

---

## 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 ( $\text{CH}_4$ ), le dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), mais d'autres composés sont aussi présents dans un biogaz tels que l'azote ( $\text{N}_2$ ), l'hydrogène ( $\text{H}_2$ ), l'hydrosulfure ( $\text{H}_2\text{S}$ ), l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ), l'oxygène ( $\text{O}_2$ ), la vapeur d'eau, des siloxanes, le monoxyde de carbone ( $\text{CO}$ ), 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  $\text{mg}/\text{m}^3$ ), de sulfure d'hydrogène (0 à 10000  $\text{ppm}_v$ ), d'ammoniac (0 à 100 ppm), et de siloxanes (0 à 41  $\text{mg}_{\text{Si}}/\text{m}^3$ ). 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  $\text{ppm}_v$ ), des composés organiques volatils (0 à 4500  $\text{mg}/\text{m}^3$ ), et des siloxanes (0 à 50  $\text{mg}_{\text{Si}}/\text{m}^3$ ) [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 ( $\text{CH}_4$ ), le propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) 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<sup>3</sup> qui est plus faible que celui du gaz naturel (environ 32,6 MJ/m<sup>3</sup>) [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  $\text{CO}_2$  et d'autres polluants (gaz acides, hydrocarbures type COVs, particules fines...) dans l'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 ( $\text{CO}_2$ ) 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 États-Unis, par Standard Oil. L'année suivante, une autre usine a été installée à Baton-Rouge, Louisiane, aux États-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 2<sup>ème</sup> 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<sub>2</sub> et contient encore du CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, et des traces de CO. La composition typique est de 70-80% H<sub>2</sub>, 15-25% CO<sub>2</sub>, 3-6% CH<sub>4</sub>, 1-3% CO (% vol.). Pour obtenir H<sub>2</sub> 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<sub>4</sub>, CO etc. Dans certains procédés de PSA, le CO<sub>2</sub> 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	$\Delta_r H_{298}^\circ$ , 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	$CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO + 2H_2$	-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	$C + \frac{1}{2} O_2 \rightleftharpoons CO$	-110,5	eq. 10
Oxydation totale du carbone solide	$C + O_2 \rightleftharpoons CO_2$	-393,5	eq. 11
Hydrogénation de CO <sub>2</sub>	$2H_2 + CO_2 \rightleftharpoons C + 2H_2O$	-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<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) 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<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> à partir de CH<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O (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<sub>4</sub> a ensuite été déterminée comme la somme des deux réactions (I) et (II) dans le schéma de la Figure 2.

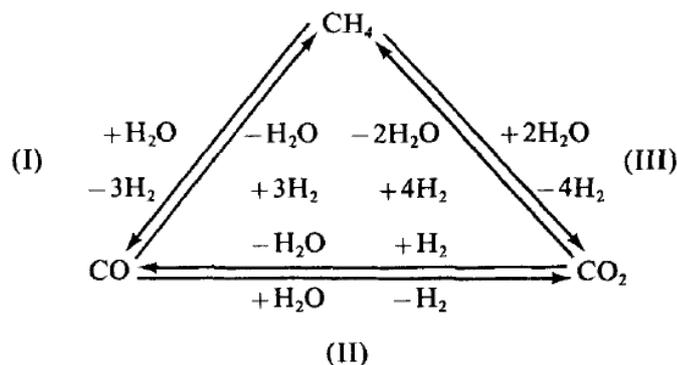


Figure 2 : Schéma de la formation de CO et CO<sub>2</sub> et disparition de CH<sub>4</sub> dans le vaporeformage selon Xu et Froment [21]

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] :

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

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

$K_i = 0,2088, 0,5254$  et  $2,069 \text{ kmol}\cdot\text{bar}^{0,5} \text{ kg}_{\text{cat}}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$  at 773, 798 et 823 K,

$P_i$  : pression partielle des espèces,  $i = \text{CH}_4, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2, \text{CO}$ , bar ;

$K_i$  : constante d'adsorption des espèces,  $i = \text{CH}_4, \text{H}_2, \text{CO}, \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{bar}^{-1}$

Tableau 2 : Paramètres estimés 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  $\text{CO}_2$  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  $\text{H}_2/\text{CO}$  égal possiblement à 1/1 au rapport stœchiométrique de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$ . 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  $\text{H}_2/\text{CO}$  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 :

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

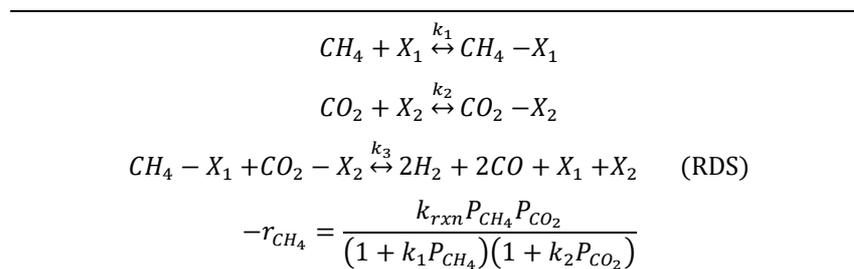
Où :  $P_i$  est la pression partielle du composant  $i$  ( $i$  :  $CH_4$  ou  $CO_2$ ) et  $k$  est la constante cinétique apparente.  $\alpha$  et  $\beta$  sont les ordres partiels de la réaction qui sont variés avec chaque type du catalyseur alors que  $r_{CH_4}$  est la vitesse de la réaction.

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.

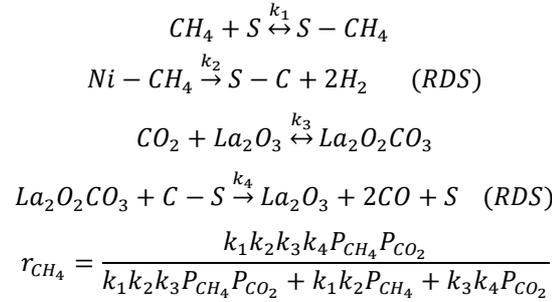
La cinétique du RSB sur le catalyseur de Co/ $La_2O_3$  a été étudiée par Ayodele et al. [33]. Six modèles différents de LHHW dérivés du mécanisme d'un site unique (adsorption de réactifs  $CH_4$  et  $CO_2$  sur le même site actif) et de double sites ( $CH_4$  et  $CO_2$  adsorbés favorablement sur 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]



Verykios et al. ont étudié le mécanisme du RSB sur le catalyseur de Ni/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Par l'analyse DRX et FTIR, ils ont montré qu'il existe une phase relativement stable de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> provenant de CO<sub>2</sub> et La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [34]. Les phases de La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont responsables de la formation de CO car ils jouent le rôle d'une source d'oxygène [35]. Cependant, la dissociation de CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proposé par Verykios et al.



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<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, 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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, mais il produit aussi un rapport molaire de H<sub>2</sub>/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<sub>4</sub>, 5-50% CO<sub>2</sub>, 5-40% N<sub>2</sub>, 0-5% O<sub>2</sub>, 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<sub>2</sub> (environ 9%), H<sub>2</sub>O (environ 19%), O<sub>2</sub> (environ 2,5%) et N<sub>2</sub>. La plus grande difficulté de la valorisation de ces fumées concerne la teneur élevée en N<sub>2</sub> 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<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>. Dans cette étude, afin de simplifier le modèle de loi de puissance, la pression partielle de CH<sub>4</sub> et d'O<sub>2</sub> sont maintenue constantes.

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

Où :  $i$  est CH<sub>4</sub> ou CO<sub>2</sub>

$r_i$  est la vitesse de réaction de CH<sub>4</sub> ou de CO<sub>2</sub>

$A$  est le facteur pré-exponentiel,

$E_{app}$  est l'énergie d'activation apparente de la conversion de CH<sub>4</sub> ou de CO<sub>2</sub>,

$\alpha,i$  et  $\beta,i$  sont les ordres de réaction partiels de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, respectivement,

$P_{CO_2}$  et  $P_{H_2O}$  sont les pressions partielles de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O, respectivement.

L'énergie d'activation et l'ordre de la réaction pour les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O 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<sub>2</sub> baisse. Par ailleurs, la réaction de WGS peut partiellement contribuer à la baisse de la conversion de CO<sub>2</sub> lorsque la pression partielle de l'eau augmente [38].

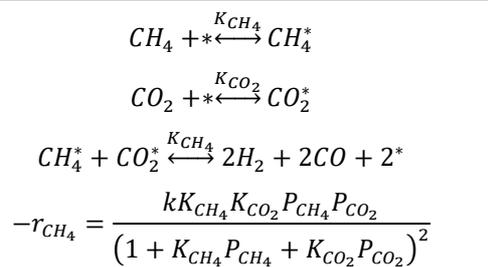
Tableau 5 : Energie d'activation et ordre de réaction pour le tri-reformage du méthane sur différents catalyseurs (Song et Pan 2004 [38])

Catalyseur	Température (K)	Energie d'activation apparente, E <sub>app</sub> (kJ/mol)		Ordre de la réaction			
		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>	
		CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	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<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> 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]



\* 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  $CO_2$ ,  $K_{CO_2}$  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 <sub>2</sub> /CO	H <sub>2</sub> /CO = 3, ce qui est favorable pour la production d'hydrogène	H <sub>2</sub> /CO = 1, ce qui est le moins favorable pour la production d'hydrogène parmi les 3 procédés considérés	H <sub>2</sub> /CO = 1,5-2, 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/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Aux conditions de 800 °C et 1 atm, très peu de carbone solide a été formé sur le catalyseur Pd/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et il n'y a pas eu de coke déposé sur les catalyseurs Rh/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ir/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pt/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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<sub>(x)</sub>/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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  :  $\text{Rh} > \text{Ni} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Ir} > \text{Co}$
- Sur  $\text{SiO}_2$  :  $\text{Ni} > \text{Ru} > \text{Rh}, \text{Ir} > \text{Co}, \text{Pt}$

Les catalyseurs à base de métaux de transition comme Ni, Cu, Cu\_Co supportés sur différents supports tels que MgO, MgO\_CeZrO,  $\text{Mg}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}$ , CeO,  $\beta\text{-SiC}$ , ZrO<sub>2</sub>, 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  $\text{H}_2/\text{CO}$  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  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 2,0 accompagné par une conversion élevée de  $\text{CO}_2$ , la meilleure composition d'alimentation (rapport molaire) serait :  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1/0,3-0,4/0,6-0,8/0,1-0,2$ . Pour obtenir le rapport molaire de  $\text{H}_2/\text{CO}$  de 1,5, il faut utiliser le mélange d'alimentation dont le rapport molaire de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1/0,4-0,5/0,4-0,5/0,1-0,2$  [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 par une baisse de la conversion de  $\text{CO}_2$  [38] et un risque de ré-oxydation du catalyseur [49].

- L'augmentation de la température de réaction permet d'augmenter la conversion de  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  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  $\text{H}_2/\text{CO}$  peut être baissé par l'augmentation de la température de réaction. D'autre part, si le reformage du  $\text{CH}_4$  par  $\text{CO}_2$  (donc réaction de RSB) est prédominant par rapport au reformage par  $\text{H}_2\text{O}$  (donc réaction de vaporeformage), le rapport molaire de  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtenu baisse. Par conséquent, en termes de capacité à convertir le  $\text{CO}_2$  en présence de  $\text{H}_2\text{O}$ , le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  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 <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> et rapport H <sub>2</sub> /CO									
Catalyseur	T (°C)	P (atm)	X <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)	H <sub>2</sub> /CO	CH <sub>4</sub> /CO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O/O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (ou He)	Durée (h)	Année	Ref.
Réacteur à lit fluidisé									
Ni <sub>0,15</sub> Mg <sub>0,85</sub> O	850	1	100	28	0,9	35/35/0/30/0	1	2004	[50]
Ni <sub>0,15</sub> Mg <sub>0,85</sub> O	800	1	79	-	2,0	50/10/10/30/0	5	2004	[50]
Ni <sub>0,15</sub> Mg <sub>0,85</sub> 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 <sub>0,75</sub> Ti <sub>0,25</sub> O	850	1	95	83	1,6	1/0,48/0,54/0,1/0	50	2007	[49]
Ni-La-CeO <sub>2</sub>	800	1	93	84		1/0,55/0,55/0,1	6	2011	[41]
Ni-MgO-(Ce,Zr)O <sub>2</sub>	800	1	99,6	65,6	2,2	1/0,7/0,5/0,2	4	2012	[51]
Rh-Ni/Ce-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	800	1	99,1	39,1	1,7	1/0,67/1/0,25	-	2013	[52]
Ce <sub>0,7</sub> La <sub>0,2</sub> Ni <sub>0,1</sub> O <sub>2-γ</sub>	800		94		1,6-1,64	1/0,46/0,46/0,05	150	2014	[53]
NiCeO <sub>2</sub>	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 <sub>2</sub>	800	1	95	95	1,9	1/0,42/0,2/0,2/3,6	100	2016	[56]
NiMg/Ce <sub>0,6</sub> Zr <sub>0,4</sub> O <sub>2</sub>	770	3	99	60	1,7	1/0,71/0,20/0,63	4	2019	[39]
Ni/CeZrO <sub>2</sub> /MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	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,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$ , sur l'activité catalytique du nickel (10% en masse) dans le RSB. Le catalyseur Ni/ $\text{CeO}_2$  est le plus actif pour la conversion de  $\text{CH}_4$ , alors que le Ni/ $\text{ZrO}_2$  montre la meilleure stabilité catalytique grâce à la présence des sites basiques et la stabilité thermique du support  $\text{ZrO}_2$ .

Lou et al. [63] ont réussi à préparer un catalyseur très stable de Ni/ $\text{ZrO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CH}_4$  (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  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et des mélanges d'oxydes comme le Siral10 ( $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et Pural MG30 (30% MgO, 70%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 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  $\text{H}_2$  peut être classée comme suit : Ni/ $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  > Ni/ $\text{ZrO}_2$  > Ni/Pural MG30 > Ni/Siral10 > Ni/ $\text{TiO}_2$  > Ni/MgO > Ni/ $\text{SiO}_2$ . La forte interaction entre Ni et le support mésoporeux de  $\text{La}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$  entraîne une bonne résistance à la formation de carbone solide, expliquant la performance de ce catalyseur [68].

Les catalyseurs à base de  $\text{CeO}_2$  ( $\text{CeO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ ) 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  $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ . L'ajout le  $\text{ZrO}_2$  au  $\text{CeO}_2$  permet d'améliorer la stabilité thermique et la mobilité d'oxygène comparé au support  $\text{CeO}_2$  seul [69].

Les supports catalytiques qui sont souvent utilisés pour le tri-reformage du méthane sont montrés dans le Tableau 8. Comme  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  et ainsi augmenter sa conversion [38]. Les supports les plus couramment étudiés dans le tri-reformage sont donc MgO,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ -MgO,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\beta$ -SiC, et  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Song et Pan ont étudié les catalyseurs à base de nickel supporté sur les supports  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , MgO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  (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  $\text{CH}_4$ , et environ 80 % de conversion de  $\text{CO}_2$ ) ont été obtenues et le rapport molaire  $\text{H}_2/\text{CO}$

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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> dépend fortement de l'interaction entre le métal et le support. L'ordre de conversion de CO<sub>2</sub> dans le tri-reformage est comme suit [38]:



La conversion de CO<sub>2</sub> élevée sur le catalyseur Ni/MgO et Ni/MgO-CeZrO a été attribuée à l'interaction forte entre CO<sub>2</sub> et MgO [38].

Garcia et al. ont étudié le reformage du méthane avec des catalyseurs à base de nickel sur les supports Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, β-SiC, YSZ (zircone stabilisée à l'yttria) et YSZ-O<sub>2</sub> (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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> montre la plus faible performance catalytique, qui est attribuée à la formation de la phase spinelle inactive NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [70]. Le catalyseur Ni/CeO<sub>2</sub> ayant la basicité la plus élevée, conduit au rapport H<sub>2</sub>/CO le plus faible. Celui-ci est associé à la capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub> élevée de ce catalyseur qui favorise le RSB [70]. Finalement, sous les conditions similaires, les catalyseurs Ni/CeO<sub>2</sub> 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<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>) 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/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Ni/MgAlO (MgAlO : oxydes mixtes de MgO et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 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 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 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<sub>4</sub> sur les sites de Rh.

Hou et al. [43] ont également étudié l'effet promoteur de Rh sur le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour le RSB et ont trouvé des résultats plutôt contradictoires à ceux de Lucrédio et al. [74]. Le catalyseur Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a une vitesse de formation de coke élevé (17,2 mg coke/mg<sub>catalyseur</sub>/h) et des conversions de CH<sub>4</sub> de 62,0% et de CO<sub>2</sub> 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, promu 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour le procédé RSB. Ils ont constaté que l'activité catalytique de Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  pourrait être améliorée en ajoutant du Pt. En détail, le catalyseur bimétallique (0,4Pt-4Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) est le plus actif avec 69% de conversion du méthane par rapport aux catalyseurs monométalliques de 4Ni/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (60%) et 0,4Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (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  $\text{CO}_2$  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  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  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  $\text{CO}_2$  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/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , synthétisé par la méthode de sol-gel. Le catalyseur initial Ni/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  montre la conversion de  $\text{CH}_4$  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/ $\text{Mg}_x\text{Ti}_{(1-x)}\text{O}$  ( $x = 0,25 ; 0,5 ; 0,75$ ) à 850 °C et à 0,1 MPa avec la composition de  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=1/0,48/0,54/0,1$  (rapport molaire) (débit de  $\text{CH}_4 = 250 \text{ mL}/\text{min}$ ). 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  $\text{TiO}_2$  au support MgO permet d'empêcher la formation de cette solution solide, entraînant une bonne stabilité catalytique des catalyseurs NiO/ $\text{Mg}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}$  et NiO/ $\text{Mg}_{0,75}\text{Ti}_{0,25}\text{O}$  [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  $\text{CeO}_2$  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  $\text{CO}_2$  [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'empoisonnement, 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  $450\text{ }^\circ\text{C}$  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  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . 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  $650\text{ }^\circ\text{C}$ . 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)  $C_\alpha$  ; le carbone amorphe sous forme

de films ou filaments  $C_\beta$ ; le carbone vermiculaire (carbone polymérique amorphe sous forme de filaments, fibres ou whisker)  $C_v$ ; le carbure de métal massique (carbure de nickel)  $C_\gamma$ ; et le carbone graphitique cristalline (sous forme de plaquette ou de film)  $C_c$ . Le  $C_\alpha$  est formé à basse température autour de 200-400 °C. Il peut être transformé en  $C_\beta$ , en carbure de nickel ( $C_\gamma$ ), ou en  $C_v$ . A haute température, les deux formes  $C_\alpha$  et  $C_\beta$  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 :  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . 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 :  $a = b = 9,443 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,882 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  [97].

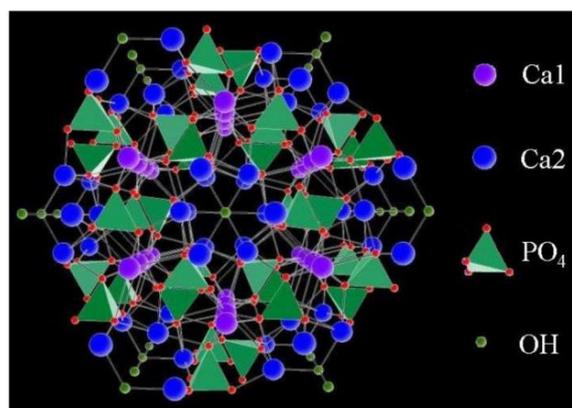


Figure 3 : Structure de la maille d'hydroxyapatite, projection selon l'axe [001] [98]

La structure cristalline de l'hydroxyapatite est formée par l'assemblage compacté des tétraèdres de  $\text{PO}_4$  dans lesquels le phosphore est au centre et les oxygènes sont aux sommets. Chaque tétraèdre de  $\text{PO}_4$  est partagé par une colonne et délimite deux types de tunnels non-connectés [96]. Le premier type de tunnel a un diamètre de  $2,5 \text{ \AA}$ , et est entouré par des atomes de  $\text{Ca}_{(I)}$ . Ces derniers sont en coordination 9 avec des atomes d'oxygène des tétraèdres  $\text{PO}_4$  conduisant à la formation des polyèdres. Le deuxième type de tunnel a un diamètre de  $3\text{-}4,5 \text{ \AA}$ , et joue un rôle important sur les propriétés physico-chimiques d'HAP. Ce tunnel, sous forme hélicoïdale, est entouré par des atomes de  $\text{Ca}_{(II)}$  qui sont en coordination 7 avec six atomes d'oxygène du tétraèdre  $\text{PO}_4$  et un groupe d'hydroxyle  $\text{OH}^-$  [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  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . 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  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$  ( $0 < x < 1$ ) [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  $\geq 1,67$  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]:

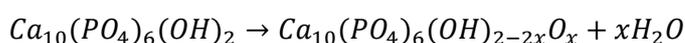
Tableau 9 : Effets qualitatifs de certains substituants à la HAP [104]

Substituant	Rayon ionique, Å	Paramètre du réseau cristallin		Cristallinité
		a, Å	c, Å	
Substitution de Ca <sup>2+</sup>				
Ca <sup>2+</sup>	0,99	9,443	6,882	
Pb <sup>2+</sup>	1,12	+	+	ic
Ba <sup>2+</sup>	1,34	+	+	-
Pb <sup>2+</sup>	1,20	+	+	-
K <sup>+</sup>	1,33	+	ic	ic
Na <sup>+</sup>	0,97	ic	ic	ic
Mg <sup>2+</sup>	0,66	-b	-b	-
Cd <sup>2+</sup>	0,97	-b	-b	-
Mn <sup>2+</sup>	0,80	-	-	-
Substitution de PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>				
CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>		-	+	-
HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		+	ic	ic
Substitution de OH <sup>-</sup>				
F <sup>-</sup>	1,36	-	ic	+
Cl <sup>-</sup>	1,81	+	-	ic

(+) = augmentation ; (-) = diminution ; (ic) = inchangé ; <sup>b</sup> = 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<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), DCPD (dicalcium phosphate dihydrate, ou brushite, CaHPO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O), DCPA (dicalcium phosphate anhydride, ou monétite, CaHPO<sub>4</sub>), 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 continuellement vers 1000-1360 °C pour former l'oxyapatite (OAP) selon l'équation suivante [107] :



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] :



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 réactions chimiques, le centre RAPSODEE apparaît comme un 2<sup>ème</sup> 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 étudiées dans le RSB. Les catalyseurs à base de Ni supportés sur ces supports sont comparables aux meilleurs catalyseurs Ni/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> 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'empoisonnement, 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<sub>2</sub>S 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.