actifs. La formation du carbone solide pendant la réaction de reformage à sec du méthane a été confirmé par l'analyse ATG (Figure 123). La perte de masse principale aux alentours de 630 °C vient de la combustion du carbone solide du type C_v et possiblement du type C_β. Un petit gain de masse aux alentours de 500 °C est également observé qui correspond à la ré-oxydation sous air des particules métalliques de nickel.

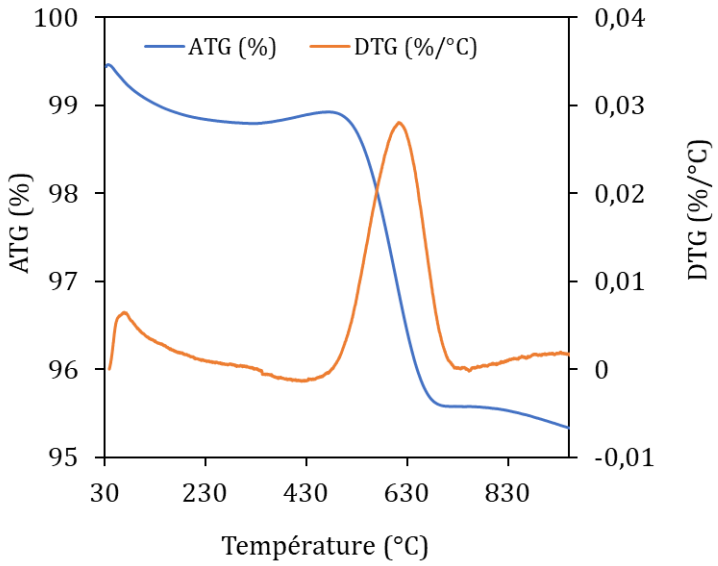


Figure 123 : Profils ATG et DTG du catalyseur usé après 150 h de réaction en reformage à sec du méthane à 700 °C. Conditions de réaction : WHSV = 17,2 L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}, rapport molaire de départ CH_4/CO_2=1,0/1,1.

La Figure 124 illustre la présence du carbone solide sur la surface du catalyseur usé. Les particules à base de nickel peuvent être séparées de la surface du support HAP pour rester au bout des filaments de carbone dans certains cas, ou encapsulées dans d'autres cas. Les particules encapsulées perdent donc leur accessibilité aux molécules chimiques et cela cause donc en partie la désactivation catalytique [109]. L'analyse EDX dans la Figure 124 illustre le cas d'une particule de nickel encapsulée par le carbone solide ; les pics de Ni et de C sont nettement visibles. D'une manière plus globale, la cartographie par EDX dans la Figure 125 confirme la couverture des particules de nickel par le carbone solide.

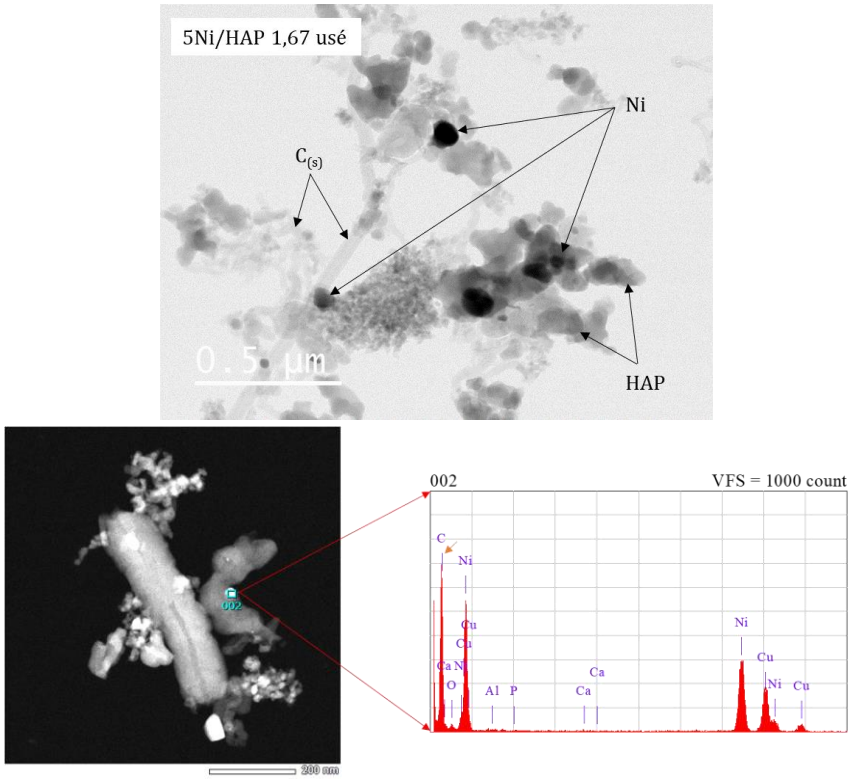


Figure 124 : Images MET et exemple d'analyse EDX du catalyseur usé après 150 h de réaction de reformage à sec à 700 °C, rapport molaire de départ CH_4/CO_2=1,0/1,1, WHSV 17,2 L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}

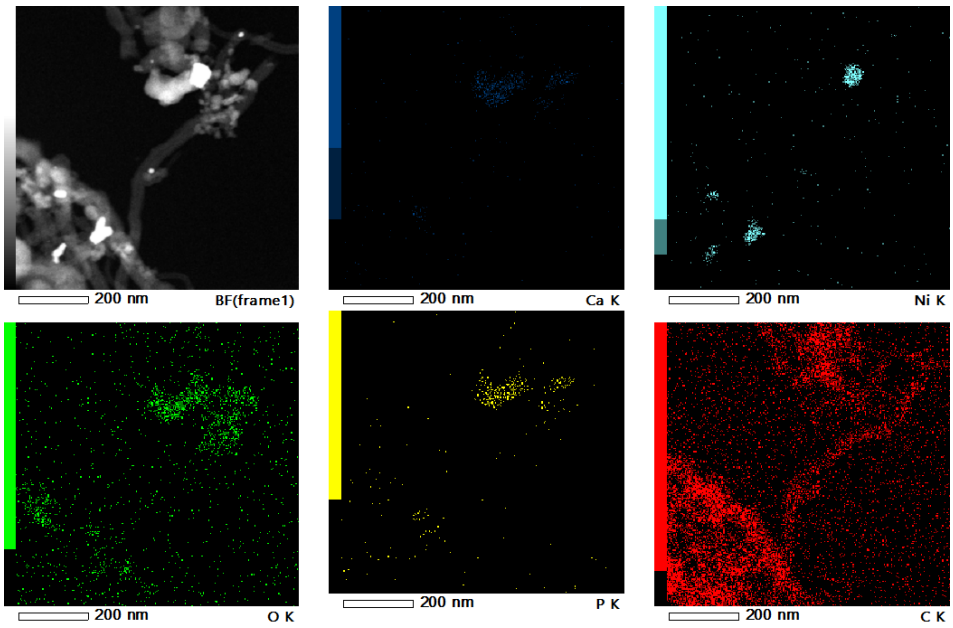


Figure 125 : Cartographie du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après 150 h de réaction en reformage à sec à 700 °C, rapport molaire de départ CH_4/CO_2=1,0/1,1, WHSV 17,2 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$

Dans les chapitres précédents, les tests ont été réalisés pendant 50 h de réaction. Une augmentation légère de la pression totale dans le réacteur a été observée (qui n'a pas été mentionnée). Pour ce test de 150 h, une augmentation non négligeable de la pression totale du réacteur jusqu'à environ 2,4 bar a été observée. En fait, comme observé dans la Figure 122 (d), le carbone solide est formé tout au long de la réaction et est donc accumulé au sein du lit catalytique. Cela devrait remplir au fur et à mesure la porosité du lit de catalyseur qui fait augmenter la perte de charge de celui-ci. L'augmentation de la pression totale devrait contribuer à une baisse de la conversion de CH_4 et CO_2 puisqu'elle n'est pas favorable pour la réaction RSB comme montré dans l'étude thermodynamique. C'est aussi la raison de l'arrêt de la réaction à 150 h de test au lieu de la maintenir jusqu'à 300 h.

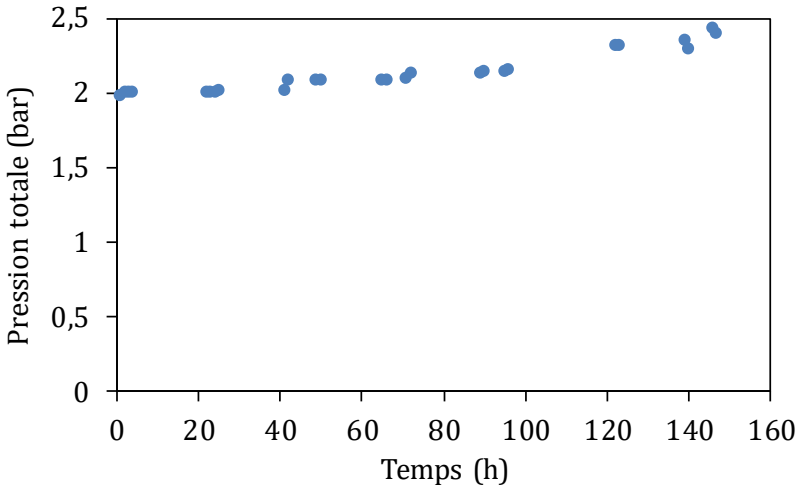


Figure 126 : Pression totale du test de la stabilité du catalyseur en RSB

La Figure 127 montre la distribution de taille des particules de Ni avant et après la réaction de reformage. La taille des particules de Ni s'étend jusqu'à la classe de 90-100 nm après le test catalytique à 700 °C, indiquant qu'un frittage thermique a eu lieu. Ce changement contribue aussi à la désactivation catalytique.

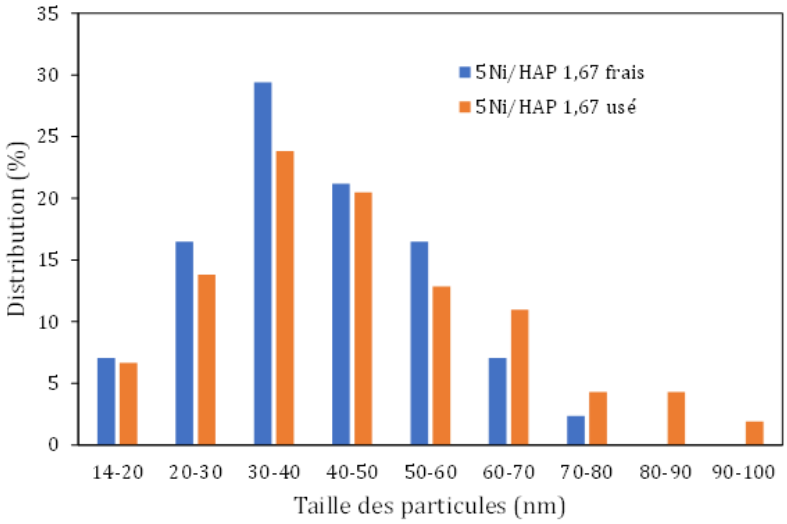


Figure 127 : Distribution de taille des particules à base de nickel du catalyseur avant et après la réaction RSB. Conditions de réaction : WHSV = 17,2 L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}, rapport molaire de départ CH_4/CO_2=1,0/1.

6.2.2. Stabilité catalytique du catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans le tri-reformage

À partir des résultats du chapitre 5, le catalyseur 5Ni/HAP1,67 a montré une bonne stabilité catalytique à 800 °C. De ce fait, le test de longue durée a été réalisé à 800 °C. Les autres conditions sélectionnées pour ce test sont les suivantes :

- Rapport molaire du mélange de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1.
- Composition du mélange de départ (% molaire) : 37,4% CH_4, 24,9% CO_2, 33,9% H_2O, et 3,7% O_2.
- Masse du catalyseur : 340 mg.
- Dilution du catalyseur avec l'alumine inerte : 2 fois.
- Pression totale : 1,4-2 bar (due à la perte de charge).

La Figure 128 montre les résultats obtenus pour ce test en Tri-RB. L'oxygène n'est pas détecté en sortie du réacteur donc il a totalement été consommé par la réaction avec le méthane. Sur la conversion de CH_4, il n'y a pas eu de désactivation catalytique initiale comme souvent observée. Au contraire, l'activité catalytique du catalyseur est maintenue relativement stable jusqu'à 300 h de réaction, sous les conditions utilisées. La conversion de CH_4 est plutôt stable autour de 90% alors que celle de CO_2 oscille entre 35 et 50%. Ce comportement sur la conversion de CO_2 a été observé auparavant, mais il est moins visible à des temps de réaction plus courts (50 h). Il est possible que cette oscillation soit liée au fonctionnement de la pompe HPLC qui envoie des « pulse » d'eau au réacteur. D'une manière globale, cette conversion est relativement stable. Concernant le débit d'eau en sortie du réacteur (eau : un réactif dans le Tri-RB), il est stable autour de 1,0-1,3 mmol/min qui est bien inférieur à celui alimenté au réacteur (Figure 128 (b)). L'eau participe donc au reformage du méthane. Sur la formation de H_2 et CO comme produits principaux, leurs débits en sortie du réacteur sont stables, conduisant à un rapport molaire H_2/CO stable autour de 1,6-1,9. D'une manière globale, l'activité et la sélectivité du catalyseur utilisé sont relativement stables pendant ce long temps de réaction (300 h). Cette bonne stabilité peut être expliqué par une formation limitée du carbone solide comme confirmée plus loin par l'analyse ATG.

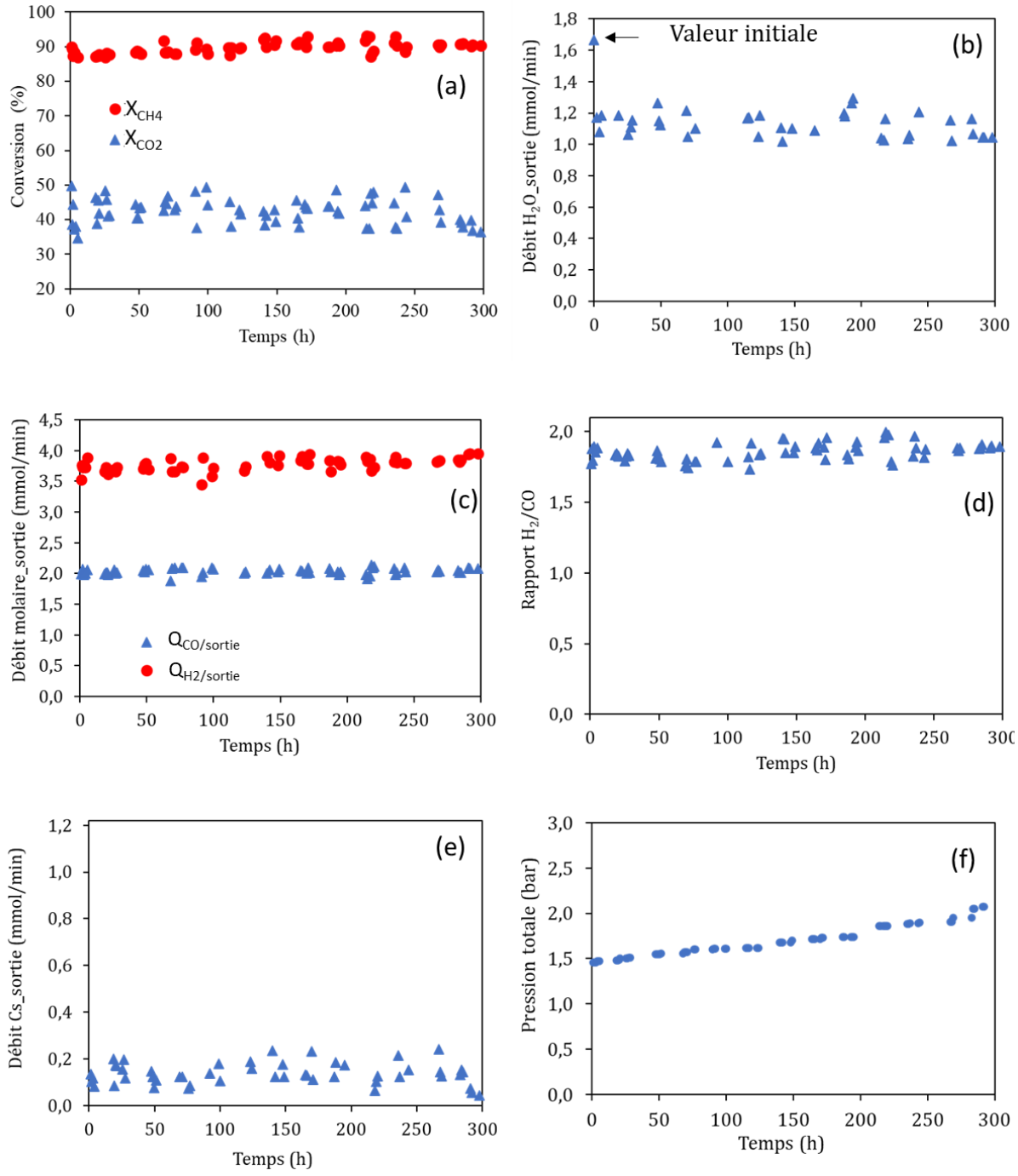


Figure 128 : Résultats du test de longue durée en Tri-RB. Conditions : 800 °C, rapport molaire du mélange de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1

Pour ce long test, une augmentation progressive de la pression totale a eu lieu. Cette augmentation est surtout importante vers la 2ème moitié de la réaction (150-300 h). Pour expliquer ce phénomène, la caractérisation du lit catalytique récupéré après le test est nécessaire.

La Figure 129 montre une photo du catalyseur usé après 300 h de test en Tri-RB. Le mélange contient des particules d'alumine inerte pour la dilution, et des particules de catalyseur de couleur grise.

Il n'y a pas eu de particules revêtues du carbone solide de couleur noire. Pour confirmer cela, l'analyse ATG a été réalisée avec le catalyseur usé.

Figure 129 : Catalyseur usé après 300 h de réaction de tri-reformage à 800 °C, rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1

Sur la Figure 130, une première perte de masse est observée entre 30 et 200 °C qui peut être due au départ d'humidité ou à la déshydratation des espèces d'hydrogénophosphates (HPO_4^{2-}) résultant du contact d'HAP avec la vapeur d'eau pendant la réaction de reformage. Ensuite, un gain de masse est observé entre 330 et 500 °C, qui est lié à la ré-oxydation des particules à base de nickel [184]. Il n'y a pratiquement pas de perte de masse due à la combustion du carbone solide. Cela confirme l'absence du carbone solide dans le catalyseur usé. L'augmentation de la perte de charge dans le réacteur pendant le temps de réaction n'a donc pas été due à l'accumulation du carbone solide dans le lit de catalyseur (Figure 128 (f)).

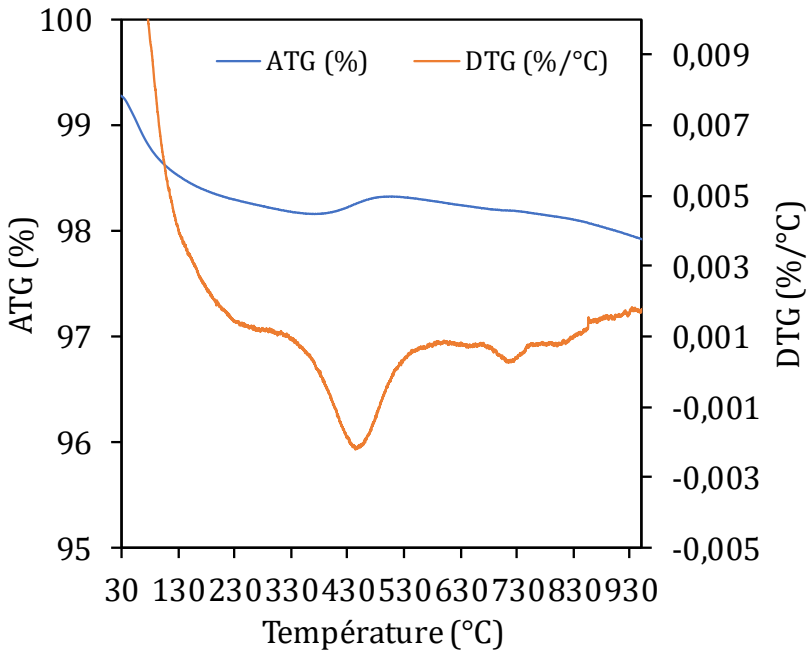


Figure 130 : Profils ATG, DTG du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après 300 h de réaction en tri-reformage à 800 °C pour illustrer le frittage des grains d'HAP, conditions du test : rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1

La Figure 131 montre les images MET du catalyseur usé. Un frittage thermique du support HAP a eu lieu. Une étude détaillée sur le frittage thermique des différentes HAP a été réalisée par Bailliez et Nzihou [185]. A 800 °C, le frittage thermique a déjà lieu conduisant à la formation des joints entre les particules d'HAP adjacentes. Ces joints font grossir les particules d'HAP dans le cas de notre catalyseur (Figure 131). L'augmentation de la perte de charge du lit de catalyseur pendant le test en Tri-RB pourrait être liée au frittage thermique des particules de HAP. Les travaux précédents de Rêgo de Vasconcelos ont mis en évidence l'efficacité du prétraitement thermique des supports HAP commerciaux par calcination sous air à 1200 °C pendant 5 h avant le dépôt de nickel par imprégnation à sec [186]. Les catalyseurs préparés sur les HAP frittées sont actifs et ne subissent plus de frittage thermique et deviennent donc plus stables

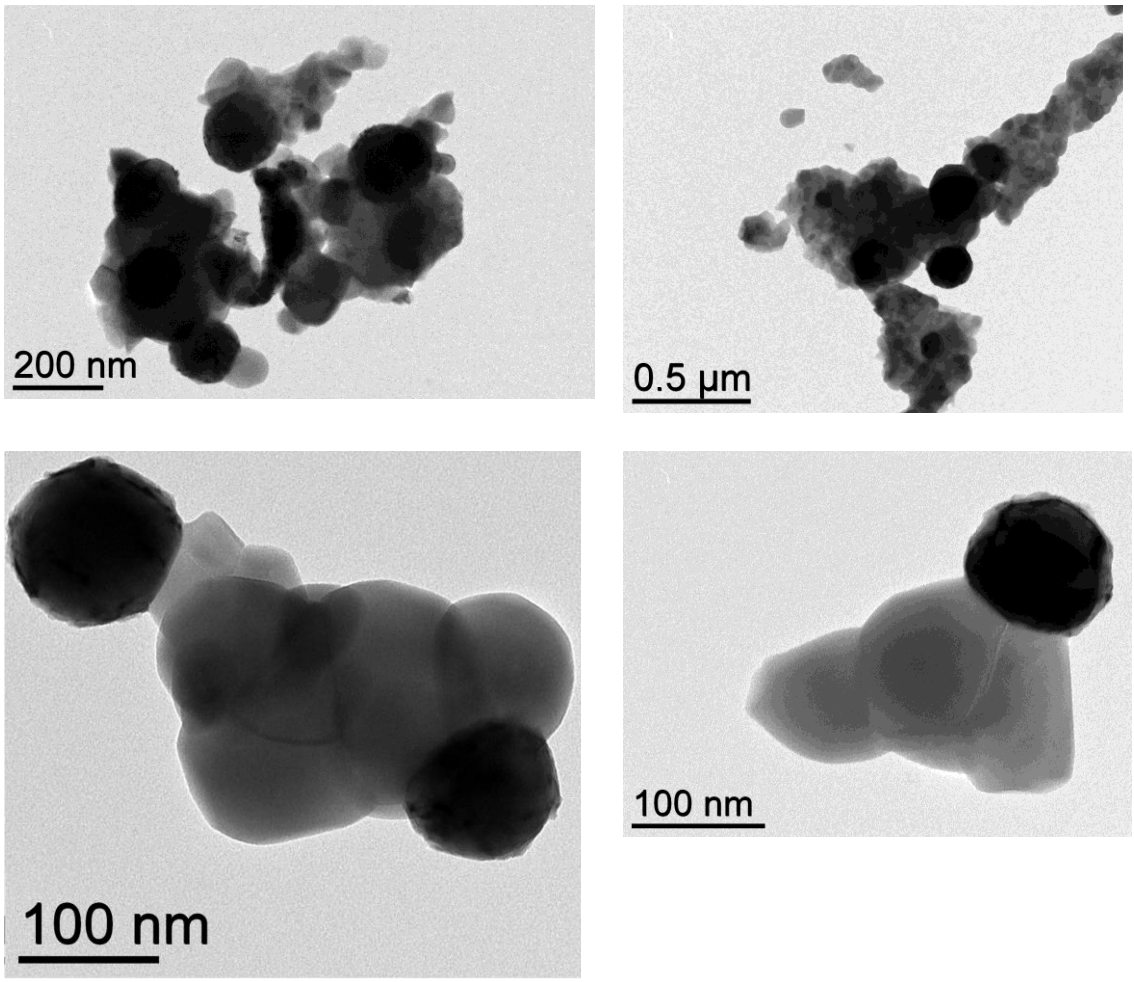


Figure 131 : Images MET du catalyseur usé après 300 h de réaction en tri-reformage à 800 °C, rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ = 1,0/0,67/0,9/0,1

La Figure 132 compare la distribution de taille des particules à base de nickel du catalyseur frais et du catalyseur usé après 300 h de réaction en Tri-RB. Les conditions sévères de Tri-RB (température élevée sous atmosphère oxydante de la vapeur d'eau, de CO_2 et O_2) conduisent à un frittage thermique des nanoparticules à base de nickel. Après la réaction, une nouvelle population de particules de tailles importantes entre 80-90 et 190-200 nm a été formée. Cela confirme les constats dans la section 5.2.2.3 pour ce même catalyseur. Ce résultat est aussi en accord avec la littérature [181]. La présence de la vapeur d'eau dans le système catalytique accélère la vitesse de frittage des sites actifs et du support.

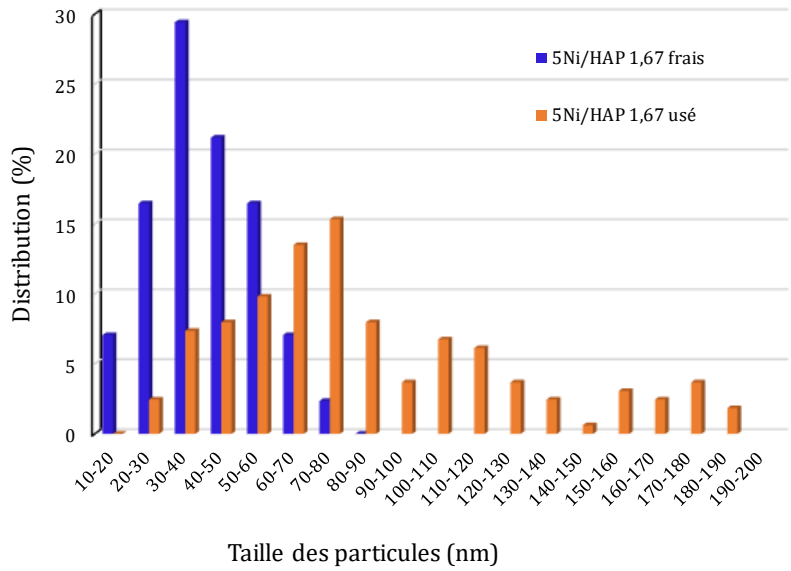


Figure 132 : Distribution de taille des particules à base de nickel du catalyseur frais et du catalyseur usé après 300 h de test catalytique en Tri-RB

6.3. Régénération du catalyseur usé

Dans cette étude, la désactivation catalytique existe encore dans les deux procédés RSB et Tri-RB. Les résultats dans les chapitres 4-5 ont identifié que la formation du carbone solide et le frittage thermique (à la fois pour les nanoparticules de nickel et pour les grains de catalyseurs) sont les raisons principales de la désactivation catalytique des catalyseurs à base de nickel supporté sur les supports HAP et Mg_HAP.

En pratique, la formation du carbone solide peut être contrôlée en utilisant une composition de réaction optimale et une combinaison appropriée des conditions opératoires. Dans la réaction, un équilibre est atteint entre le taux de formation du carbone solide et le taux d'élimination du carbone solide par des agents d'oxydation tels que H_2, H_2O, O_2. Lorsque la vitesse de la formation est plus importante que celle d'élimination du coke, la régénération du catalyseur doit être effectuée.

Si le frittage thermique cause généralement la désactivation irréversible, le carbone solide déposé sur la surface du catalyseur peut être éliminé par une combustion. Comme montré dans la section 6.2, le catalyseur 5Ni/HAP1,67 montre une bonne activité et une bonne résistance à la formation du carbone solide sous les conditions du Tri-RB. Au contraire, dans le RSB, ce même catalyseur subit une désactivation par la formation du carbone solide. L'étude de régénération catalytique est donc effectuée dans le cas du procédé RSB. Les conditions opératoires utilisés pour le test de régénération du catalyseur en RSB sont les suivantes :

- Catalyseur : 5Ni/HAP1,67 (340 mg, dilué deux fois avec l'alumine inerte).
- Rapport molaire du mélange des réactifs de départ : CH_4/CO_2 = 1,0/1,1.
- WHSV = 17,2 $L.g_{cat}^{-1}.h^{-1}$.
- Température de réaction : 700 °C.
- Pression totale : environ 1,6-7 bar (par la perte de charge du lit de catalyseur).

Avant la réaction, le catalyseur a été réduit *in-situ* dans le réacteur à 700 °C pendant 2 h sous 10% H_2/N_2. La réaction de reformage à sec a été réalisée pendant 24 h. Au bout de 24 h, l'alimentation du

mélange de CH_4 et CO_2 a été arrêté et remplacée par un mélange de 1% O_2/N_2 à 700 °C pendant 1,5 h. Cela permet en principe d'éliminer le carbone solide accumulé dans le réacteur. Après cette étape de régénération, le catalyseur a été réduit *in-situ* à nouveau sous 10% H_2/N_2 pendant 2 h afin de réactiver les sites actifs. Ensuite, la réaction de RSB a recommencé par l'alimentation du réacteur avec le mélange de CH_4 et CO_2 pendant 24 h. Le 2ème cycle de régénération a été répété sous les mêmes conditions. Les résultats sont montrés dans la Figure 133.

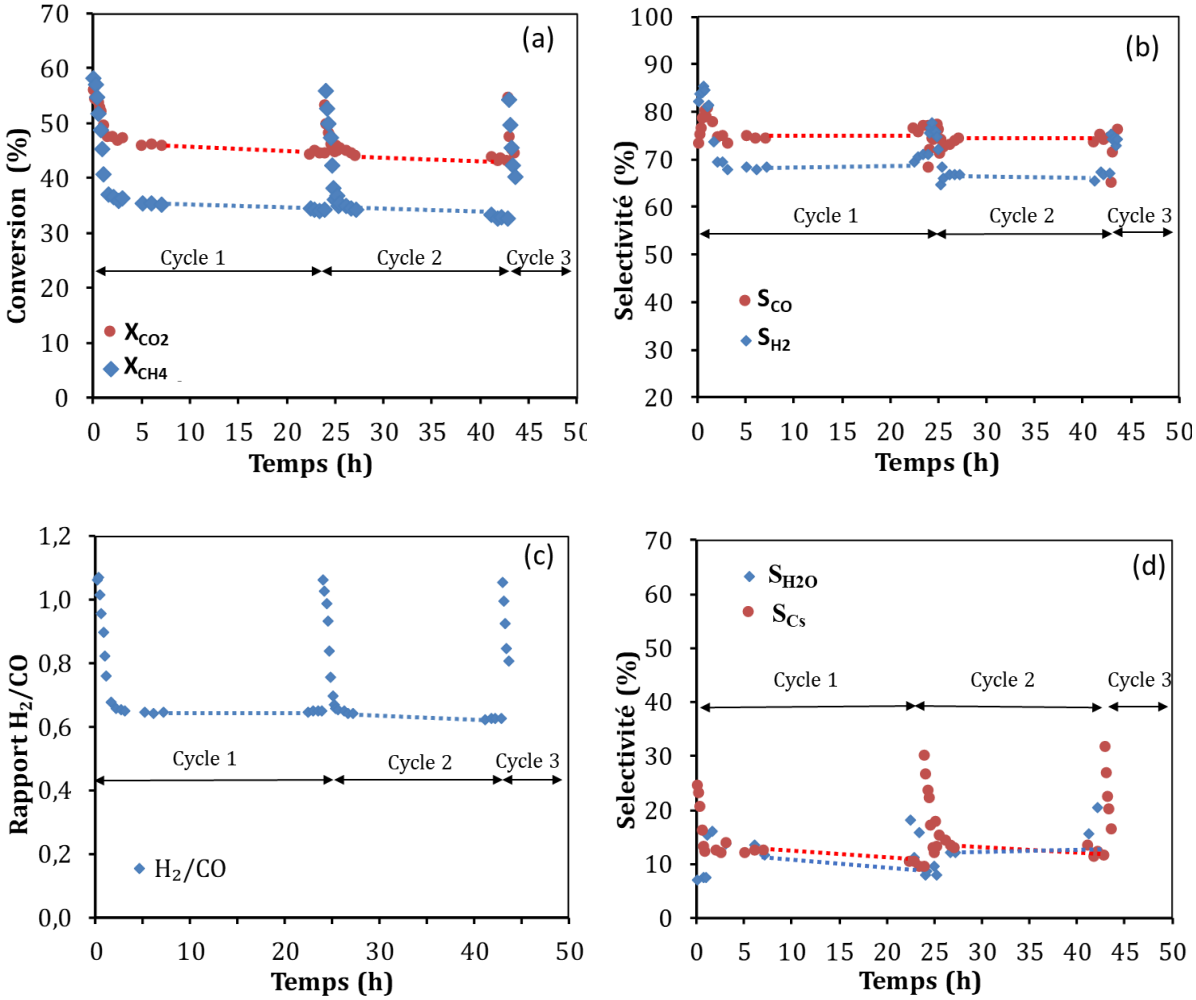


Figure 133 : Résultats du test de régénération catalytique en reformage à sec du méthane à 700 °C, rapport molaire de départ CH_4/CO_2 =1,0/1,1 ; WHSV = 17,2 L.g_{cat}^{-1}.h^{-1} : (a) Conversions de CH_4 et de CO_2 ; (b) : Sélectivité en CO et H_2 ; (c) : rapport molaire H_2/CO ; (d) : sélectivité en eau et carbone solide

Pour le premier cycle, les conversions de CH_4 et de CO_2 diminuent significativement de 58,1 à 36,5 % et de 56,1 à 47,5 % pendant les 2 premières heures de réaction, respectivement. La conversion initiale de CH_4 est plus importante que la conversion de CO_2. Cela peut être expliqué par le craquage du méthane en H_2. Cependant, la conversion de CH_4 diminue rapidement et devient inférieure à la conversion de CO_2. Cela est expliqué par l'effet de la réaction RWGS qui transforme CO_2 et H_2 en CO et H_2O. Cela est observé clairement sur l'évolution de H_2 (Figure 133 b). La sélectivité en H_2 augmente pendant quelques premières minutes en raison du craquage du méthane, puis elle baisse rapidement en raison de la réaction RWGS. Par conséquent, le rapport molaire H_2/CO diminue significativement de 1,06 à 0,65 pendant les 2 premières heures (Figure 133 (c)). Après 2h de réaction, l'activité du catalyseur est stable. Entre 2 et 24 h de réaction, les conversions de CH_4 et de CO_2 diminuent légèrement de 36,5 à 34% et de 47,5 à 44,5% respectivement. Les sélectivités de H_2 et de CO sont aussi stables autour de 68 et 75%

respectivement pendant le 1er cycle. Les sélectivités en carbone solide et en eau (Figure 133 d) sont également stables autour de 12 % pendant 24 h de réaction.

Le catalyseur usé du cycle 1 devrait contenir une quantité non négligeable de carbone solide. Ce carbone solide a été éliminé par la combustion sous $1\%O_2/N_2$. Puis le catalyseur a été réactivé par une réduction *in-situ* sous $10\%H_2/N_2$. Après la 1ère régénération catalytique, le catalyseur a pu récupérer une bonne partie de son activité catalytique initiale (conversion du méthane égale à 56% comparé à 58,1%). Cette légère diminution de la performance catalytique indique la présence de la désactivation catalytique irréversible par frittage thermique du catalyseur. Ce résultat a été observé dans l'étude de Rêgo de Vasconcelos et al. [187]. Comme observé pour le catalyseur frais pendant le 1er cycle, l'activité du catalyseur régénéré baisse rapidement avant de devenir stable pendant le 2ème cycle. Le comportement catalytique du catalyseur est similaire pendant les deux cycles 1 et 2. Une augmentation progressive de la pression a également été observé. Au bout de 48 h de réaction, le catalyseur a été régénéré une 2ème fois. Le même comportement catalytique a été observé. Par contre, la pression totale dans le réacteur augmente rapidement à 7 bar pendant les premières minutes du 3ème cycle. Il est possible que cette montée en pression soit liée à l'accumulation du carbone solide. La Figure 134 illustre la formation du carbone solide sur la surface du catalyseur récupéré en fin de ce test, ainsi que le frittage thermique des grains du support HAP. La réaction a été arrêtée en raison de la sécurité.

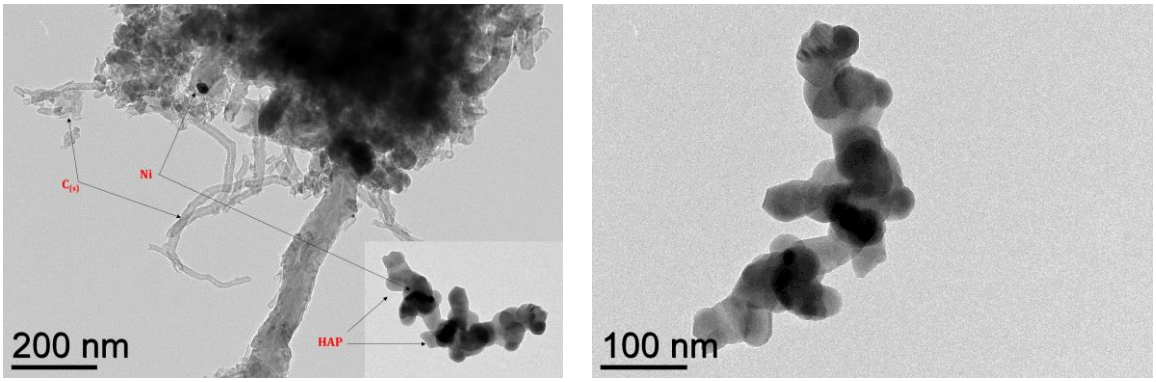


Figure 134 : Images MET du catalyseur usé après le test de régénération en RSB

6.4. Comparaison relative avec la bibliographie

Pour situer les catalyseurs développés dans cette étude par rapports aux résultats reportés dans la littérature pour les procédés RSB et Tri-RB, une comparaison relative a été réalisée. Seuls les résultats issus des travaux ayant été effectués dans les conditions opératoires les plus proches des conditions utilisées dans ce travail de thèse ont été sélectionnés pour la comparaison.

Pour le procédé RSB, les résultats montrés dans le Tableau 34 indiquent qu'il existe des écarts importants sur l'activité catalytique entre les catalyseurs. D'une manière relative, il est possible de classer les catalyseurs dans le Tableau 34 en 3 groupes en fonction de l'activité catalytique : le premier groupe contient les catalyseurs les plus efficaces qui ont le TOF moyen de CH_4 supérieur à 400 (h^{-1}) ; le 2ème groupe contient les catalyseurs efficaces correspondants au TOF moyen de CH_4 entre de 250 à 400 (h^{-1}) ; et le 3ème groupe contient les catalyseurs qui ont le TOF moyen de CH_4 inférieur à 250 (h^{-1}). Ces différences en activité catalytique entre les catalyseurs pourraient être liées à la nature du support, à l'interaction entre les sites actifs et les supports, à la capacité de résistance à la formation du coke, à la méthode de synthèse des catalyseurs et aux conditions de réaction. Le premier groupe inclus les catalyseurs NiCe/SBA_16 [188], $Ni/MgO_Al_2O_3$ [189]. L'activité élevée du catalyseur NiCe/SBA_16 est liée à une bonne interaction entre les sites actifs de Ni avec le support SBA-16 sous l'effet promoteur

de cérium. De plus, la taille des particules de Ni métallique est autour de 5,7 nm [188], qui est favorable pour lutter contre la formation du carbone solide sur la surface du catalyseur. Ceci explique la bonne activité et la bonne stabilité catalytique pendant 100 h de réaction. L'effet promoteur de Ce est également observé dans le cas du catalyseur NiCeAl [190]. Dans le cas du catalyseur Ni/MgO_Al_2O_3, l'ajout de MgO au support Al_2O_3 [189] entraine la formation de la phase $MgAl_2O_4$ qui est stable et qui favorise l'adsorption de CO_2 sous effet des sites basiques à la surface du catalyseur, contribuant à une activité catalytique plus élevée et à une meilleure stabilité de ce catalyseur. Le catalyseur Ni/HAP1,67 développé dans ce travail de thèse se trouve dans le 2ème groupe avec le TOF moyen de CH_4 allant jusqu'à 350 (h^{-1}). Toutefois, la taille des particules de Ni de ce catalyseur n'est pas assez petite pour résister à la formation du carbone solide, entrainant donc une désactivation catalytique. Il montre toutefois de bonnes sélectivités en syngas.

Pour le Tri-RB, notre catalyseur Ni/HAP1,67 se trouve à nouveau au milieu du tableau selon le TOF moyen. Le catalyseur Ni/ZrO_2 HT synthétisé par la méthode hydrothermale montre la meilleure activité catalytique qui est expliquée par une bonne dispersion du nickel [191]. Ce même type de catalyseur (Ni/ZrO_2) préparé par l'imprégnation à sec a aussi une bonne activité initiale mais il est rapidement désactivé pendant 25 h de réaction [191]. Cela suggère des perspectives pour l'optimisation de la performance du système catalytique Ni/HAP via la méthode de synthèse du catalyseur (voie hydrothermale par exemple) et le contrôle de la taille des particules de nickel.

Tableau 34. Comparaison relative de la performance catalytique des catalyseurs développés dans ce travail de thèse avec celle des catalyseurs reportés dans la littérature. TOF^{moyen}: « turnover frequency » moyen calculé sur la quantité totale du nickel dans le catalyseur (unité : $mol^{converti}_{réactif}.mol^{-1}_{Ni_{total}}.h^{-1}$ ou h^{-1}) ; S : sélectivité (définition dans le chapitre 3)

RSB														
Catalyseur	%Ni (massique)	T réaction (°C)	P totale (bar)	$Q_{CH4/entrée}$ (mL/min)	$Q_{CO2/entrée}$ (mL/min)	$Q_{H2O/entrée}$ (mL/min)	$Q_{O2/entrée}$ (mL/min)	$TOF^{moyen}_{CH_4}$ (h^{-1}) (initial-fin) pendant (x) h	$TOF^{moyen}_{CO_2}$ (h^{-1}) (initial-fin) pendant (x) h	S_{H2}, %	S_{CO}, %	S_{H2O}, %	S_{Cs}, %	Référence
Ni/HAP1,67	3,96	700	1,7	54	54	0	0	350-250 (50)	413-323 (50)	80	82	7	10	Notre étude
Ni/HAP1,67	3,96	700	1,7	18	18	0	0	275-218 (50)	290-255 (50)	95	88	5	5	Notre étude
Ni/Ca-HA	5,7	700	1,6	18	18	0	0	121 (7)	121 (7)	80	95	10	7	[192]
Ni/La_2O_3	4,4	800	1	15	15	0	0	236 (12)	279 (12)	-	-	-	-	[193]
Ni-Mo_2C/La_2O_3	4,4	800	1	15	15	0	0	138-138 (20)	197-197 (20)	-	-	-	-	[193]
NiCe/SBA-16	5	700	1	5	5	0	0	506-506 (100)	557-557 (100)	90	-	-	-	[188]
Ni/MgO-Al_2O_3	10	750	1	49	49	0	0	552-552 (10)	638-638 (10)	-	-	-	-	[189]
Ni/MgO-Al_2O_3	10	650	1	49	49	0	0	368-368 (10)	453-453(10)	-	-	-	-	[189]
NiCeAl	7	700	1	30	30	0	0	477-465 (80)	-	-	84	-	-	[190]
Ni/CZ/SBA_15	10	600	1	10	10	0	0	21 (28)	36 (28)	-	-	-	-	[194]
Ni/CeO_2	10	760	1	25	25	0	0	99-78 (105)	108-96(105)	-	-	-	-	[195]
Ni/CeO_2-3Ag	10	760	1	25	25	0	0	30-25 (105)	54-53(105)	-	-	-	-	[195]
2Ni1Co/ZSM5	7	700	1	20	20	0	0	268-192 (12)	293-252 (12)	63	64	-	-	[196]
Tri-RB														
Ni/HAP1,67	3,96	700	1,5	45	30	0,03	4,5	308-283 (50)	65-24 (50)	-	-	-	-	Notre étude

Ni/HAP1,67	3,96	800	1,5	45	30	0,03	4,5	411-388 (50)	115-99 (50)	-	-	-	-	Notre étude
Ni/ZrO_2 HT	4,8	800	1	15,4	3,1	0,005	3,1	734-734 (100)	146-146 (100)	-	-	-	-	[191]
Ni/ZrO_2 Ipm	4,8	800	1	15,4	3,1	0,005	3,1	711-139 (25)	142-29 (25)	-	-	-	-	[191]
Ni/β-SiC	3,9	800	1	3,59	4,12	1,39	2,11	429-398 (4)	61-12(4)	-	-	-	-	[197]
Ni@SiO_2	11	750	1	25	12,5	0,01	2,5	118-118 (4)	38-38 (4)					[198]
Ni-La/CeO_2 (10%La)	5	800	1	123,8	56,9	0,042	12,4	687,6	285,0	100	100	-	-	[53]
HAP : hydroxyapatite ; HT : hydrothermal ; Ipm : méthode d'imprégnation à sec														

6.5. Conclusions

Ce chapitre est consacré à l'étude sur la stabilité et la régénération du catalyseur dans le reformage du méthane. Pour l'étude sur la stabilité catalytique, des tests de longue durée (150-300 h) ont été réalisés en reformage à sec et en tri-reformage du biogaz. Le catalyseur 5Ni/HAP1,67, sélectionné pour cette étude, a montré une stabilité moyenne en RSB. Après 150 h de réaction, les conversions en méthane et en dioxyde de carbone n'ont pas encore atteint la stabilité. Par contre, ce même catalyseur a montré une bonne stabilité en Tri-RB. Cela est expliqué par une bonne résistance à la formation du carbone solide sous les conditions du Tri-RB. Toutefois, le frittage thermique du support HAP a eu lieu à 800 °C conduisant à une augmentation importante de la perte de charge dans le réacteur. Un prétraitement thermique du support est donc recommandé pour éviter ce frittage thermique.

L'étude de régénération catalytique a été effectuée en RSB dans lequel le carbone solide est formé. La combustion sous oxygène dilué dans l'azote est efficace pour éliminer le carbone solide. Toutefois, sous les contraintes thermodynamiques du procédé RSB, le carbone solide est rapidement formé en l'espace de moins d'une heure et cause une désactivation catalytique rapide du catalyseur. L'accumulation du carbone solide est le frittage thermique du support HAP, conduisant à une augmentation rapide de la perte de charge dans le réacteur, constitue encore un véritable défi en RSB.

La comparaison de nos catalyseurs avec ceux indiqués dans la littérature montre que les catalyseurs Ni/HAP se trouvent parmi les catalyseurs efficaces en reformage du méthane. Des possibilités d'optimisation existent pour rendre ces catalyseurs encore plus efficaces, en réduisant la taille des particules à base de nickel.

- Page laissée blanche intentionnellement -

Conclusions générales

Ce travail de thèse fait partie du projet VABHYOGAZ3 (2016-2020). Ce projet est financé par l'ADEME et a pour objectif global de déployer des premières unités industrielles de production et de distribution d'hydrogène liquide pour la mobilité dans le département du Tarn. L'objectif de ce travail de thèse est d'élaborer, de caractériser et de mettre en œuvre un catalyseur à base d'hydroxyapatite pour le reformage du biogaz en vue de la production d'hydrogène vert. Les conclusions principales de la thèse sont les suivantes :

- **La production d'hydrogène vert via le reformage catalytique du biogaz est une voie prometteuse mais nécessite une amélioration pour optimiser la consommation énergétique ; cela peut être réalisé en développant de nouveaux catalyseurs performants.**

L'étude bibliographique montre que la valorisation du biogaz en produits à valeur ajoutée tels que l'hydrogène apparaît comme une des voies intéressantes. L'hydrogène est encore principalement produit par le reformage à la vapeur d'eau (vaporeformage) des hydrocarbures comme le gaz naturel et le charbon. Il est possible d'adapter le procédé de vaporeformage du gaz naturel pour le reformage du biogaz comme démontré lors du projet VABHYOHAZ2 conduisant à une unité de production de 10 kg d'hydrogène liquide par jour. Cependant, c'est un procédé énergivore. Le reformage à sec et le tri-reformage sont identifiés comme les solutions alternatives au vaporeformage. Le premier consiste à reformer le méthane par le dioxyde de carbone, alors que le deuxième utilise simultanément la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone et l'oxygène pour reformer le méthane. Ces deux voies sont encore étudiées à l'échelle laboratoire, en particulier en ce qui concerne le développement d'un catalyseur performant qui est actif, sélectif et stable sous les conditions sévères du reformage. L'hydroxyapatite est identifiée comme un nouveau support non conventionnel en catalyse hétérogène et qui est prometteur pour concevoir ce type de catalyseur.

- **Le reformage du méthane est favorisé à haute température et à faible pression ; la formation des sous-produits non désirés (carbone solide et eau) et la valeur du rapport molaire H_2/CO dépendent fortement des conditions opératoires.**

L'étude thermodynamique montre qu'en général, le procédé de reformage du biogaz est un procédé endothermique et qu'il est favorisé à haute température (plus de 750 °C) et à faible pression (autour de la pression atmosphérique). Pour le reformage à sec du biogaz (RSB), un rapport stœchiométrique de CH_4/CO_2 ou un excès de CO_2 et une température élevée (950 °C) sont nécessaire pour limiter la formation des sous-produits comme le carbone solide et l'eau. L'ajout de vapeur d'eau au mélange de CH_4 et CO_2 conduit au procédé de bi-reformage, ce qui peut limiter la formation de carbone solide et permet d'augmenter le rapport molaire H_2/CO du syngas obtenu. Particulièrement, le tri-reformage, qui utilise simultanément les trois agents oxydants, CO_2, H_2O et O_2, permet d'améliorer davantage la performance du procédé. La conversion de CH_4 peut atteindre des valeurs élevées aux températures modérées (plus de 90% à 700 °C avec les rapports molaires de H_2O/CH_4 de 0,5, et de O_2/CH_4 de 0,1), tout en limitant la formation du carbone solide. Le rapport molaire H_2/CO peut atteindre des valeurs élevées (autour de 1,8) qui est favorable pour la production d'hydrogène.

- **Les conditions opératoires choisies par les partenaires industriels du projet VABHYOGAZ3 pour l'unité de production de démonstration peuvent être encore optimisées.**

L'analyse du pincement (Pinch analysis) permet de comparer les bilans de matière et énergétique des procédés globaux de production d'hydrogène. Cinq différents scénarii de reformage à sec et de tri-reformage avec ou sans recyclage du gaz de purge (fraction issue de l'unité de séparation par PSA) ont été étudiés. Le choix de ces scénarii se base sur les résultats de l'étude thermodynamique et sur les retours des partenaires industriels lors de la phase 2 du programme VABHYOGAZ. Parmi les cas étudiés, le tri-reformage avec le recyclage de 30% du gaz de purge (Tri-RB0,3C) a été trouvé plus compétitif par rapport au procédé industriel (BRB) utilisé par notre partenaire industriel pour l'unité de production de 10 kg d'hydrogène/jour.

- **Les particules de supports à base d'hydroxyapatite de taille contrôlée avec ou sans substitution au Mg (Mg_HAP et HAP, respectivement) ont pu être synthétisées ; le dépôt de nickel comme phase active sur ces supports par imprégnation à sec permet d'obtenir des nanoparticules de nickel dans une large gamme de 14 à 120 nm.**

Les supports HAP et Mg_HAP ont été synthétisés par la co-précipitation à partir de nitrate de calcium ($Ca(NO_3)_2{\cdot}4H_2O$) et de phosphate d'ammonium monobasique ($NH_4H_2PO_4$). Différents supports ayant des rapports molaires de Ca/P et (Ca+Mg)/P ont été obtenus. La variation de ces rapports molaires permet d'accéder aux propriétés acido-basiques variées. Tous les supports HAP ainsi que 0,1Mg_HAP gardent la structure apatitique. Par contre, pour 0,3Mg_HAP et 0,5Mg_HAP, la phase whitlockite domine.

Le dépôt de nickel sur les supports HAP et Mg_HAP par imprégnation à sec conduit à la formation des particules à base de nickel de taille de l'ordre de 14-120 nm. Il est recommandé d'optimiser la taille des particules de nickel qui est favorable pour le reformage du méthane. Ces nanoparticules sont réparties de façon relativement homogène sur la surface des supports. L'analyse TPR montre que l'interaction métal-support est plutôt moyenne sur les supports de structure apatitique (HAP et 0,1Mg_HAP) ; cette interaction est plutôt forte sur les supports du type whitlockite (0,3Mg_HAP et 0,5Mg_HAP).

- **Le reformage à sec du méthane est fortement influencé par les conditions opératoires et la nature des catalyseurs au nickel supporté sur les supports HAP ou Mg_HAP.**

Les catalyseurs à base de nickel supporté sur les supports HAP et Mg_HAP ont été testés dans le reformage à sec du méthane à 700-800 °C et 1-15 bars. Les résultats expérimentaux confirment les résultats de l'étude thermodynamique : le reformage à sec du méthane est favorisé par la haute température et la basse pression.

L'augmentation du rapport molaire Ca/P permet d'obtenir des conversions plus élevées du méthane. Au contraire, cette augmentation n'est pas favorable pour la stabilité du catalyseur. Il est donc recommandé de travailler avec des supports HAP stœchiométriques ou légèrement déficitaires en calcium. La substitution partielle de Ca par Mg n'a pas conduit à une amélioration nette des performances catalytiques. Toutefois, dans certains cas, cette substitution permet une amélioration de la stabilité catalytique. Le catalyseur 5Ni/HAP1,67 a été identifié comme un des meilleurs catalyseurs développés.

Les résultats expérimentaux confirment aussi la formation inévitable du carbone solide dans le reformage à sec du méthane à 700 °C (pour un mélange équimolaire de CH_4 et CO_2). Ce carbone solide peut être éliminé par combustion avec de l'oxygène mais sous les conditions du reformage à sec, le carbone solide réapparaît rapidement. La formation du carbone solide combinée avec l'augmentation de la taille des particules à base de nickel conduit à une désactivation en continu du catalyseur pendant 150 h de test.

- **L'étude comparative sous les mêmes conditions opératoires montre que les catalyseurs préparés sur les supports HAP synthétiques sont plus actifs que ceux préparés sur les supports HAP commerciaux. Le tri-reformage du méthane dépend aussi des conditions opératoires et de la nature des catalyseurs au nickel supportés sur les supports HAP ou Mg_HAP.**

Le procédé Tri-RB a été étudié en utilisant le catalyseur 5Ni/HAP1,67. L'ajout de l'oxygène et de la vapeur d'eau au mélange de méthane et de dioxyde de carbone permet d'augmenter la conversion du méthane et la production du syngas. Au contraire, la conversion du dioxyde de carbone baisse car l'oxygène et la vapeur d'eau participent aussi au reformage.

A 700 °C et pour les différents mélanges de départ étudiés, le carbone solide est encore formé en quantités non négligeables. L'augmentation de la température de réaction à 800 °C permet de limiter considérablement la formation du carbone solide. L'activité et la sélectivité du catalyseur 5Ni/HAP1,67 semblent stables pendant 300 h de test, ce qui n'est pas le cas du reformage à sec. Le rapport H_2/CO peut aussi être obtenu entre 1,5 à 2, qui est favorable pour la production d'hydrogène.

Perspectives

Les résultats de ce travail de thèse peuvent être complétés par les études supplémentaires suivantes :

- Optimisation de la taille des particules de nickel. L'imprégnation à sec est une méthode standard dans la préparation des catalyseurs métalliques supportés. Dans le cas des catalyseurs préparés dans le cadre de cette thèse, la taille des particules de nickel est encore assez grande (14-120 nm). D'autres méthodes de préparation telles que la synthèse hydrothermale [191] ou l'utilisation des réducteurs en solutions ($NaBH_4$) [199], cyclodextrine [200]) ou des surfactants pourraient permettre l'obtention de particules de nickel plus petites qui sont favorables pour le reformage du méthane.
- Le test de longue durée (300 h) en Tri-RB a indiqué une augmentation en continu de la perte de charge lié probablement à un frittage thermique du support HAP. Un prétraitement thermique est donc nécessaire pour éviter ce problème, tout en conservant les propriétés physico-chimiques nécessaires pour un support catalytique.
- Une stabilité catalytique a été démontré sur le catalyseur à partir de nickel sur HAP déficient en calcium en RSB. Une étude de la performance catalytique de ce catalyseur en Tri-RB est donc nécessaire de mise en œuvre.
- La thermique du procédé pourrait aussi faire l'objet d'une attention particulière. En effet, le suivi du profil de température au sein du réacteur, compte-tenu de la forte endothermicité du reformage du méthane serait un élément important dans la compréhension des processus mis en œuvre.

Publications

Publications dans les journaux internationaux à comité de lecture :

1. **Thanh Son Phan**, Abdoul Razac Sane, Bruna Rêgo de Vasconcelos, Ange Nzihou, Patrick Sharrock, Didier Grouset, Doan Pham Minh, " Hydroxyapatite supported bimetallic cobalt and nickel catalysts for syngas production from dry reforming of methane" Applied catalysis B : Environmental 224 (2018) 310-321. 10.1016/j.apcatb.2017.10.063. HAL Id-01630309
2. Bruna Rego de Vasconcelos, Doan Pham Minh, Nathalie Lyczko, **Thanh Son Phan**, Patrick Sharrock, Ange Nzihou, "Upgrading greenhouse gases (methane and carbon dioxide) into syngas using nickel-based catalysts" Fuel, 226, (2018) 195-203. 10.1016/j.fuel.2018.04.017. HAL Id -01781513
3. Doan Pham Minh, **Thanh Son Phan**, Didier Grouset, and Ange Nzihou, "Thermodynamic Equilibrium Study of Methane Reforming with Carbon Dioxide, Water and Oxygen", Journal of Clean Energy Technologies, Vol. 6, No. 4, July 2018. 10.18178/JOCET.2018.6.4.480. HAL Id-01876167

Chapitres de livre :

1. Doan Pham Minh, Tan Ji Siang, Dai-Viet N. Vo, **Thanh Son Phan**, Cyrille Ridart, Ange Nzihou and Didier Grouset, "Chapter 4 - Hydrogen Production From Biogas Reforming: An Overview of Steam Reforming, Dry Reforming, Dual Reforming, and Tri-Reforming of Methane", Hydrogen Supply Chains, Design, Deployment and Operation. 2018, 111-166. Academic Press. 10.1016/B978-0-12-811197-0.00004-X. HAL Id-01876512
2. Ange Nzihou, Nathalie Lyczko, Doan Pham Minh, Abdoul Razac Sane, Bruna Rego de Vasconselos, Rajesh Munirathinam, **Thanh Son Phan**, Patrick Sharrock, L'ingénierie des phosphates pour l'énergie et l'environnement, dans chapitre 7. Gestion durable des ressources naturelles. Inventer l'avenir-l'ingénierie se met au vert. CNRS Editions. ISBN : 978-2-271-12638-2 (2019). pp. 193-197.

Participation aux conférences et congrès

1. Congrès international : Le 4ème congrès international sur la catalyse pour les bioraffineries (**CATBior 2017**), Lyon, France, présentation par affiche.
2. Congrès international : Le 7ème congrès international sur l'ingénierie pour la valorisation des déchets et de la biomasse (**WasteEng 2018**), Prague, Czech, présentation orale.

Références bibliographiques

[1] « BP Statistical Review of World Energy 2019 », 68th edition, 2019. [En ligne]. Disponible sur: https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf.

[2] D. Pham Minh *et al.*, « Hydrogen Production From Biogas Reforming: An Overview of Steam Reforming, Dry Reforming, Dual Reforming, and Tri-Reforming of Methane », in *Hydrogen Supply Chains*, Academic Press, 2018, p. 111-166.

[3] S. Jain *et al.*, « Global Potential of Biogas ». World Biogas Association, juin 2019, [En ligne]. Disponible sur: https://www.worldbiogasassociation.org/wp-content/uploads/2019/07/WBA-globalreport-56ppa4_digital.pdf.

[4] H. Wasajja, R. E. F. Lindeboom, J. B. van Lier, et P. V. Aravind, « Techno-economic review of biogas cleaning technologies for small scale off-grid solid oxide fuel cell applications », *Fuel Process. Technol.*, vol. 197, p. 106215, janv. 2020, doi: 10.1016/j.fuproc.2019.106215.

[5] M. Tabatabaei et H. Ghanavati, Éd., *Biogas: Fundamentals, Process, and Operation*, vol. 6. Cham: Springer International Publishing, 2018.

[6] I. Ullah Khan *et al.*, « Biogas as a renewable energy fuel – A review of biogas upgrading, utilisation and storage », *Energy Convers. Manag.*, vol. 150, p. 277-294, oct. 2017, doi: 10.1016/j.enconman.2017.08.035.

[7] S. Rasi, A. Veijanen, et J. Rintala, « Trace compounds of biogas from different biogas production plants », *Energy*, vol. 32, nº 8, p. 1375-1380, août 2007, doi: 10.1016/j.energy.2006.10.018.

[8] T. Persson, D. Baxter, International Energy Agency, et D. and D. on B. Programme of Research, *IEA Bioenergy Task 37: country reports summary 2014*. IEA bioenergy, 2015.

[9] O. W. Awe, Y. Zhao, A. Nzihou, D. P. Minh, et N. Lyczko, « A Review of Biogas Utilisation, Purification and Upgrading Technologies », *Waste Biomass Valorization*, vol. 8, nº 2, p. 267-283, mars 2017, doi: 10.1007/s12649-016-9826-4.

[10] Rena, P. Gautam, et S. Kumar, « Landfill Gas as an Energy Source », in *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering*, Elsevier, 2019, p. 93-117.

[11] K. Alanne et S. Cao, « Zero-energy hydrogen economy (ZEH 2 E) for buildings and communities including personal mobility », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 71, p. 697-711, mai 2017, doi: 10.1016/j.rser.2016.12.098.

[12] S. Adhikari, H. Nam, et J. P. Chakraborty, « Conversion of Solid Wastes to Fuels and Chemicals Through Pyrolysis », in *Waste Biorefinery*, Elsevier, 2018, p. 239-263.

[13] J. Carvill, « Thermodynamics and heat transfer », in *Mechanical Engineer's Data Handbook*, Elsevier, 1993, p. 102-145.

[14] B. Fatih, « The Future of Hydrogen », Report prepared by the IEA for the G20, Japan, juin 2019.

[15] C. Murkin et J. Brightling, « Eighty Years of Steam Reforming », *Johns. Matthey Technol. Rev.*, vol. 60, nº 4, p. 263-269, oct. 2016, doi: 10.1595/205651316X692923.

[16] P. Forzatti, « Catalyst deactivation », *Catal. Today*, vol. 52, nº 2-3, p. 165-181, sept. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(99)00074-7.

[17] M. V. Twigg, Éd., *Catalyst handbook*, 2. ed. London: Wolfe, 1989.

[18] B. Bhaduri et N. Verma, « Removal of CO by Water–Gas Shift Reaction over Bimetal CeO2 and Ni Nanoparticles Dispersed in Carbon Micro-nanofibers », *Catal. Lett.*, vol. 145, nº 6, p. 1262-1271, juin 2015, doi: 10.1007/s10562-015-1528-1.

[19] S. Sircar et T. C. Golden, « Purification of Hydrogen by Pressure Swing Adsorption », *Sep. Sci. Technol.*, vol. 35, nº 5, p. 667-687, janv. 2000, doi: 10.1081/SS-100100183.

[20] K. Hou et R. Hughes, « The kinetics of methane steam reforming over a Ni/⎵-Al2O catalyst », *Chem. Eng. J.*, p. 18, 2001.

[21] J. Xu et G. F. Froment, « Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics », *AIChE J.*, vol. 35, nº 1, p. 88-96, janv. 1989, doi: 10.1002/aic.690350109.

[22] V. N. Nguyen, R. Deja, R. Peters, et L. Blum, « Methane/steam global reforming kinetics over the Ni/YSZ of planar pre-reformers for SOFC systems », *Chem. Eng. J.*, vol. 292, p. 113-122, mai 2016, doi: 10.1016/j.cej.2016.01.087.

[23] M. A. Soria, C. Mateos-Pedrero, P. Marín, S. Ordóñez, A. Guerrero-Ruiz, et I. Rodríguez-Ramos, « Kinetic analysis of the Ru/SiO2-catalyzed low temperature methane steam reforming », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 413-414, p. 366-374, janv. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2011.11.030.

[24] M. I. Temkin, « The Kinetics of Some Industrial Heterogeneous Catalytic Reactions », in *Advances in Catalysis*, vol. 28, Elsevier, 1979, p. 173-291.

[25] D. Liu, X.-Y. Quek, H. H. A. Wah, G. Zeng, Y. Li, et Y. Yang, « Carbon dioxide reforming of methane over nickel-grafted SBA-15 and MCM-41 catalysts », *Catal. Today*, vol. 148, nº 3-4, p. 243-250, nov. 2009, doi: 10.1016/j.cattod.2009.08.014.

[26] D. Pakhare et J. Spivey, « A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts », *Chem Soc Rev*, vol. 43, nº 22, p. 7813-7837, févr. 2014, doi: 10.1039/C3CS60395D.

[27] J. R. Rostrup-Nielsen, « Industrial relevance of coking », *Catal. Today*, vol. 37, nº 3, p. 225-232, août 1997, doi: 10.1016/S0920-5861(97)00016-3.

[28] M. K. Nikoo et N. A. S. Amin, « Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane in view of solid carbon formation », *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, nº 3, p. 678-691, mars 2011, doi: 10.1016/j.fuproc.2010.11.027.

[29] L. A. Schulz *et al.*, « On the coke deposition in dry reforming of methane at elevated pressures », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 504, p. 599-607, sept. 2015, doi: 10.1016/j.apcata.2015.03.002.

[30] Ş. Özkara-Aydınoğlu et A. Erhan Aksoylu, « A comparative study on the kinetics of carbon dioxide reforming of methane over Pt–Ni/Al2O3 catalyst: Effect of Pt/Ni Ratio », *Chem. Eng. J.*, vol. 215-216, p. 542-549, janv. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2012.11.034.

[31] Y. Kathiraser, U. Oemar, E. T. Saw, Z. Li, et S. Kawi, « Kinetic and mechanistic aspects for CO 2 reforming of methane over Ni based catalysts », *Chem. Eng. J.*, vol. 278, p. 62-78, oct. 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.11.143.

[32] B. Abdullah, N. A. Abd Ghani, et D.-V. N. Vo, « Recent advances in dry reforming of methane over Ni-based catalysts », *J. Clean. Prod.*, vol. 162, p. 170-185, sept. 2017, doi: 10.1016/j.jclepro.2017.05.176.

[33] B. V. Ayodele, M. R. Khan, et C. K. Cheng, « Greenhouse gases abatement by catalytic dry reforming of methane to syngas over samarium oxide-supported cobalt catalyst », *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 14, nº 12, p. 2769-2782, déc. 2017, doi: 10.1007/s13762-017-1359-2.

[34] Z. Zhang et X. E. Verykios, « Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over Ni/La2O3 catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 138, nº 1, p. 109-133, avr. 1996, doi: 10.1016/0926-860X(95)00238-3.

[35] V. A. Tsipouriari et X. E. Verykios, « Carbon and Oxygen Reaction Pathways of CO2 Reforming of Methane over Ni/La2O3 and Ni/Al2O3 Catalysts Studied by Isotopic Tracing Techniques », *J. Catal.*, vol. 187, nº 1, p. 85-94, oct. 1999, doi: 10.1006/jcat.1999.2565.

[36] V. A. Tsipouriari et X. E. Verykios, « Kinetic study of the catalytic reforming of methane with carbon dioxide to synthesis gas over Ni/La2O3 catalyst », *Catal. Today*, vol. 64, nº 1-2, p. 83-90, janv. 2001, doi: 10.1016/S0920-5861(00)00511-3.

[37] X. Verykios, « Catalytic dry reforming of natural gas for the production of chemicals and hydrogen », *Int. J. Hydrog. Energy*, janv. 2003, doi: 10.1016/S0360-3199(02)00215-X.

[38] C. Song et W. Pan, « Tri-reforming of methane: a novel concept for catalytic production of industrially useful synthesis gas with desired H2/CO ratios », *Catal. Today*, vol. 98, nº 4, p. 463-484, déc. 2004, doi: 10.1016/j.cattod.2004.09.054.

[39] X. Zhao *et al.*, « Conversion of landfill gas to liquid fuels through a TriFTS (tri-reforming and Fischer–Tropsch synthesis) process: a feasibility study », *Sustain. Energy Fuels*, vol. 3, nº 2, p. 539-549, 2019, doi: 10.1039/C8SE00344K.

[40] M. Halmann et A. Steinfeld, « Thermoneutral tri-reforming of flue gases from coal- and gas-fired power stations », *Catal. Today*, vol. 115, nº 1-4, p. 170-178, juin 2006, doi: 10.1016/j.cattod.2006.02.064.

[41] L. Pino, A. Vita, F. Cipitì, M. Laganà, et V. Recupero, « Hydrogen production by methane tri-reforming process over Ni–ceria catalysts: Effect of La-doping », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 104, nº 1-2, p. 64-73, avr. 2011, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.02.027.

[42] G. Jones *et al.*, « First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts », *J. Catal.*, vol. 259, nº 1, p. 147-160, oct. 2008, doi: 10.1016/j.jcat.2008.08.003.

[43] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, et T. Yashima, « Production of synthesis gas via methane reforming with CO22 on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 31, nº 5, p. 555-561, avr. 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.06.010.

[44] J. R. Rostrupnielsen et J. H. B. Hansen, « CO2-Reforming of Methane over Transition Metals », *J. Catal.*, vol. 144, nº 1, p. 38-49, nov. 1993, doi: 10.1006/jcat.1993.1312.

[45] Z. Boukha, M. Gil-Calvo, B. de Rivas, J. R. González-Velasco, J. I. Gutiérrez-Ortiz, et R. López-Fonseca, « Behaviour of Rh supported on hydroxyapatite catalysts in partial oxidation and steam reforming of methane: On the role of the speciation of the Rh particles », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 556, p. 191-203, avr. 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.03.002.

[46] G. Valderrama *et al.*, « Dry reforming of methane over Ni perovskite type oxides », *Catal. Today*, vol. 107, p. 785-791, oct. 2005, doi: 10.1016/j.cattod.2005.07.010.

[47] K. Asami *et al.*, « CO2 reforming of CH4 over ceria-supported metal catalysts », *Catal. Today*, vol. 84, nº 1, p. 27-31, août 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00297-9.

[48] P. Ferreira-Aparicio, A. Guerrero-Ruiz, et I. Rodríguez-Ramos, « Comparative study at low and medium reaction temperatures of syngas production by methane reforming with carbon dioxide over silica and alumina supported catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 170, nº 1, p. 177-187, mai 1998, doi: 10.1016/S0926-860X(98)00048-9.

[49] H. Jiang, H. Li, H. Xu, et Y. Zhang, « Preparation of Ni/MgxTi1−xO catalysts and investigation on their stability in tri-reforming of methane », *Fuel Process. Technol.*, vol. 88, nº 10, p. 988-995, oct. 2007, doi: Garcı´a.

[50] K. Tomishige, « Syngas production from methane reforming with CO2/H2O and O2 over NiO–MgO solid solution catalyst in fluidized bed reactors », *Catal. Today*, vol. 89, nº 4, p. 405-418, juin 2004, doi: 10.1016/j.cattod.2004.01.003.

[51] D. M. Walker, S. L. Pettit, J. T. Wolan, et J. N. Kuhn, « Synthesis gas production to desired hydrogen to carbon monoxide ratios by tri-reforming of methane using Ni–MgO–(Ce,Zr)O2 catalysts », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 445-446, p. 61-68, nov. 2012, doi: 10.1016/j.apcata.2012.08.015.

[52] U. Izquierdo, V. L. Barrio, J. Requies, J. F. Cambra, M. B. Güemez, et P. L. Arias, « Tri-reforming: A new biogas process for synthesis gas and hydrogen production », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, nº 18, p. 7623-7631, juin 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.09.107.

[53] L. Pino, A. Vita, M. Laganà, et V. Recupero, « Hydrogen from biogas: Catalytic tri-reforming process with Ni/LaCeO mixed oxides », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 148-149, p. 91-105, avr. 2014, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.10.043.

[54] A. Vita, L. Pino, F. Cipitì, M. Laganà, et V. Recupero, « Biogas as renewable raw material for syngas production by tri-reforming process over NiCeO2 catalysts: Optimal operative condition and effect of nickel content », *Fuel Process. Technol.*, vol. 127, p. 47-58, nov. 2014, doi: 10.1016/j.fuproc.2014.06.014.

[55] J. M. García-Vargas, J. L. Valverde, J. Díez, P. Sánchez, et F. Dorado, « Preparation of Ni–Mg/β-SiC catalysts for the methane tri-reforming: Effect of the order of metal impregnation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 164, p. 316-323, mars 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.09.044.

[56] R. K. Singha *et al.*, « Energy efficient methane tri-reforming for synthesis gas production over highly coke resistant nanocrystalline Ni–ZrO2 catalyst », *Appl. Energy*, vol. 178, p. 110-125, sept. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.06.043.

[57] A. V. Paladino Lino, C. B. Rodella, E. M. Assaf, et J. M. Assaf, « Methane tri-reforming for synthesis gas production using Ni/CeZrO2/MgAl2O4 catalysts: Effect of Zr/Ce molar ratio », *Int. J. Hydrog. Energy*, p. S0360319920300598, janv. 2020, doi: 10.1016/j.ijhydene.2020.01.002.

[58] C. E. Kozonoe, R. de Paiva Floro Bonfim, R. M. Brito Alves, et M. Schmal, « The Fe-Co-Cu supported on MWCNT as catalyst for the tri-reforming of methane – Investigating the structure changes of the catalysts », *Fuel*, vol. 256, p. 115917, nov. 2019, doi: 10.1016/j.fuel.2019.115917.

[59] J. Wang, C. Xue, et P. Zhu, « Hydrothermal synthesis and structure characterization of flower-like self assembly of silicon-doped hydroxyapatite », *Mater. Lett.*, vol. 196, p. 400-402, juin 2017, doi: 10.1016/j.matlet.2017.03.062.

[60] M. Zarei, F. Meshkani, et M. Rezaei, « Preparation of mesoporous nanocrystalline Ni-MgAl2O4 catalysts by sol-gel combustion method and its applications in dry reforming reaction », *Adv. Powder Technol.*, vol. 27, nº 5, p. 1963-1970, sept. 2016, doi: 10.1016/j.apt.2016.06.028.

[61] M. Usman, W. M. A. Wan Daud, et H. F. Abbas, « Dry reforming of methane: Influence of process parameters—A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 45, p. 710-744, mai 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.02.026.

[62] M. M. Barroso-Quiroga et A. E. Castro-Luna, « Catalytic activity and effect of modifiers on Ni-based catalysts for the dry reforming of methane », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, nº 11, p. 6052-6056, juin 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.12.073.

[63] Y. Lou *et al.*, « Design of stable Ni/ZrO 2 catalysts for dry reforming of methane », *J. Catal.*, vol. 356, p. 147-156, déc. 2017, doi: 10.1016/j.jcat.2017.10.009.

[64] Y. H. Hu et E. Ruckenstein, « Binary MgO-based solid solution catalysts for methane conversion to syngas », *Catal. Rev.*, vol. 44, nº 3, p. 423-453, août 2002, doi: 10.1081/CR-120005742.

[65] H. Özdemir, M. A. Faruk Öksüzömer, et M. Ali Gürkaynak, « Preparation and characterization of Ni based catalysts for the catalytic partial oxidation of methane: Effect of support basicity on H2/CO ratio and carbon deposition », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, nº 22, p. 12147-12160, nov. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.091.

[66] X. Zhu, Y. Wei, H. Wang, et K. Li, « Ce–Fe oxygen carriers for chemical-looping steam methane reforming », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, nº 11, p. 4492-4501, avr. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.01.115.

[67] Y.-H. Wang, H.-M. Liu, et B.-Q. Xu, « Durable Ni/MgO catalysts for CO2 reforming of methane: Activity and metal–support interaction », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 299, nº 1-2, p. 44-52, févr. 2009, doi: 10.1016/j.molcata.2008.09.025.

[68] S. Sokolov, E. V. Kondratenko, M.-M. Pohl, A. Barkschat, et U. Rodemerck, « Stable low-temperature dry reforming of methane over mesoporous La2O3-ZrO2 supported Ni catalyst », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 113-114, p. 19-30, févr. 2012, doi: 10.1016/j.apcatb.2011.09.035.

[69] A. Kambolis, H. Matralis, A. Trovarelli, et Ch. Papadopoulou, « Ni/CeO2-ZrO2 catalysts for the dry reforming of methane », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 377, nº 1-2, p. 16-26, avr. 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2010.01.013.

[70] J. M. García-Vargas, J. L. Valverde, F. Dorado, et P. Sánchez, « Influence of the support on the catalytic behaviour of Ni catalysts for the dry reforming reaction and the tri-reforming process », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 395, p. 108-116, déc. 2014, doi: 10.1016/j.molcata.2014.08.019.

[71] T. S. Phan *et al.*, « Hydroxyapatite supported bimetallic cobalt and nickel catalysts for syngas production from dry reforming of methane », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 224, p. 310-321, mai 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2017.10.063.

[72] B. Rego de Vasconcelos, D. Pham Minh, P. Sharrock, et A. Nzihou, « Regeneration study of Ni/hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming », *Catal. Today*, vol. 310, p. 107-115, juill. 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.05.092.

[73] Z. Boukha, M. P. Yeste, M. Á. Cauqui, et J. R. González-Velasco, « Influence of Ca/P ratio on the catalytic performance of Ni/hydroxyapatite samples in dry reforming of methane », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 580, p. 34-45, juin 2019, doi: 10.1016/j.apcata.2019.04.034.

[74] A. F. Lucrédio, J. M. Assaf, et E. M. Assaf, « Methane conversion reactions on Ni catalysts promoted with Rh: Influence of support », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 400, nº 1-2, p. 156-165, juin 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.04.035.

[75] Q. Ma *et al.*, « Ordered mesoporous alumina-supported bimetallic Pd–Ni catalysts for methane dry reforming reaction », *Catal Sci Technol*, vol. 6, nº 17, p. 6542-6550, 2016, doi: 10.1039/C6CY00841K.

[76] M. García-Diéguez, E. Finocchio, M. Á. Larrubia, L. J. Alemany, et G. Busca, « Characterization of alumina-supported Pt, Ni and PtNi alloy catalysts for the dry reforming of methane », *J. Catal.*, vol. 274, nº 1, p. 11-20, août 2010, doi: 10.1016/j.jcat.2010.05.020.

[77] Z. L. Zhang et X. E. Verykios, « Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported Ni catalysts », *Catal. Today*, vol. 21, nº 2-3, p. 589-595, déc. 1994, doi: 10.1016/0920-5861(94)80183-5.

[78] Z. Alipour, M. Rezaei, et F. Meshkani, « Effect of Ni loadings on the activity and coke formation of MgO-modified Ni/Al2O3 nanocatalyst in dry reforming of methane », *J. Energy Chem.*, vol. 23, nº 5, p. 633-638, sept. 2014, doi: 10.1016/S2095-4956(14)60194-7.

[79] S. Sengupta et G. Deo, « Modifying alumina with CaO or MgO in supported Ni and Ni–Co catalysts and its effect on dry reforming of CH4 », *J. CO2 Util.*, vol. 10, p. 67-77, juin 2015, doi: 10.1016/j.jcou.2015.04.003.

[80] M. García-Diéguez, M. C. Herrera, I. S. Pieta, M. A. Larrubia, et L. J. Alemany, « NiBa catalysts for CO2-reforming of methane », *Catal. Commun.*, vol. 11, nº 14, p. 1133-1136, août 2010, doi: 10.1016/j.catcom.2010.06.008.

[81] A. E. Castro Luna et M. E. Iriarte, « Carbon dioxide reforming of methane over a metal modified Ni-Al2O3 catalyst », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 343, nº 1, p. 10-15, juill. 2008, doi: 10.1016/j.apcata.2007.11.041.

[82] D. Pakhare et J. Spivey, « A review of dry (CO_2) reforming of methane over noble metal catalysts », *Chem Soc Rev*, vol. 43, nº 22, p. 7813-7837, févr. 2014, doi: 10.1039/C3CS60395D.

[83] J. R. Rostrup-Nielsen, « Catalytic Steam Reforming », in *Advances in Comparative and Environmental Physiology*, vol. 7, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984, p. 1-117.

[84] C. H. Bartholomew, « Mechanisms of catalyst deactivation », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 212, nº 1–2, p. 17-60, avril 2001, doi: 10.1016/S0926-860X(00)00843-7.

[85] J. Blanchard, I. Achouri, et N. Abatzoglou, « H_2S poisoning of $NiAl_2O_4/Al_2O_3$-YSZ catalyst during methane dry reforming », *Can. J. Chem. Eng.*, vol. 94, nº 4, p. 650-654, avr. 2016, doi: 10.1002/cjce.22438.

[86] H. Arbag, S. Yasyerli, N. Yasyerli, et G. Dogu, « Activity and stability enhancement of Ni-MCM-41 catalysts by Rh incorporation for hydrogen from dry reforming of methane », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, nº 6, p. 2296-2304, mars 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.12.109.

[87] A. Shamsi et C. D. Johnson, « Effect of pressure on the carbon deposition route in CO2 reforming of 13CH4 », *Catal. Today*, vol. 84, nº 1-2, p. 17-25, août 2003, doi: 10.1016/S0920-5861(03)00296-7.

[88] C. H. Bartholomew, « Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation », *Catal. Rev.*, vol. 24, nº 1, p. 67-112, janv. 1982, doi: 10.1080/03602458208079650.

[89] P. G. Menon, « Coke on catalysts-harmful, harmless, invisible and beneficial types », *J. Mol. Catal.*, vol. 59, nº 2, p. 207-220, avr. 1990, doi: 10.1016/0304-5102(90)85053-K.

[90] J. R. Rostrup-Nielsen, « Coking on nickel catalysts for steam reforming of hydrocarbons », *J. Catal.*, vol. 33, nº 2, p. 184-201, mai 1974, doi: 10.1016/0021-9517(74)90263-2.

[91] S. Yasyerli, S. Filizgok, H. Arbag, N. Yasyerli, et G. Dogu, « Ru incorporated Ni–MCM-41 mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Effects of Mg addition, feed composition and temperature », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 36, nº 8, p. 4863-4874, avr. 2011, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.01.120.

[92] T. Horiuchi, K. Sakuma, T. Fukui, Y. Kubo, T. Osaki, et T. Mori, « Suppression of carbon deposition in the CO2-reforming of CH4 by adding basic metal oxides to a Ni/Al2O3 catalyst », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 144, nº 1, p. 111-120, sept. 1996, doi: 10.1016/0926-860X(96)00100-7.

[93] M. Markovic, B. O. Fowler, et M. S. Tung, « Preparation and Comprehensive Characterization of a Calcium Hydroxyapatite Reference Material », *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 109, nº 6, p. 553-568, déc. 2004, doi: 10.6028/jres.109.042.

[94] C. Rey, O. Marsan, C. Combes, C. Drouet, D. Grossin, et S. Sarda, « Characterization of Calcium Phosphates Using Vibrational Spectroscopies », in *Advances in Calcium Phosphate Biomaterials*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2014, p. 229-266.

[95] A. Denoyer, M. Ranguin, F. Boulet, et P.-J. Pisella, « Traitement chirurgical des expositions d'implants d'éviscération en hydroxyapatite par greffe d'aponévrose temporale », *J. Fr. Ophtalmol.*, vol. 28, nº 9, p. 976-980, nov. 2005, doi: 10.1016/S0181-5512(05)81124-6.

[96] A. Fihri, C. Len, R. S. Varma, et A. Solhy, « Hydroxyapatite: A review of syntheses, structure and applications in heterogeneous catalysis », *Coord. Chem. Rev.*, vol. 347, p. 48-76, sept. 2017, doi: 10.1016/j.ccr.2017.06.009.

[97] Y. Lu, W. Dong, J. Ding, W. Wang, et A. Wang, « Hydroxyapatite Nanomaterials: Synthesis, Properties, and Functional Applications », in *Nanomaterials from Clay Minerals*, Elsevier, 2019, p. 485-536.

[98] V. Uskoković, « The role of hydroxyl channel in defining selected physicochemical peculiarities exhibited by hydroxyapatite », *RSC Adv.*, vol. 5, nº 46, p. 36614-36633, 2015, doi: 10.1039/C4RA17180B.

[99] S. J. Joris et C. H. Amberg, « Nature of deficiency in nonstoichiometric hydroxyapatites. I. Catalytic activity of calcium and strontium hydroxyapatites », *J. Phys. Chem.*, vol. 75, nº 20, p. 3167-3171, sept. 1971, doi: 10.1021/j100689a024.

[100] H. Monma, S. Ueno, et T. Kanazawa, « Properties of hydroxyapatite prepared by the hydrolysis of tricalcium phosphate », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 31, nº 1, p. 15-24, mai 2007, doi: 10.1002/jctb.503310105.

[101] N. S. Resende, M. Nele, et V. M. M. Salim, « Effects of anion substitution on the acid properties of hydroxyapatite », *Thermochim. Acta*, vol. 451, nº 1-2, p. 16-21.

[102] M. Chkir, « Synthèse de gels phosphocalciques issus de déchets industriels carbonatés : Caractérisation physico-chimique, thermique et rhéologique », *Inst. Natl. Polytech. Toulouse*, 2011.

[103] R.Z. Legeros, M.H. Taheri, G.B. Quirolgico, et J.P. Legeros, « Formation and stability of apatites : effects of some cationic substituants », *Intern. Cong. Phosphorus Compounds, Boston*, p. p 89-103, 1980.

[104] « Formation and Stability of Synthetic Apatites: Effect of Some Elements », in *Calcium Phosphates in Oral Biology and Medicine*, vol. 15, S. Karger AG, 1991, p. 82-107.

[105] M. Kamitakahara, T. Nagamori, T. Yokoi, et K. Ioku, « Carbonate-containing hydroxyapatite synthesized by the hydrothermal treatment of different calcium carbonates in a phosphate-containing solution », *J. Asian Ceram. Soc.*, vol. 3, nº 3, p. 287-291, sept. 2015, doi: 10.1016/j.jascer.2015.05.002.

[106] I. R. Gibson, I. Rehman, S. M. Best, et W. Bonfield*, « Characterization of the transformation from calcium-deficient apatite to β-tricalcium phosphate », *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 11, nº 12, p. 799-804, déc. 2000, doi: 10.1023/A:1008905613182.

[107] Z. Boukha, J. L. Ayastuy, J. R. González-Velasco, et M. A. Gutiérrez-Ortiz, « CO elimination processes over promoter-free hydroxyapatite supported palladium catalysts », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 201, nº Supplement C, p. 189-201, févr. 2017, doi: 10.1016/j.apcatb.2016.08.039.

[108] C.-J. Liao, F.-H. Lin, K.-S. Chen, et J.-S. Sun, « Thermal decomposition and reconstitution of hydroxyapatite in air atmosphere », *Biomaterials*, vol. 20, nº 19, p. 1807-1813, oct. 1999, doi: 10.1016/S0142-9612(99)00076-9.

[109] B. Rego De Vasconcelos, « Phosphates-based catalysts for synthetic gas (syngas) production using CO2 and CH4 », *Univ. Fédérale Toulouse Midi-Pyrén.*, juill. 2016.

[110] W. F. Zambuzzi, C. V. Ferreira, J. M. Granjeiro, et H. Aoyama, « Biological behavior of pre-osteoblasts on natural hydroxyapatite: a study of signaling molecules from attachment to differentiation », *J. Biomed. Mater. Res. A*, vol. 97, nº 2, p. 193-200, mai 2011, doi: 10.1002/jbm.a.32933.

[111] M. Tagaya, T. Ikoma, N. Hanagata, T. Yoshioka, et J. Tanaka, « Competitive adsorption of fibronectin and albumin on hydroxyapatite nanocrystals », *Sci. Technol. Adv. Mater.*, vol. 12, nº 3, p. 034411, juin 2011, doi: 10.1088/1468-6996/12/3/034411.

[112] A. Nzihou et P. Sharrock, « Role of Phosphate in the Remediation and Reuse of Heavy Metal Polluted Wastes and Sites », *Waste Biomass Valorization*, vol. 1, nº 1, p. 163-174, mars 2010, doi: 10.1007/s12649-009-9006-x.

[113] M. Kemiha, D. Pham Minh, N. Lyczko, A. Nzihou, et P. Sharrock, « Highly Porous Calcium Hydroxyapatite-based Composites for Air Pollution Control », *Procedia Eng.*, vol. 83, p. 394-402, 2014, doi: 10.1016/j.proeng.2014.09.044.

[114] V. C. Ghantani, S. T. Lomate, M. K. Dongare, et S. B. Umbarkar, « Tsuchida », *Green Chem.*, vol. 15, nº 5, p. 1211, 2013, doi: 10.1039/c3gc40144h.

[115] T. Tsuchida, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, et W. Ueda, « Synthesis of Biogasoline from Ethanol over Hydroxyapatite Catalyst », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, nº 5, p. 1443-1452, mars 2008, doi: 10.1021/ie0711731.

[116] J. Xu, T. White, P. Li, C. He, et Y.-F. Han, « Hydroxyapatite Foam as a Catalyst for Formaldehyde Combustion at Room Temperature », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, nº 38, p. 13172-13173, sept. 2010, doi: 10.1021/ja1058923.

[117] Z. Opre, J.-D. Grunwaldt, T. Mallat, et A. Baiker, « Selective oxidation of alcohols with oxygen on Ru–Co-hydroxyapatite: A mechanistic study », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 242, nº 1, p. 224-232, déc. 2005, doi: 10.1016/j.molcata.2005.08.012.

[118] J. Jun, T. Lim, S. Nam, S. Hong, et K. Yoon, « Mechanism of partial oxidation of methane over a nickel-calcium hydroxyapatite catalyst », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 312, p. 27-34, sept. 2006, doi: 10.1016/j.apcata.2006.06.020.

[119] J. B. Moffat, « Phosphates as Catalysts », *Catal. Rev.*, vol. 18, nº 2, p. 199-258, janv. 1978, doi: 10.1080/03602457808081868.

[120] Z. Boukha, M. Kacimi, M. F. R. Pereira, J. L. Faria, J. L. Figueiredo, et M. Ziyad, « Methane dry reforming on Ni loaded hydroxyapatite and fluoroapatite », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 317, nº 2, p. 299-309, févr. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2006.10.029.

[121] W.-H. Chen, M.-R. Lin, J.-J. Lu, Y. Chao, et T.-S. Leu, « Thermodynamic analysis of hydrogen production from methane via autothermal reforming and partial oxidation followed by water gas shift reaction », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 35, nº 21, p. 11787-11797, nov. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.08.126.

[122] A. Rahbari, M. Ramdin, L. J. P. van den Broeke, et T. J. H. Vlugt, « Combined Steam Reforming of Methane and Formic Acid To Produce Syngas with an Adjustable H_2:CO Ratio », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 57, nº 31, p. 10663-10674, août 2018, doi: 10.1021/acs.iecr.8b02443.

[123] S. Jarungthammachote et A. Dutta, « Equilibrium modeling of gasification: Gibbs free energy minimization approach and its application to spouted bed and spout-fluid bed gasifiers », *Energy Convers. Manag.*, vol. 49, nº 6, p. 1345-1356, juin 2008, doi: 10.1016/j.enconman.2008.01.006.

[124] K. Faungnawakij, R. Kikuchi, et K. Eguchi, « Thermodynamic evaluation of methanol steam reforming for hydrogen production », *J. Power Sources*, vol. 161, nº 1, p. 87-94, oct. 2006, doi: 10.1016/j.jpowsour.2006.04.091.

[125] M. Jafarbegloo, A. Tarlani, A. W. Mesbah, et S. Sahebdelfar, « Thermodynamic analysis of carbon dioxide reforming of methane and its practical relevance », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, nº 6, p. 2445-2451, févr. 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.103.

[126] A. Posada et V. Manousiouthakis, « Heat and Power Integration of Methane Reforming Based Hydrogen Production † », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 44, nº 24, p. 9113-9119, nov. 2005, doi: 10.1021/ie049041k.

[127] J. DeVincentis, « Physical Property Methods and Models 11.1 », p. 436.

[128] Y. Li, Y. Wang, X. Zhang, et Z. Mi, « Thermodynamic analysis of autothermal steam and CO2 reforming of methane », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 33, nº 10, p. 2507-2514, mai 2008, doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.02.051.

[129] D. Pham Minh, D. Grouset, A. Nzihou, et T. S. Phan, « Thermodynamic Equilibrium Study of Methane Reforming with Carbon Dioxide, Water and Oxygen », *J. Clean Energy Technol.*, vol. 6, nº 4, p. 309-313, juill. 2018, doi: 10.18178/JOCET.2018.6.4.480.

[130] J. R. Rostrup-Nielsen, « Catalytic Steam Reforming », in *Catalysis*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1984, p. 1-117.

[131] J. R. Rostrup-Nielsen, « Syngas in perspective », *Catal. Today*, vol. 71, nº 3-4, p. 243-247, janv. 2002, doi: 10.1016/S0920-5861(01)00454-0.

[132] D. B. Pal, R. Chand, S. N. Upadhyay, et P. K. Mishra, « Performance of water gas shift reaction catalysts: A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 93, p. 549-565, oct. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.05.003.

[133] B. Li, G. He, X. Jiang, Y. Dai, et X. Ruan, « Pressure swing adsorption/membrane hybrid processes for hydrogen purification with a high recovery », *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 10, nº 2, p. 255-264, juin 2016, doi: 10.1007/s11705-016-1567-1.

[134] J. R. Rostrup-Nielsen, *Catalytic Steam Reforming*. Springer-Verlag, 1984.

[135] « Reference Document on Best Available Techniques for Energy Efficiency », European Commission, 2009. [En ligne]. Disponible sur: https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/sites/default/files/2019-11/ENE_Adopted_02-2009.pdf.

[136] I. C. Kemp, *Pinch analysis and process integration: a user guide on process integration for the efficient use of energy*, 2nd ed. Amsterdam ; Boston: Butterworth-Heinemann, 2007.

[137] A. Nemet, J. J. Klemeš, P. S. Varbanov, et V. Mantelli, « Heat Integration retrofit analysis—an oil refinery case study by Retrofit Tracing Grid Diagram », *Front. Chem. Sci. Eng.*, vol. 9, nº 2, p. 163-182, juin 2015, doi: 10.1007/s11705-015-1520-8.

[138] A. Zoughaib, « Méthode du pincement », *Tech. L'ingénieur*, vol. BE8049 v1, p. 16, 2015.

[139] L. March, « Introduction to Pinch Technology », p. 63, 1998.

[140] X. D. Peng, « Analysis of the Thermal Efficiency Limit of the Steam Methane Reforming Process », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, nº 50, p. 16385-16392, déc. 2012, doi: 10.1021/ie3002843.

[141] D. B. Pal, R. Chand, S. N. Upadhyay, et P. K. Mishra, « Performance of water gas shift reaction catalysts: A review », *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 93, p. 549-565, oct. 2018, doi: 10.1016/j.rser.2018.05.003.

[142] C. Verwilghen, S. Rio, A. Nzihou, D. Gauthier, G. Flamant, et P. J. Sharrock, « Preparation of high specific surface area hydroxyapatite for environmental applications », *J. Mater. Sci.*, vol. 42, nº 15, p. 6062-6066, juin 2007, doi: 10.1007/s10853-006-1160-y.

[143] D. Pham Minh *et al.*, « Hydroxyapatite starting from calcium carbonate and orthophosphoric acid: synthesis, characterization, and applications », *J. Mater. Sci.*, vol. 49, nº 12, p. 4261-4269, juin 2014, doi: 10.1007/s10853-014-8121-7.

[144] L. Zhang, Q. Zhang, Y. Liu, et Y. Zhang, « Dry reforming of methane over Ni/MgO-Al2O3 catalysts prepared by two-step hydrothermal method », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 389, p. 25-33, déc. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.063.

[145] H. H. Lee, « Catalyst preparation by impregnation and activity distribution », *Chem. Eng. Sci.*, vol. 39, nº 5, p. 859-864, 1984, doi: 10.1016/0009-2509(84)85055-1.

[146] J. Ryczkowski, « IR spectroscopy in catalysis », *Catal. Today*, vol. 68, nº 4, p. 263-381, juill. 2001, doi: 10.1016/S0920-5861(01)00334-0.

[147] *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Place of publication not identified: Springer, 2013.

[148] S. D. Garcia, « Les Hydroxyapatites, un système basique atypique modulable par la synthèse : vers l'identification des sites actifs », p. 281.

[149] L. Berzina-Cimdina et N. Borodajenko, « Research of Calcium Phosphates Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy », in *Infrared Spectroscopy - Materials Science, Engineering and Technology*, T. Theophanides, Éd. InTech, 2012.

[150] S. Raynaud, E. Champion, D. Bernache-Assollant, et P. Thomas, « Calcium phosphate apatites with variable Ca/P atomic ratio I. Synthesis, characterisation and thermal stability of powders », *Biomaterials*, vol. 23, nº 4, p. 1065-1072, févr. 2002.

[151] S. Cazalbou, C. Combes, D. Eichert, et C. Rey, « Adaptative physico-chemistry of bio-related calcium phosphates », *J. Mater. Chem.*, vol. 14, nº 14, p. 2148, 2004, doi: 10.1039/b401318b.

[152] D. W. Holcomb et R. A. Young, « Thermal decomposition of human tooth enamel », *Calcif. Tissue Int.*, vol. 31, p. 189-201, 1980.

[153] S. Meejoo, W. Maneeprakorn, et P. Winotai, « Phase and thermal stability of nanocrystalline hydroxyapatite prepared via microwave heating », *Thermochim. Acta*, vol. 447, nº 1, p. 115-120, août 2006, doi: 10.1016/j.tca.2006.04.013.

[154] M. S. Sader, K. Lewis, G. A. Soares, et R. Z. LeGeros, « Simultaneous incorporation of magnesium and carbonate in apatite: effect on physico-chemical properties », *Mater. Res.*, vol. 16, nº 4, p. 779-784, avr. 2013, doi: 10.1590/S1516-14392013005000046.

[155] D. Pham Minh, N. Lyczko, H. Sebei, A. Nzihou, et P. Sharrock, « Synthesis of calcium hydroxyapatite from calcium carbonate and different orthophosphate sources: A comparative study », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 177, nº 13, p. 1080-1089, août 2012, doi: 10.1016/j.mseb.2012.05.007.

[156] D. Pham Minh, N. D. Tran, A. Nzihou, et P. Sharrock, « Hydroxyapatite gel for the improved removal of Pb2+ ions from aqueous solution », *Chem. Eng. J.*, vol. 232, p. 128-138, oct. 2013, doi: 10.1016/j.cej.2013.07.086.

[157] A. Bigi, G. Falini, E. Foresti, M. Gazzano, A. Ripmonti, et N. Roveri, « Rietveld structure refinements of calcium hydroxylapatite containing magnesium », *Acta Crystallogr. B*, vol. 52, nº 1, p. 87–92, 1996.

[158] S. Baravelli, A. Bigi, A. Ripamonti, N. Roveri, et E. Foresti, « Thermal behavior of bone and synthetic hydroxyapatites submitted to magnesium interaction in aqueous medium », *J. Inorg. Biochem.*, vol. 20, nº 1, p. 1-12, janv. 1984.

[159] J. M. Hughes, « Structure and Chemistry of the Apatites and Other Calcium Orthophosphates By J. C. Elliot (The London Hospital Medical College). Elsevier: Amsterdam. 1994. xii + 389 pp. ISBN 0-444-81582-1. », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 118, nº 12, p. 3072-3072, janv. 1996, doi: 10.1021/ja945007t.

[160] I. V. Fadeev, L. I. Shvorneva, S. M. Barinov, et V. P. Orlovskii, « Synthesis and Structure of Magnesium-Substituted Hydroxyapatite », vol. 39, nº 9, p. 4, 2003.

[161] Z. Boukha *et al.*, « Influence of the calcination temperature on the nano-structural properties, surface basicity, and catalytic behavior of alumina-supported lanthana samples », *J. Catal.*, vol. 272, nº 1, p. 121-130, mai 2010, doi: 10.1016/j.jcat.2010.03.005.

[162] J. Lykiema *et al.*, « Prepared for publication by the Subcommittee on Reporting Gas Adsorption Data Consisting of K. S. W. SING (UK, Chairman); D. H. EVERETT (UK); R. A. W. HAUL (FRG); L. MOSCOU (Netherlands); R. A. PIEROTTI (USA); J. ROUQUEROL (France); T. SIEMIENIEWSKA (Poland) », p. 17, 1984.

[163] Z. Boukha, M. Kacimi, M. F. R. Pereira, J. L. Faria, J. L. Figueiredo, et M. Ziyad, « Methane dry reforming on Ni loaded hydroxyapatite and fluoroapatite », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 317, nº 2, p. 299-309, févr. 2007, doi: 10.1016/j.apcata.2006.10.029.

[164] D. Pham Minh, N. D. Tran, A. Nzihou, et P. Sharrock, « Calcium phosphate based materials starting from calcium carbonate and orthophosphoric acid for the removal of lead(II) from an aqueous solution », *Chem. Eng. J.*, vol. 243, p. 280-288, mai 2014, doi: 10.1016/j.cej.2014.01.032.

[165] M. A. Goula, N. D. Charisiou, K. N. Papageridis, A. Delimitis, E. Pachatouridou, et E. F. Iliopoulou, « Nickel on alumina catalysts for the production of hydrogen rich mixtures via the

biogas dry reforming reaction: Influence of the synthesis method », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, nº 30, p. 9183-9200, août 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.129.

[166] M. F. Mark et W. F. Maier, « CO2-Reforming of Methane on Supported Rh and Ir Catalysts », p. 9.

[167] L. Basini et D. Sanfilippo, « Molecular Aspects in Syn-Gas Production: The CO2-Reforming Reaction Case », *J. Catal.*, vol. 157, nº 1, p. 162-178, nov. 1995, doi: 10.1006/jcat.1995.1277.

[168] M. Shah, S. Das, A. K. Nayak, P. Mondal, et A. Bordoloi, « Smart designing of metal-support interface for imperishable dry reforming catalyst », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 556, p. 137-154, avr. 2018, doi: 10.1016/j.apcata.2018.01.007.

[169] K. Mette *et al.*, « High-Temperature Stable Ni Nanoparticles for the Dry Reforming of Methane », *ACS Catal.*, vol. 6, nº 10, p. 7238-7248, oct. 2016, doi: 10.1021/acscatal.6b01683.

[170] R. Y. Chein, Y. C. Chen, C. T. Yu, et J. N. Chung, « Thermodynamic analysis of dry reforming of CH 4 with CO 2 at high pressures », *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 26, p. 617-629, sept. 2015, doi: 10.1016/j.jngse.2015.07.001.

[171] Y. J. O. Asencios, J. D. A. Bellido, et E. M. Assaf, « Synthesis of NiO–MgO–ZrO2 catalysts and their performance in reforming of model biogas », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 397, nº 1-2, p. 138-144, avr. 2011, doi: 10.1016/j.apcata.2011.02.023.

[172] J. Titus, M. Goepel, S. A. Schunk, N. Wilde, et R. Gläser, « The role of acid/base properties in Ni/MgO-ZrO2–based catalysts for dry reforming of methane », *Catal. Commun.*, vol. 100, p. 76-80, sept. 2017, doi: 10.1016/j.catcom.2017.06.027.

[173] D. L. Trimm, « Catalysts for the control of coking during steam reforming », *Catal. Today*, vol. 49, nº 1-3, p. 3-10, févr. 1999, doi: 10.1016/S0920-5861(98)00401-5.

[174] L. Guczi *et al.*, « Methane dry reforming with CO2: A study on surface carbon species », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 375, nº 2, p. 236-246, mars 2010, doi: 10.1016/j.apcata.2009.12.040.

[175] Z. Hou, P. Chen, H. Fang, X. Zheng, et T. Yashima, « Production of synthesis gas via methane reforming with CO2 on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 31, nº 5, p. 555-561, avr. 2006, doi: 10.1016/j.ijhydene.2005.06.010.

[176] S. Helveg, J. Sehested, et J. R. Rostrup-Nielsen, « Whisker carbon in perspective », *Catal. Today*, vol. 178, nº 1, p. 42-46, déc. 2011, doi: 10.1016/j.cattod.2011.06.023.

[177] A. C. Ghogia *et al.*, « Hydrogen Spillover in the Fischer-Tropsch Synthesis on Carbon-supported Cobalt Catalysts », *ChemCatChem*, p. cctc.201901934, déc. 2019, doi: 10.1002/cctc.201901934.

[178] S. Ali, M. M. Khader, M. J. Almarri, et A. G. Abdelmoneim, « Ni-based nano-catalysts for the dry reforming of methane », *Catal. Today*, p. S0920586118311969, avr. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.04.066.

[179] Y. Zhang, S. Zhang, J. L. Gossage, H. H. Lou, et T. J. Benson, « Thermodynamic Analyses of Tri-reforming Reactions To Produce Syngas », *Energy Fuels*, vol. 28, nº 4, p. 2717-2726, avr. 2014, doi: 10.1021/ef500084m.

[180] N. Wang, W. Chu, T. Zhang, et X. S. Zhao, « Synthesis, characterization and catalytic performances of Ce-SBA-15 supported nickel catalysts for methane dry reforming to hydrogen and

syngas », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 37, nº 1, p. 19-30, janv. 2012, doi: 10.1016/j.ijhydene.2011.03.138.

[181] C. H. Bartholomew, « Sintering kinetics of supported metals: new perspectives from a unifying GPLE treatment », *Appl. Catal. Gen.*, vol. 107, nº 1, p. 1-57, déc. 1993, doi: 10.1016/0926-860X(93)85114-5.

[182] G. C. Kuczynski, Éd., *Sintering and Catalysis*. Boston, MA: Springer US, 1975.

[183] A. J. Majewski et J. Wood, « Tri-reforming of methane over Ni@SiO 2 catalyst », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, nº 24, p. 12578-12585, août 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.06.071.

[184] J. Jun, « Nickel–calcium phosphate/hydroxyapatite catalysts for partial oxidation of methane to syngas: characterization and activation », *J. Catal.*, vol. 221, nº 1, p. 178-190, janv. 2004, doi: 10.1016/j.jcat.2003.07.004.

[185] S. Bailliez et A. Nzihou, « The kinetics of surface area reduction during isothermal sintering of hydroxyapatite adsorbent », *Chem. Eng. J.*, vol. 98, nº 1-2, p. 141-152, mars 2004, doi: 10.1016/j.cej.2003.07.001.

[186] B. Rego de Vasconcelos, D. Pham Minh, E. Martins, A. Germeau, P. Sharrock, et A. Nzihou, « A Comparative Study of Hydroxyapatite- and Alumina-Based Catalysts in Dry Reforming of Methane », *Chem. Eng. Technol.*, p. ceat.201900461, févr. 2020, doi: 10.1002/ceat.201900461.

[187] B. Rego de Vasconcelos, D. Pham Minh, P. Sharrock, et A. Nzihou, « Regeneration study of Ni/hydroxyapatite spent catalyst from dry reforming », *Catal. Today*, vol. 310, p. 107-115, juill. 2018, doi: 10.1016/j.cattod.2017.05.092.

[188] S. Zhang, S. Muratsugu, N. Ishiguro, et M. Tada, « Ceria-Doped Ni/SBA-16 Catalysts for Dry Reforming of Methane », *ACS Catal.*, vol. 3, nº 8, p. 1855-1864, août 2013, doi: 10.1021/cs400159w.

[189] L. Zhang, Q. Zhang, Y. Liu, et Y. Zhang, « Dry reforming of methane over Ni/MgO-Al2O3 catalysts prepared by two-step hydrothermal method », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 389, p. 25-33, déc. 2016, doi: 10.1016/j.apsusc.2016.07.063.

[190] N. Wang *et al.*, « One-pot Synthesis of Ordered Mesoporous NiCeAl Oxide Catalysts and a Study of Their Performance in Methane Dry Reforming », *ChemCatChem*, p. n/a-n/a, févr. 2014, doi: 10.1002/cctc.201300720.

[191] R. K. Singha *et al.*, « Energy efficient methane tri-reforming for synthesis gas production over highly coke resistant nanocrystalline Ni–ZrO2 catalyst », *Appl. Energy*, vol. 178, p. 110-125, sept. 2016, doi: 10.1016/j.apenergy.2016.06.043.

[192] B. Rego de Vasconcelos, D. Pham Minh, E. Martins, A. Germeau, P. Sharrock, et A. Nzihou, « Highly-efficient hydroxyapatite-supported nickel catalysts for dry reforming of methane », *Int. J. Hydrog. Energy*, p. S0360319919330411, sept. 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.08.068.

[193] S. Zhang *et al.*, « Catalytic role of β-Mo2C in DRM catalysts that contain Ni and Mo », *Catal. Today*, vol. 258, p. 676-683, déc. 2015, doi: 10.1016/j.cattod.2015.01.014.

[194] A. Albarazi, P. Beaunier, et P. Da Costa, « Hydrogen and syngas production by methane dry reforming on SBA-15 supported nickel catalysts: On the effect of promotion by Ce0.75Zr0.25O2 mixed oxide », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, nº 1, p. 127-139, janv. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2012.10.063.

[195] M. Yu, Y.-A. Zhu, Y. Lu, G. Tong, K. Zhu, et X. Zhou, « The promoting role of Ag in Ni-CeO2 catalyzed CH4-CO2 dry reforming reaction », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 165, p. 43-56, avr. 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.09.066.

[196] J. Estephane *et al.*, « CO 2 reforming of methane over Ni–Co/ZSM5 catalysts. Aging and carbon deposition study », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 40, nº 30, p. 9201-9208, août 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.05.147.

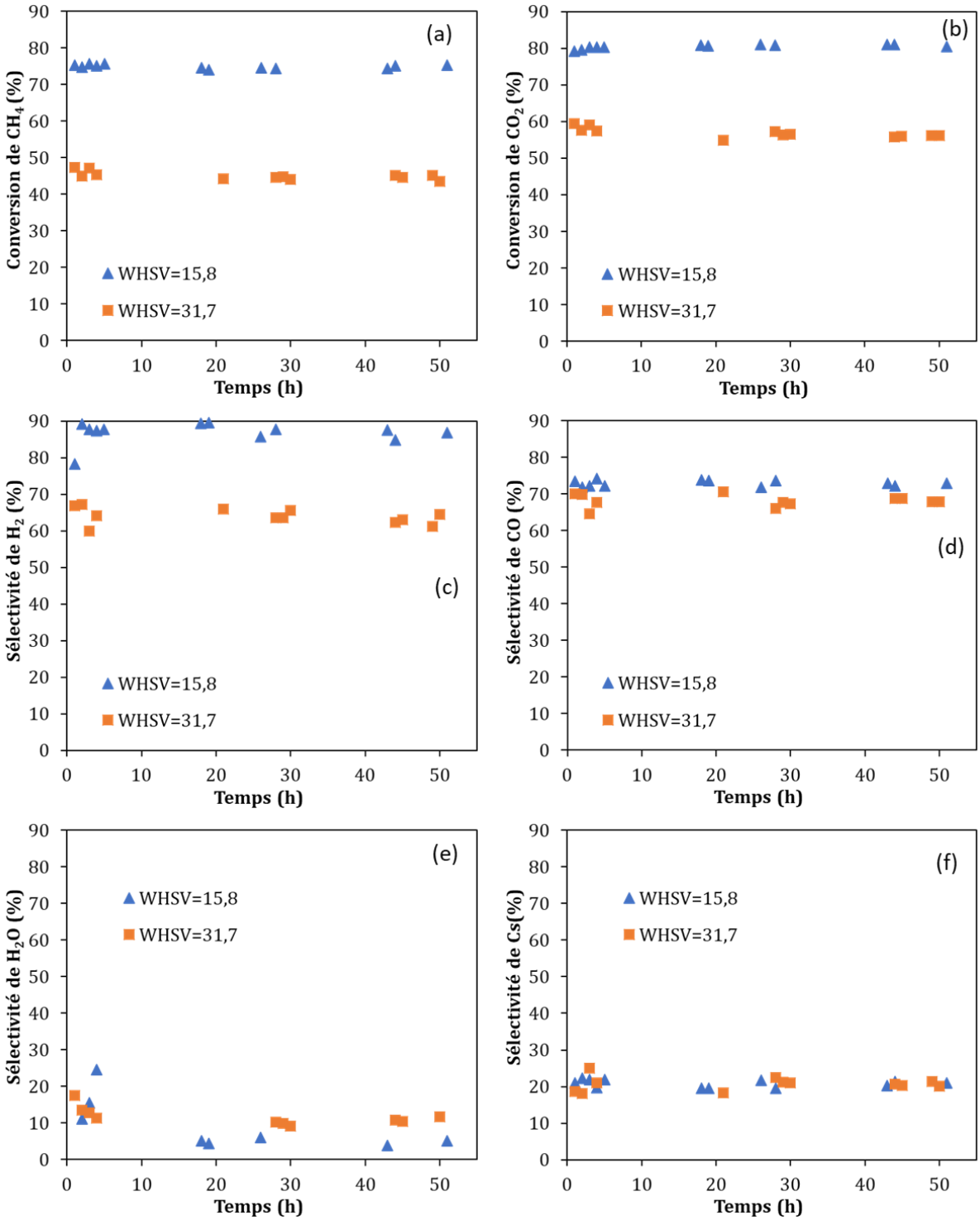
[197] J. M. García-Vargas, J. L. Valverde, A. de Lucas-Consuegra, B. Gómez-Monedero, F. Dorado, et P. Sánchez, « Methane tri-reforming over a Ni/β-SiC-based catalyst: Optimizing the feedstock composition », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 38, nº 11, p. 4524-4532, avr. 2013, doi: 10.1016/j.ijhydene.2013.02.001.

[198] A. J. Majewski et J. Wood, « Tri-reforming of methane over Ni@SiO 2 catalyst », *Int. J. Hydrog. Energy*, vol. 39, nº 24, p. 12578-12585, août 2014, doi: 10.1016/j.ijhydene.2014.06.071.

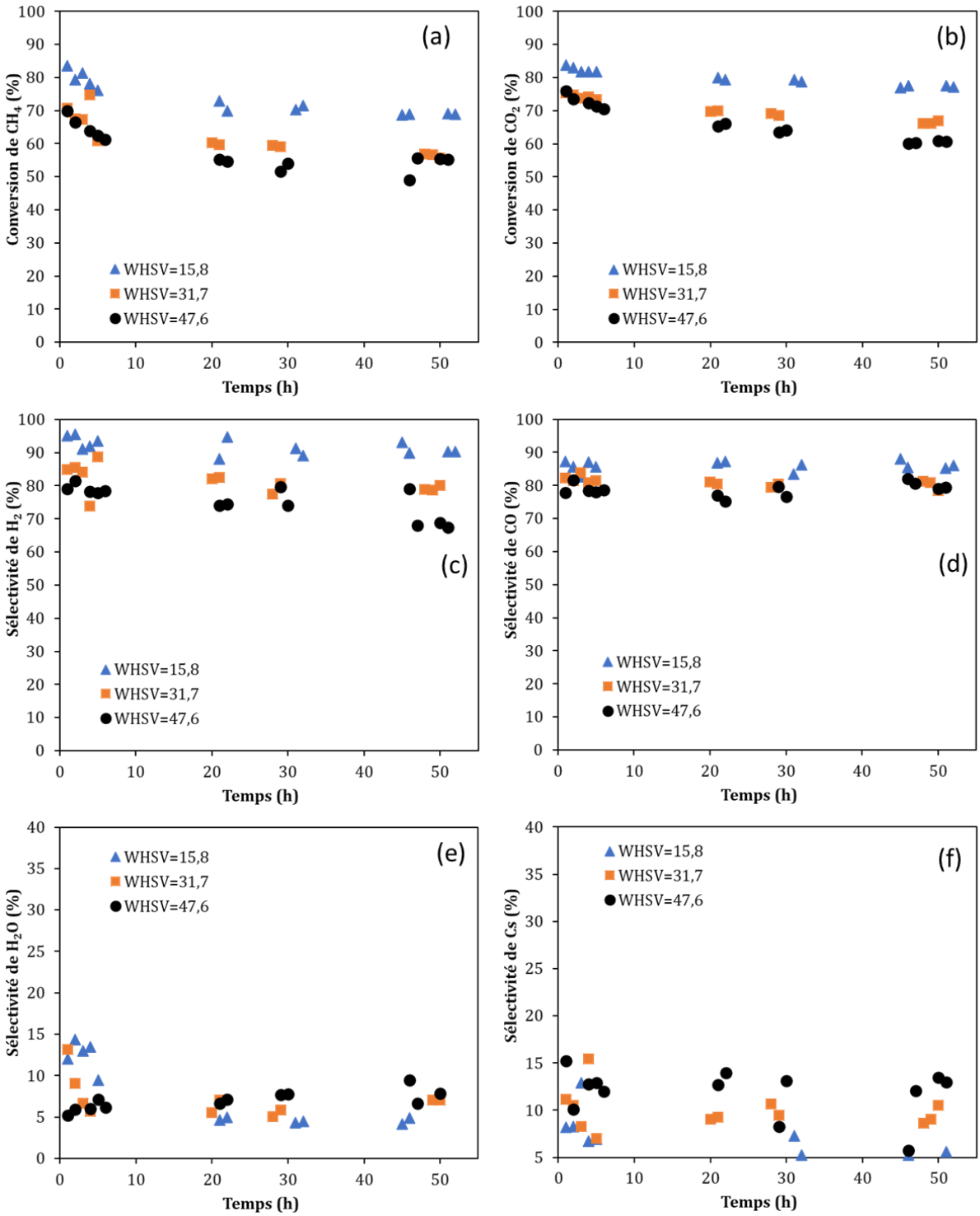
[199] R. Herbois *et al.*, « Cyclodextrins as growth controlling agents for enhancing the catalytic activity of PVP-stabilized Ru(0) nanoparticles », *Chem. Commun.*, vol. 48, nº 28, p. 3451, 2012, doi: 10.1039/c2cc17355g.

[200] S. Noël *et al.*, « Carboxylated polymers functionalized by cyclodextrins for the stabilization of highly efficient rhodium(0) nanoparticles in aqueous phase catalytic hydrogenation », *Dalton Trans.*, vol. 41, nº 43, p. 13359, 2012, doi: 10.1039/c2dt31596c.

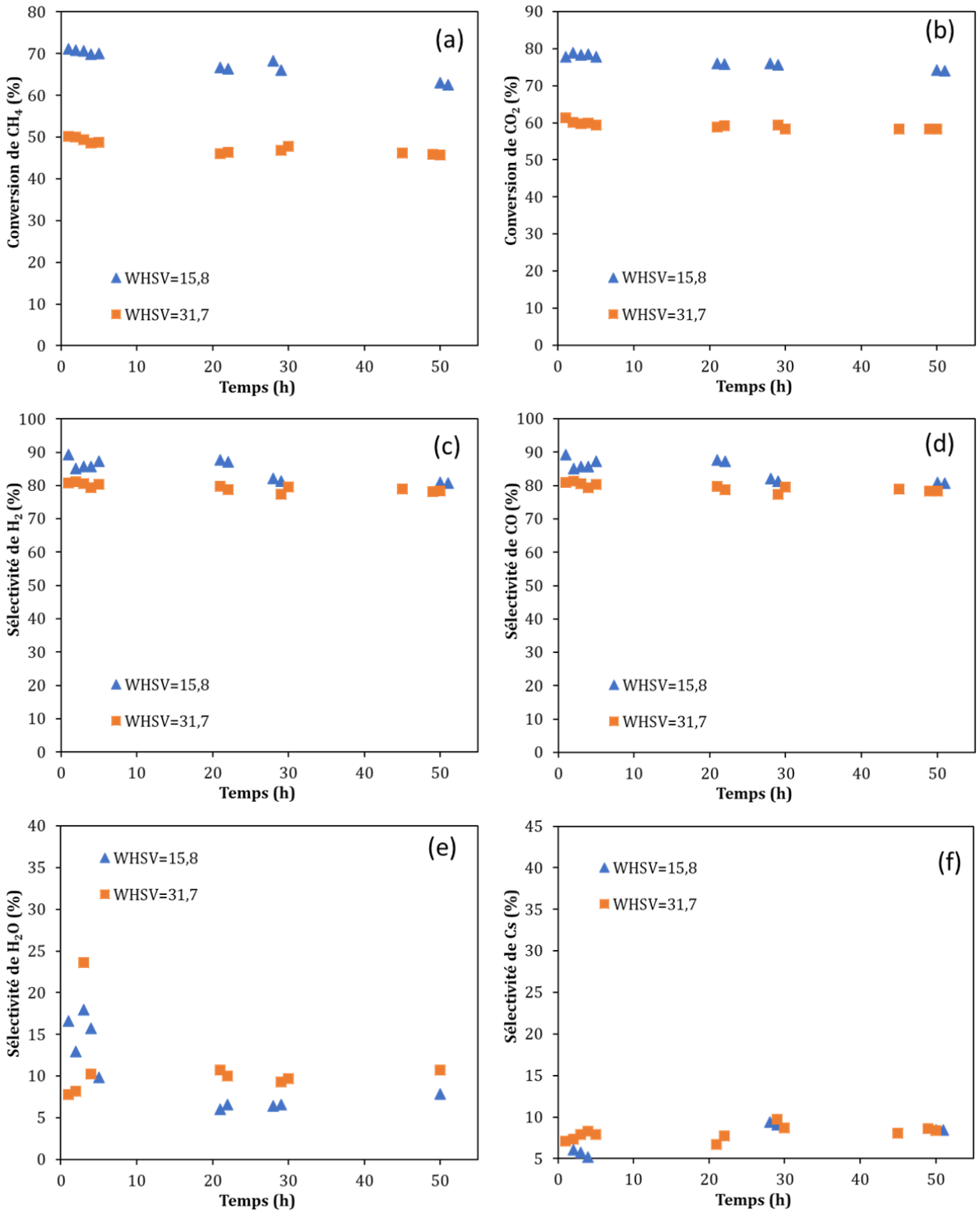
ANNEXES



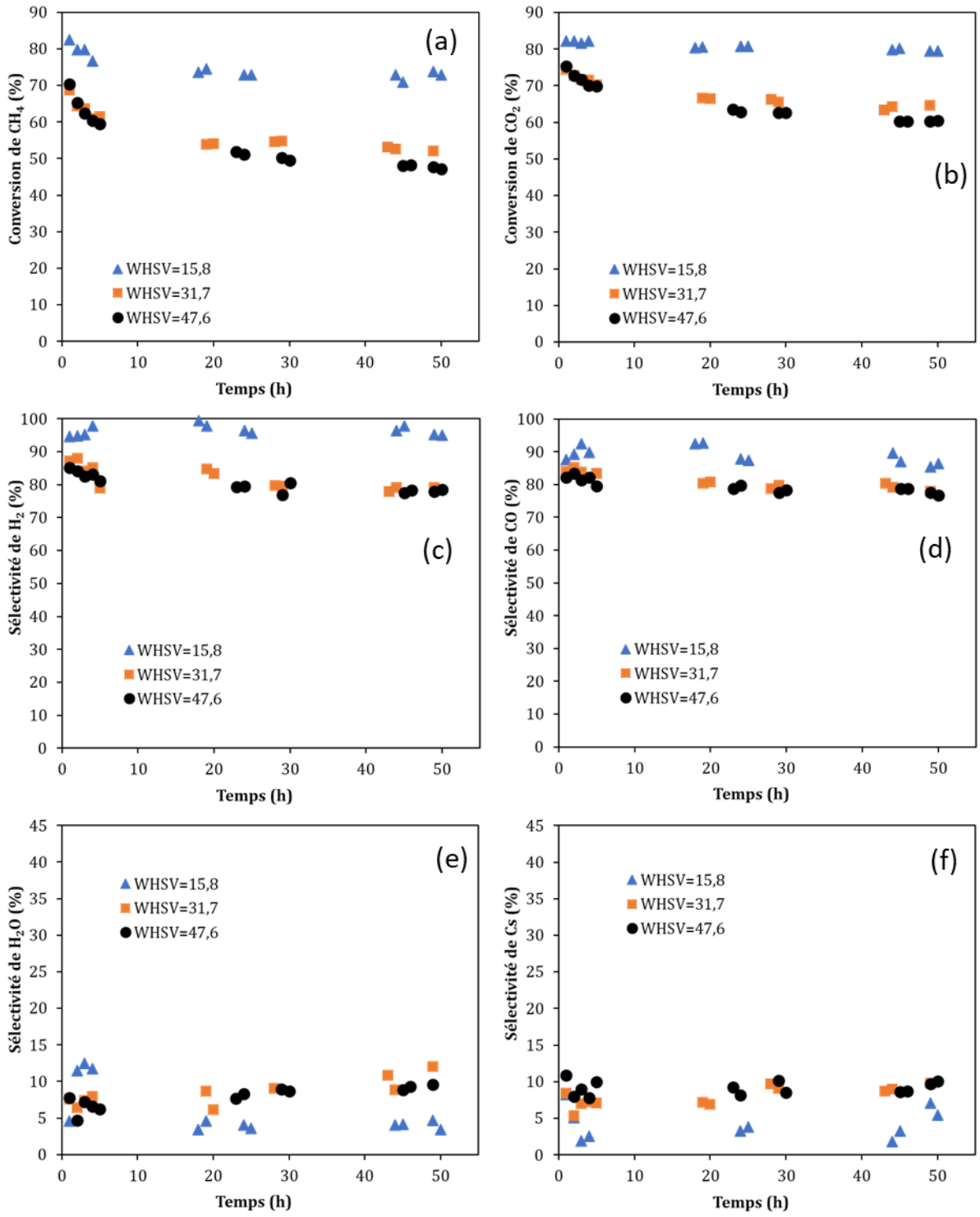
Annexe 1 : Impact du WHSV sur la performance catalytique des catalyseurs de Ni/HAP1,55 : conversion de CH_4 (a), conversion de CO_2 (b), sélectivité de H_2 (c), sélectivité de CO (d), sélectivité de H_2O (e) et sélectivité en carbone solide (f)



Annexe 2 : Impact du WHSV sur la performance catalytique du catalyseurs Ni/HAP1,75 : conversion de CH_4 (a), conversion de CO_2 (b), sélectivité de H_2 (c), sélectivité de CO (d), sélectivité de H_2O (e) et sélectivité en carbone solide (f)



Annexe 3 : Impact du WHSV sur la performance catalytique du catalyseurs Ni/0,1Mg_HAP : conversion de CH_4 (a), conversion de CO_2 (b), sélectivité de H_2 (c), sélectivité de CO (d), sélectivité de H_2O (e) et sélectivité en carbone solide (f)



Annexe 4 : Impact du WHSV sur la performance catalytique du catalyseurs Ni/0,5Mg_HAP : conversion de CH_4 (a), conversion de CO_2 (b), sélectivité de H_2 (c), sélectivité de CO (d), sélectivité de H_2O (e) et sélectivité en carbone solide (f)

Development, characterization and evaluation of a catalyst in the reforming of biogas for the production of green hydrogen

ABSTRACT

Biogas production worldwide is increasing steadily. The combustion to generate heat and electricity, and the biomethane production for injection into the city gas grid are currently the two major industrial applications of biogas. Current research on biogas valorization targets the production of high-value products such as hydrogen for transportation. This is the main objective of the VABHYOGAZ3 project funded by ADEME, which aims at deploying the production of H_2 from biogas in the Tarn department, France. Biogas steam reforming, adopted by the industrial partners of the VABHYOGAZ3 project, is a commonly used process in the industry to reform natural gas, but it is a highly energy-consuming process. This PhD thesis aims to develop efficient catalysts for the Dry Reforming of Methane (DRM: conversion of CH_4 and CO_2 into syngas - mixture of CO and H_2) and for the Tri-Reforming of Biogas (Tri-RB: conversion of CH_4, CO_2, H_2O and O_2 into syngas). The ultimate goal was to optimize the energy efficiency of the overall process of H_2 production through the reforming of biogas, which is essential to make the process economically viable. In fact, DRM and Tri-RB catalysts usually have the problem of catalytic deactivation due to coke deposition and thermal sintering at high temperature (> 700 °C). Obtaining an efficient catalyst under severe conditions of DRM and Tri-RM is crucial for the deployment of these processes at large industrial scale. First, a study on the thermodynamics of the overall processes for H_2 production via the reforming of biogas was carried out. Mass and energy balances of these processes were also obtained by Aspen simulation. Then, various nickel-based catalysts supported on hydroxyapatite (HAP) and on hydroxyapatite substituted with Mg (Mg_HAP) were prepared and characterized. HAP-based supports are considered to be new catalytic materials which have suitable properties for heterogeneous catalysis, in particular for high temperature processes such as DRM and Tri-RM. In this study, HAP supports having the Ca/P molar ratio of 1.55, 1.67 and 1.75, and Mg_HAP (substitution of 2.2, 5.8 and 8.5 % of Ca with Mg) have been synthesized. These supports were doped with 5 wt.% of Ni by incipient wetness impregnation method. These catalysts were evaluated for both DRB and Tri-RB reactions in a fixed bed reactor. A parametric study on the influence of operating conditions including temperature, total pressure, biogas feeding rate, and molar ratio of steam to methane (S/C) and oxygen to methane (O/C), has been performed. The objective was to compare and identify the best catalysts and the best operating conditions. Mass balances have been established experimentally. Catalytic deactivation has been discussed and evidenced. Finally, the stability of the best catalysts was studied for a long reaction time of 150-300 h, and catalyst regeneration was also performed. This work shows that Ni-based catalysts supported on HAP or on Mg_HAP are competitive to the best catalysts identified in the literature. This work also confirms the interest of the use of new HAP-based supports in heterogeneous catalysis and particularly in high temperature processes.

Keywords: Dry reforming of methane; Tri-reforming of methane; Simulation; Aspen Plus; Optimization; Syngas; Hydrogen; Nickel; Magnesium; Hydroxyapatite; Heterogeneous catalyst; Solid carbon; Deactivation; Reactivation.

Élaboration, caractérisation et mise en œuvre d'un catalyseur dans le reformage du biogaz en vue de la production d'hydrogène vert

RÉSUMÉ

La production du biogaz ne cesse d'augmenter dans le monde entier. La combustion pour produire de la chaleur et de l'électricité, de même que la production du biométhane pour l'injection au réseau de gaz de ville sont les deux applications industrielles majeures du biogaz. La recherche actuelle sur la valorisation du biogaz se focalise sur la production des produits à haute valeur ajoutée comme l'hydrogène pour la mobilité. C'est l'objectif principal du projet VABHYOGAZ3, financé par l'ADEME, qui vise à déployer la production d'H_2 à partir du biogaz dans le Tarn. Le procédé de reformage du biogaz adopté par les partenaires industriels du projet VABHYOGAZ3 est le vaporeformage, qui est couramment utilisé dans l'industrie pour reformer le gaz naturel, et qui est un procédé fortement énergivore. Cette thèse a pour objectif de développer des catalyseurs performants pour le reformage à sec du méthane (RSB : conversion de CH_4 et CO_2 en syngas – mélange de CO et H_2) et pour le tri-reformage du méthane (Tri-RB : conversion de CH_4, CO_2, H_2O et O_2 en syngas). Le but ultime est d'optimiser l'efficacité énergétique du procédé global de la production d'H_2 via le reformage du biogaz, qui est indispensable pour rendre ce procédé économiquement viable. En fait, les catalyseurs en RSB et Tri-RB ont souvent le problème de désactivation catalytique en raison du dépôt de coke et du frittage thermique à haute température (> 700 °C). L'obtention d'un catalyseur performant sous les conditions sévères de RSB et Tri-RB est crucial pour le déploiement de ces procédés à large échelle industrielle. Dans un premier temps, une étude sur la thermodynamique des procédés globaux de la production d'H_2 via le reformage du biogaz a été effectuée. Les bilans de matière et d'énergie de ces procédés ont aussi été réalisés par la simulation sur Aspen Plus. Ensuite, différents catalyseurs à base de nickel supporté sur les supports d'hydroxyapatite (HAP) et d'hydroxyapatite substituée au Mg (Mg_HAP) ont été préparés et caractérisés. Les supports à base d'HAP sont considérés comme des nouveaux matériaux catalytiques qui ont des propriétés appropriées en catalyse hétérogène, en particulier pour des procédés à haute température tels que RSB et Tri-RB. Dans cette étude, les supports HAP ayant les rapports molaires de Ca/P de 1,55, 1,67 et 1,75, et Mg_HAP (substitution de 2,2, 5,8 et 8,5% de Ca par Mg) ont été synthétisés. Ces supports ont été dopés avec 5% en masse de Ni par imprégnation à sec. Ces catalyseurs ont été évalués dans les deux réactions de RSB et Tri-RB dans un réacteur à lit fixe. Une étude paramétrique sur l'influence des conditions opératoires incluant la température, la pression totale, le débit d'alimentation du biogaz, et le rapport molaire de la vapeur d'eau sur méthane (S/C) et d'oxygène sur méthane (O/C), a été effectuée. L'objectif a été de comparer et d'identifier les meilleurs catalyseurs et les meilleures conditions opératoires. Les bilans de matières ont été établis. Les raisons de la désactivation catalytique ont été mises en évidence. Enfin, la stabilité catalytique des meilleurs catalyseurs a été étudiée pendant 150-300 h de réaction. Les résultats obtenus montrent que les catalyseurs à base de Ni supporté sur HAP ou Mg_HAP sont compétitifs par rapport aux meilleurs catalyseurs identifiés dans la littérature. Ce travail confirme également l'intérêt de l'utilisation des nouveaux supports à base d'HAP dans la catalyse hétérogène et en particulier dans les procédés à haute température.

Mots-clés : Reformage à sec ; Tri-reformage ; Simulation ; Aspen Plus ; Optimisation ; Gaz de synthèse ; Hydrogène ; Nickel ; Magnésium ; Hydroxyapatite ; Catalyse hétérogène ; Carbone solide ; Désactivation ; Réactivation