

---

# 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<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> = 1,0/1,11.
- Composition du mélange de départ (% molaire) : 47,6% CH<sub>4</sub> et 52,4% CO<sub>2</sub>.
- WHSV = 17,2 L.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.
- 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<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. 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<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> 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<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> diminuent 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<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> sont respectivement d'environ 35 et 47% après 150 h de réaction. H<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>/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)).

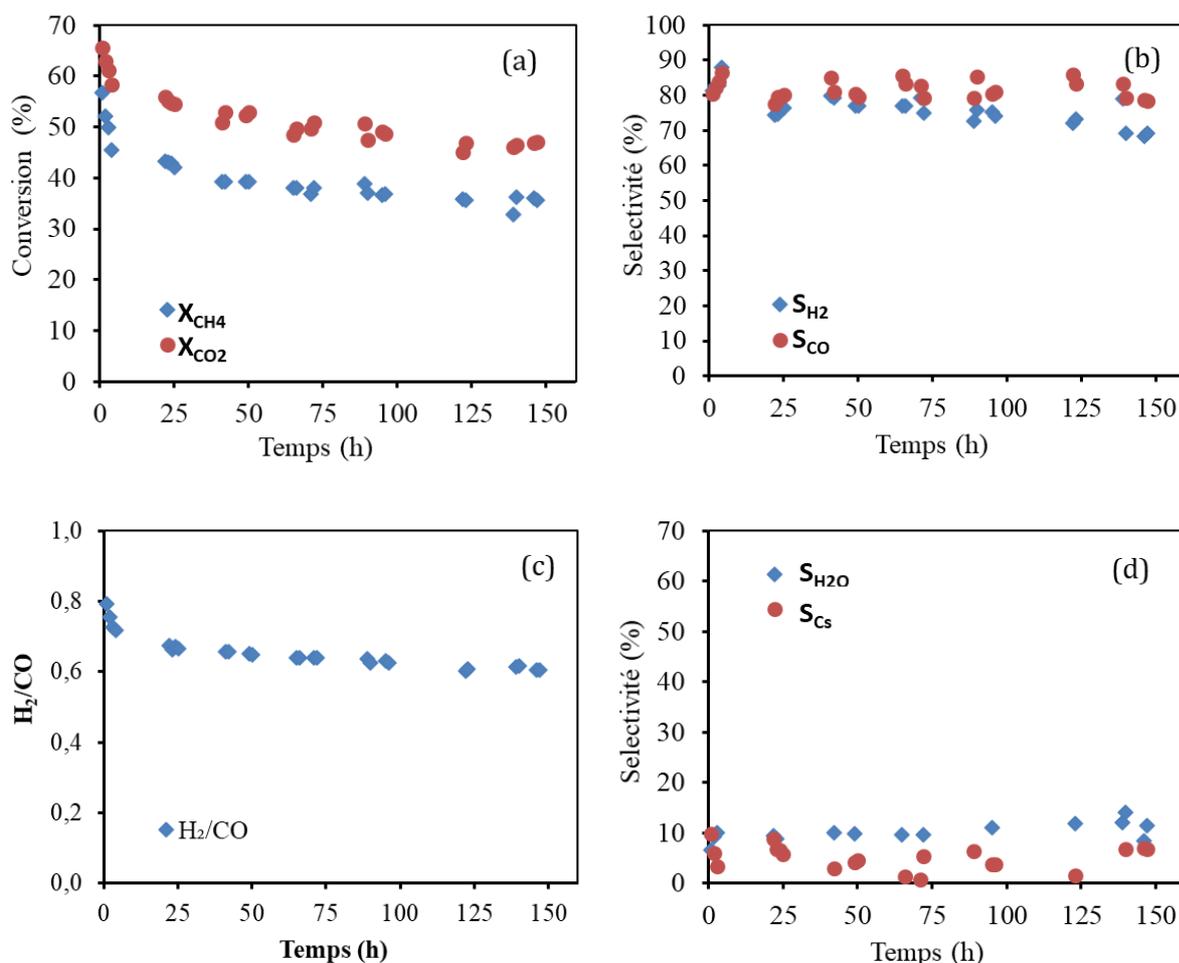


Figure 122 : Activité et stabilité du catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans le reformage à sec à 700 °C et 1,4 bar pendant 150 h de réaction. Conditions de réaction :  $WHSV = 17,2 \text{ L.g}_{cat}^{-1}.h^{-1}$ , rapport molaire de départ  $CH_4/CO_2=1,0/1,1$

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 confirmée 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<sub>v</sub> et possiblement du type C<sub>β</sub>. 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.

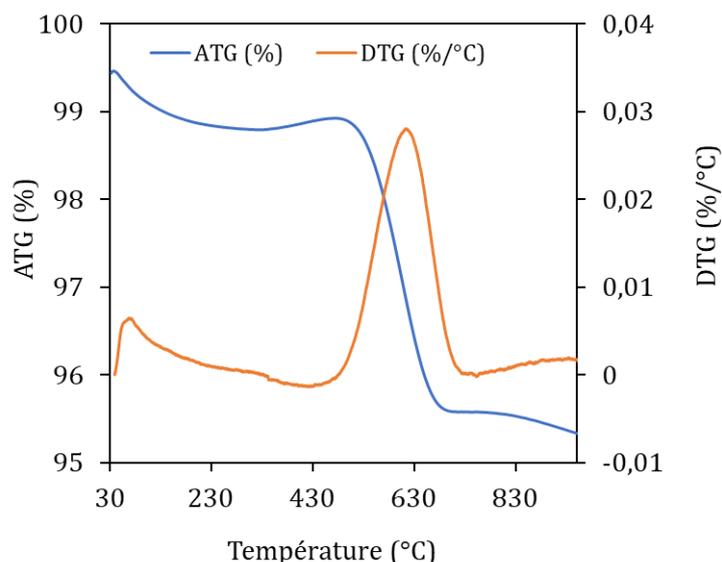


Figure 123 : Profils ATG et DTG du catalyseur utilisé après 150 h de réaction en reformage à sec du méthane à 700 °C. Conditions de réaction :  $WHSV = 17,2 \text{ L.g}_{cat}^{-1}.h^{-1}$ , rapport molaire de départ  $CH_4/CO_2=1,0/1,1$ .

La Figure 124 illustre la présence du carbone solide sur la surface du catalyseur utilisé. 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.

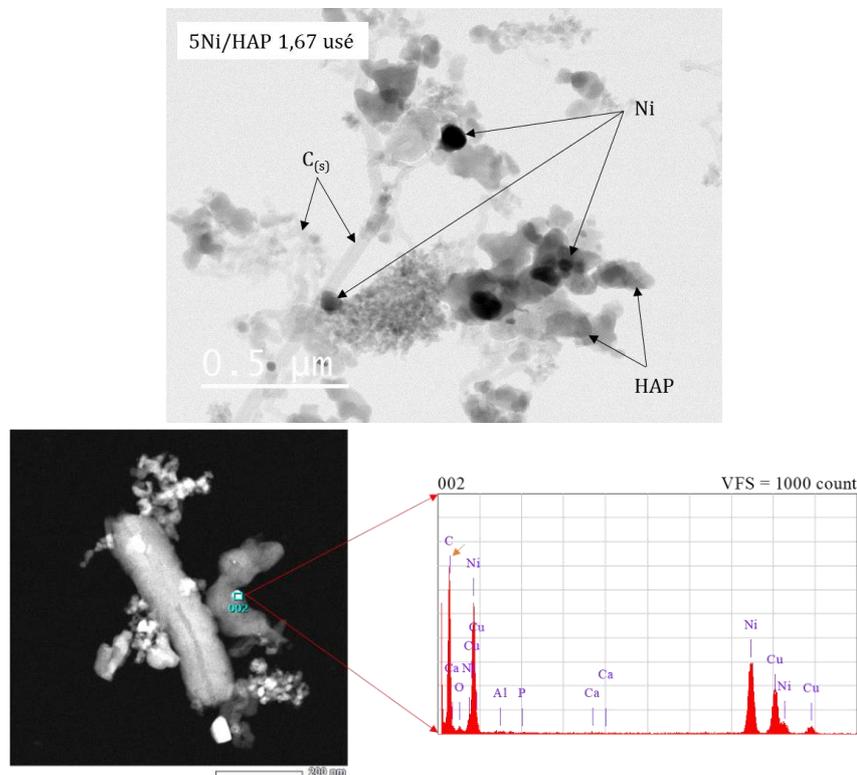


Figure 124 : Images MET et exemple d'analyse EDX du catalyseur utilisé après 150 h de réaction de reformage à sec à 700 °C, rapport molaire de départ  $CH_4/CO_2=1,0/1,1$ ,  $WHSV 17,2 \text{ L.h}^{-1}.g_{cat}^{-1}$

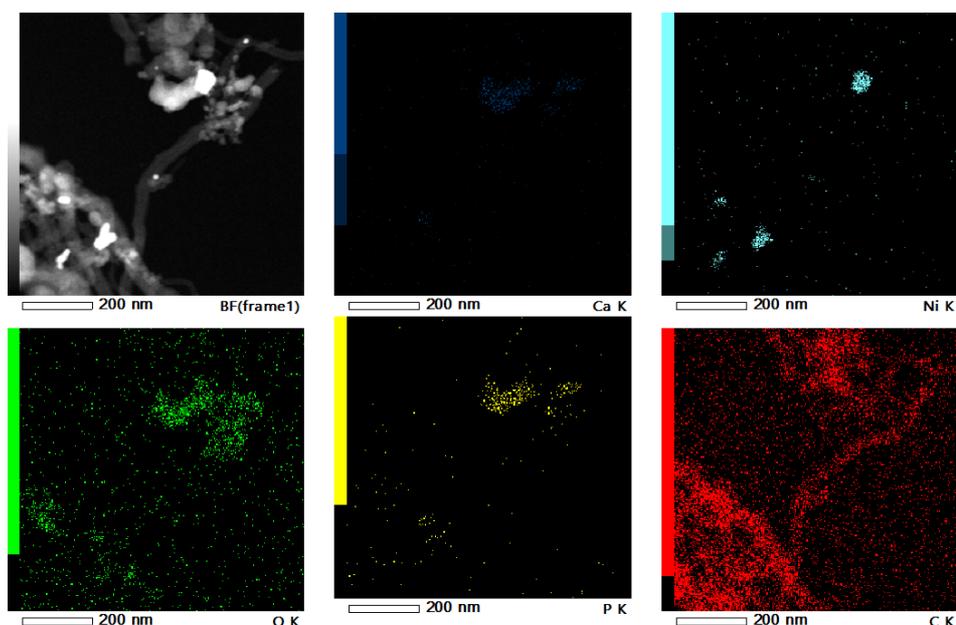


Figure 125 : Cartographie du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après 150 h de réaction en reformage à sec à 700 °C, rapport molaire de départ  $\text{CH}_4/\text{CO}_2=1,0/1,1$ ,  $\text{WHSV } 17,2 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

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  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  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.

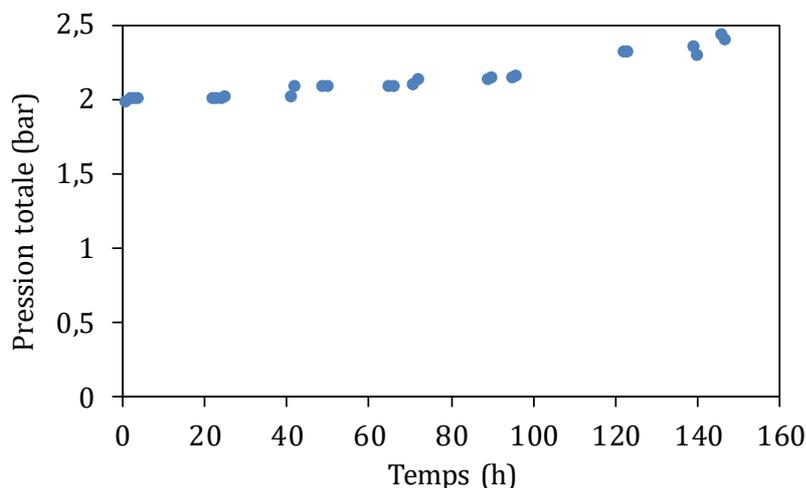


Figure 126 : Pression totale du test de la stabilité du catalyseur en RSB

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.

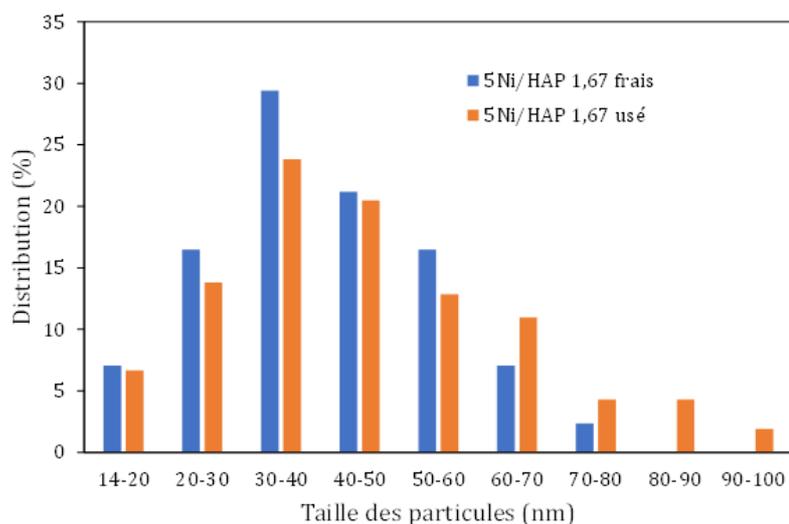


Figure 127 : Distribution de taille des particules à base de nickel du catalyseur avant et après la réaction RSB. Conditions de réaction :  $WHSV = 17,2 \text{ L.g}_{cat}^{-1}.h^{-1}$ , rapport molaire de départ  $CH_4/CO_2=1,0/1$ .

### 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 expliquée par une formation limitée du carbone solide comme confirmée plus loin par l'analyse ATG.

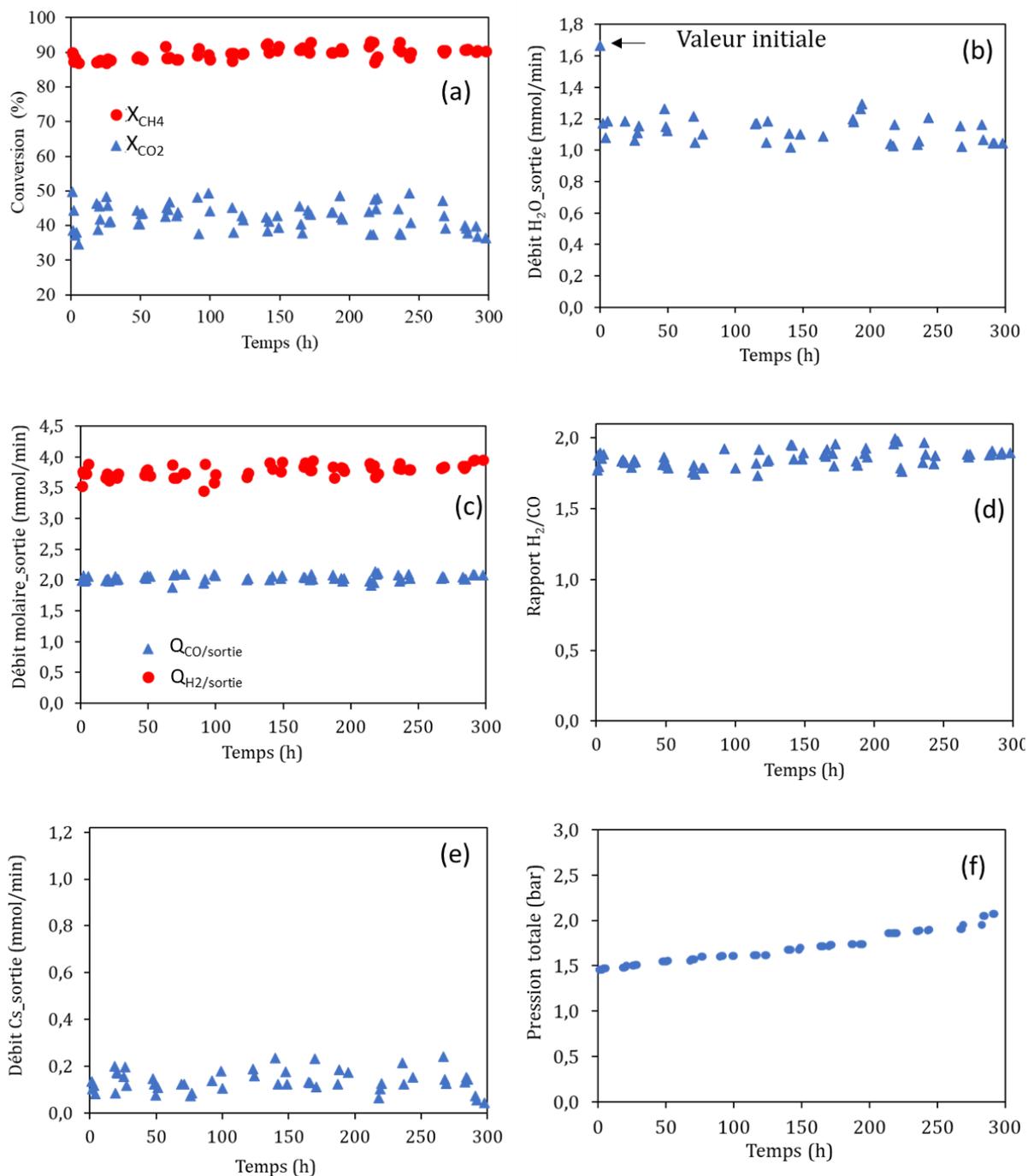


Figure 128 : Résultats du test de longue durée en Tri-RB. Conditions : 800 °C, rapport molaire du mélange de départ  $CH_4/CO_2/H_2O/O_2 = 1,0/0,67/0,9/0,1$

Pour ce long test, une augmentation progressive de la pression totale a eu lieu. Cette augmentation est surtout importante vers la 2<sup>ème</sup> 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 utilisé 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 utilisé.



Figure 129 : Catalyseur utilisé 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 utilisé. 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)).

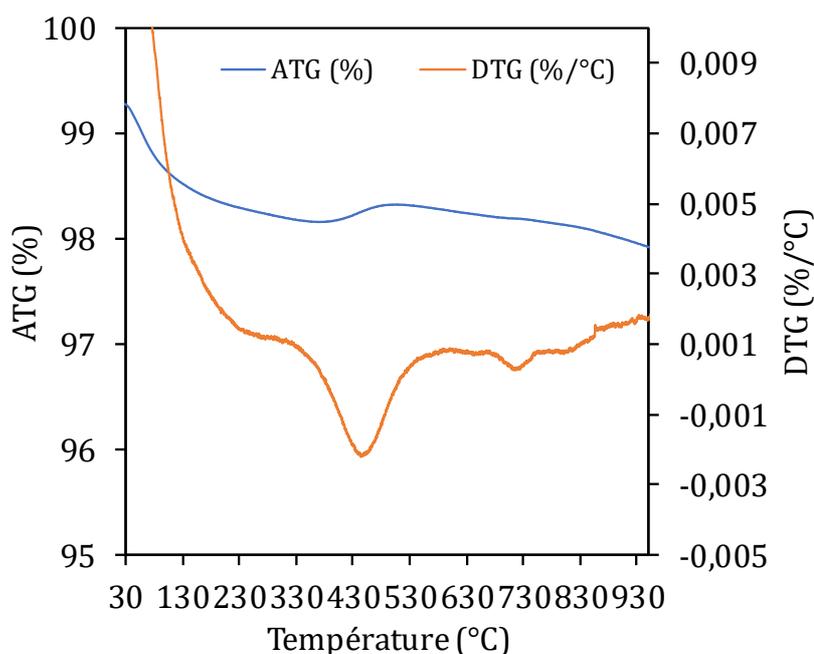


Figure 130 : Profils ATG, DTG du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après 300 h de réaction en tri-reformage à 800 °C pour illustrer le frittage des grains d'HAP, conditions du test : rapport molaire de départ  $CH_4/CO_2/H_2O/O_2 = 1,0/0,67/0,9/0,1$

La Figure 131 montre les images MET du catalyseur utilisé. Un frittage thermique du support HAP a eu lieu. Une étude détaillée sur le frittage thermique des différents 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

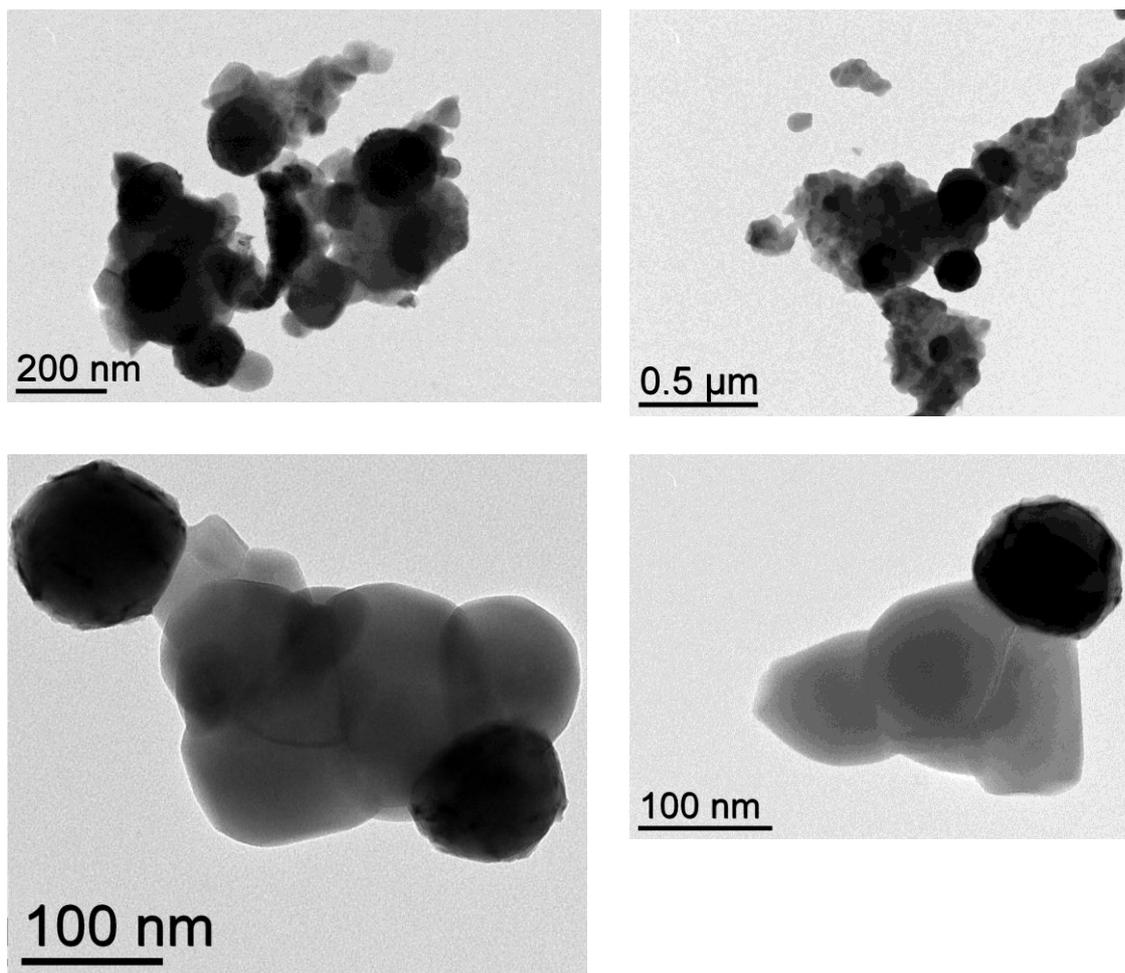


Figure 131 : Images MET du catalyseur utilisé après 300 h de réaction en tri-reformage à 800 °C, rapport molaire de départ  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1,0/0,67/0,9/0,1$

La Figure 132 compare la distribution de taille des particules à base de nickel du catalyseur frais et du catalyseur utilisé 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  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$ ) 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.

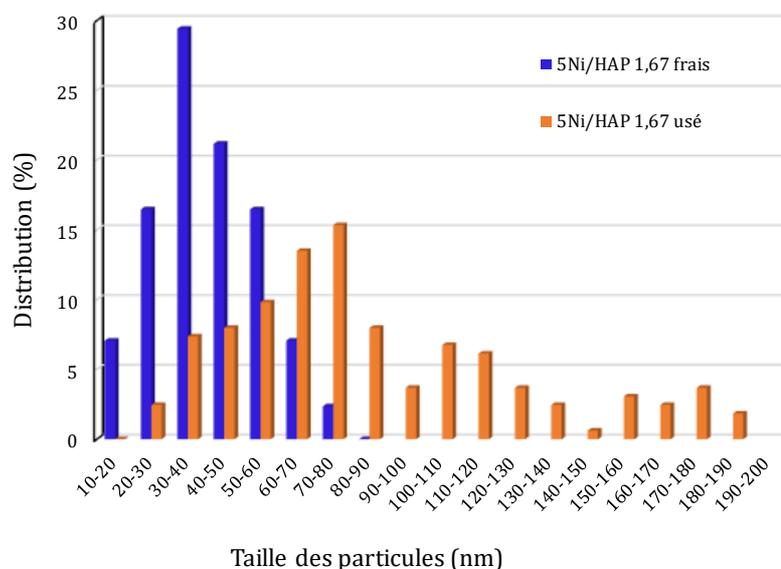


Figure 132 : Distribution de taille des particules à base de nickel du catalyseur frais et du catalyseur usé après 300 h de test catalytique en Tri-RB

### 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 :  $CH_4/CO_2 = 1,0/1,1$ .
- $WHSV = 17,2 L \cdot g_{cat}^{-1} \cdot h^{-1}$ .
- 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  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  a été arrêté et remplacé par un mélange de 1%  $\text{O}_2/\text{N}_2$  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%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  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  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  pendant 24 h. Le 2<sup>ème</sup> cycle de régénération a été répété sous les mêmes conditions. Les résultats sont montrés dans la Figure 133.

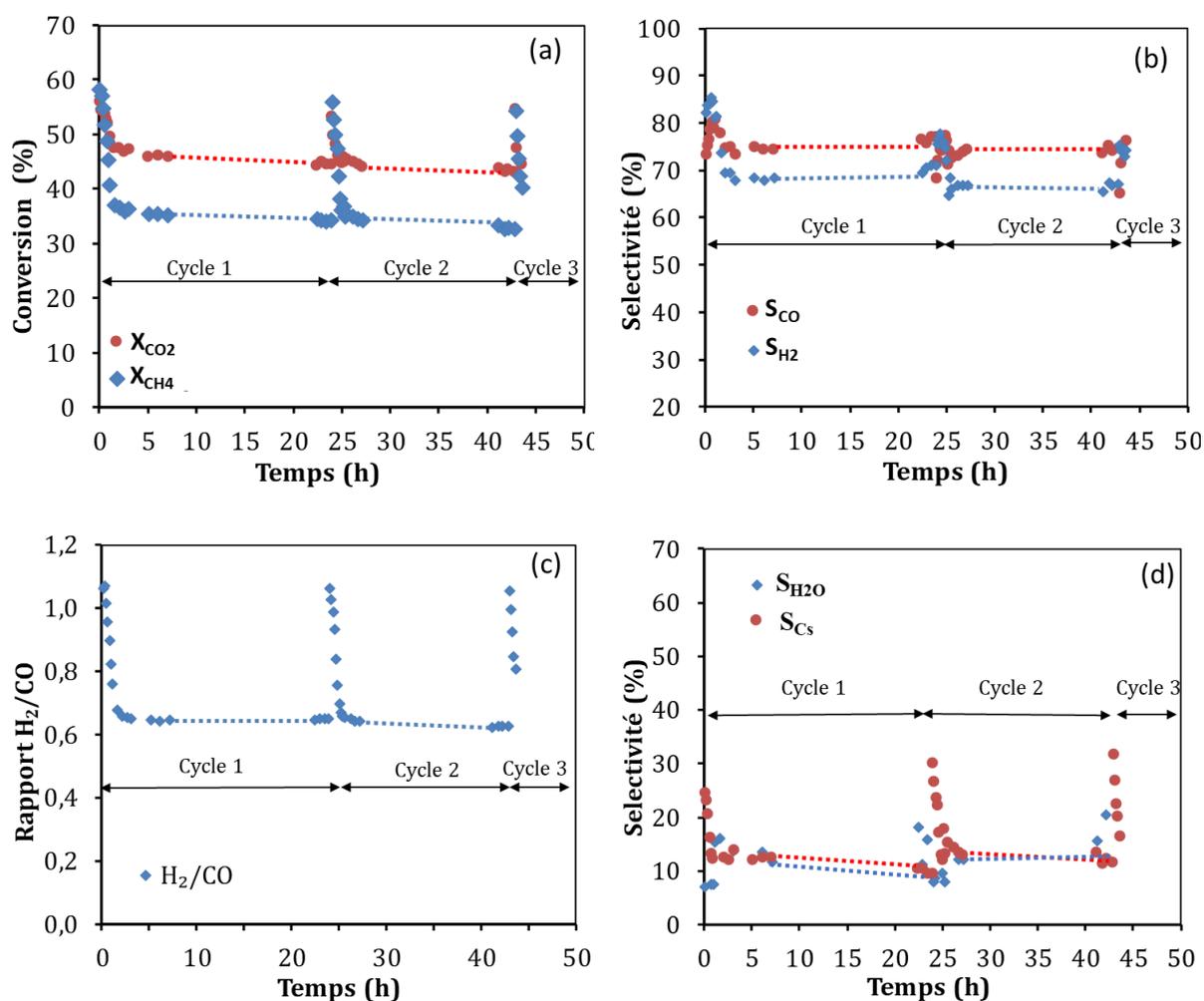


Figure 133 : Résultats du test de régénération catalytique en reformage à sec du méthane à 700 °C, rapport molaire de départ  $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,0/1,1$  ;  $\text{WHSV} = 17,2 \text{ L.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$  : (a) Conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  ; (b) : Sélectivité en  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2$  ; (c) : rapport molaire  $\text{H}_2/\text{CO}$  ; (d) : sélectivité en eau et carbone solide

Pour le premier cycle, les conversions de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  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  $\text{CH}_4$  est plus importante que la conversion de  $\text{CO}_2$ . Cela peut être expliqué par le craquage du méthane en  $\text{H}_2$ . Cependant, la conversion de  $\text{CH}_4$  diminue rapidement et devient inférieure à la conversion de  $\text{CO}_2$ . Cela est expliqué par l'effet de la réaction RWGS qui transforme  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2$  en  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Cela est observé clairement sur l'évolution de  $\text{H}_2$  (Figure 133 b). La sélectivité en  $\text{H}_2$  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  $\text{H}_2/\text{CO}$  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  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  diminuent légèrement de 36,5 à 34% et de 47,5 à 44,5% respectivement. Les sélectivités de  $\text{H}_2$  et de  $\text{CO}$  sont aussi stables autour de 68 et 75%

respectivement pendant le 1<sup>er</sup> 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 utilisé du cycle 1 devrait contenir une quantité non négligeable de carbone solide. Ce carbone solide a été éliminé par la combustion sous 1% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Puis le catalyseur a été réactivé par une réduction *in-situ* sous 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. Après la 1<sup>ère</sup> 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 1<sup>er</sup> cycle, l'activité du catalyseur régénéré baisse rapidement avant de devenir stable pendant le 2<sup>ème</sup> cycle. Le comportement catalytique du catalyseur est similaire pendant les deux cycles 1 et 2. Une augmentation progressive de la pression a également été observée. Au bout de 48 h de réaction, le catalyseur a été régénéré une 2<sup>ème</sup> 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 3<sup>ème</sup> 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.

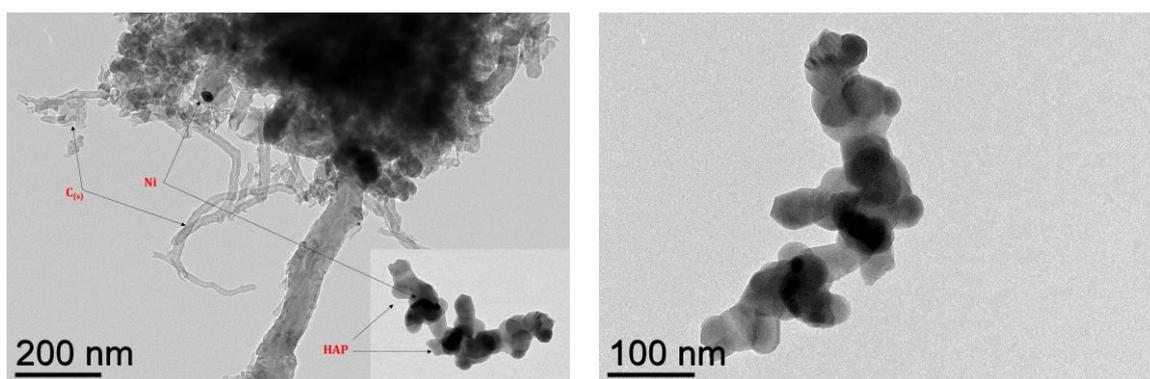


Figure 134 : Images MET du catalyseur utilisé après le test de régénération en RSB

#### 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<sub>4</sub> supérieur à 400 (h<sup>-1</sup>) ; le 2<sup>ème</sup> groupe contient les catalyseurs efficaces correspondants au TOF moyen de CH<sub>4</sub> entre de 250 à 400 (h<sup>-1</sup>) ; et le 3<sup>ème</sup> groupe contient les catalyseurs qui ont le TOF moyen de CH<sub>4</sub> inférieur à 250 (h<sup>-1</sup>). 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'ajout de MgO au support Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [189] entraîne la formation de la phase MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qui est stable et qui favorise l'adsorption de CO<sub>2</sub> 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 2<sup>ème</sup> groupe avec le TOF moyen de CH<sub>4</sub> allant jusqu'à 350 (h<sup>-1</sup>). Toutefois, la taille des particules de Ni de ce catalyseur n'est pas assez petite pour résister à la formation du carbone solide, entraînant 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>) 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 :  $\text{mol}_{\text{réactif}}^{\text{converti}} \cdot \text{mol}_{\text{Ni}_{\text{total}}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$  ou  $\text{h}^{-1}$ ) ; S : sélectivité (définition dans le chapitre 3)

RSB														
Catalyseur	%Ni (massique)	T réaction (°C)	P totale (bar)	Q <sub>CH4</sub> /entrée (mL/min)	Q <sub>CO2</sub> /entrée (mL/min)	Q <sub>H2O</sub> /entrée (mL/min)	Q <sub>O2</sub> /entrée (mL/min)	$TOF_{CH_4}^{moyen}$ (h <sup>-1</sup> ) (initial-fin) pendant (x) h	$TOF_{CO_2}^{moyen}$ (h <sup>-1</sup> ) (initial-fin) pendant (x) h	S <sub>H2</sub> , %	S <sub>CO</sub> , %	S <sub>H2O</sub> , %	S <sub>CS</sub> , %	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,4	800	1	15	15	0	0	236 (12)	279 (12)	-	-	-	-	[193]
Ni-Mo <sub>2</sub> C/La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	750	1	49	49	0	0	552-552 (10)	638-638 (10)	-	-	-	-	[189]
Ni/MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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 <sub>2</sub>	10	760	1	25	25	0	0	99-78 (105)	108-96(105)	-	-	-	-	[195]
Ni/CeO <sub>2</sub> -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 <sub>2</sub> HT	4,8	800	1	15,4	3,1	0,005	3,1	734-734 (100)	146-146 (100)	-	-	-	-	[191]
Ni/ZrO <sub>2</sub> Ipm	4,8	800	1	15,4	3,1	0,005	3,1	711-139 (25)	142-29 (25)	-	-	-	-	[191]
Ni/ $\beta$ -SiC	3,9	800	1	3,59	4,12	1,39	2,11	429-398 (4)	61-12(4)	-	-	-	-	[197]
Ni@SiO <sub>2</sub>	11	750	1	25	12,5	0,01	2,5	118-118 (4)	38-38 (4)					[198]
Ni-La/CeO <sub>2</sub> (10%La)	5	800	1	123,8	56,9	0,042	12,4	687,6	285,0	10 0	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.