

---

# Performance catalytique des catalyseurs à base de nickel dans le reformage à sec du méthane

## 4.1. Introduction

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

## 4.2. Impact du temps de contact

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

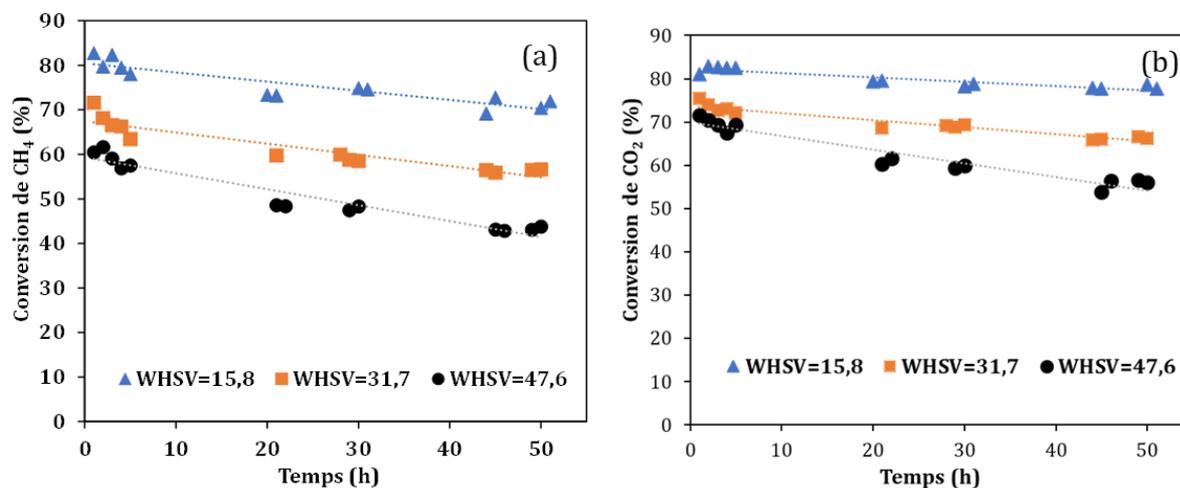
Tableau 29 : Valeur de la pression dans les tests catalytiques selon les niveaux de WHSV

Catalyseur	WHSV (L.g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> .h <sup>-1</sup> )	P <sub>initiale</sub> (bar)	P <sub>finale</sub> (bar)
5Ni/HAP1,67	15,80	1,75	1,88
	31,70	2,60	2,80
	47,60	3,50	4,20
5Ni/0,3Mg_HAP	15,80	1,78	1,80
	31,70	2,75	2,96
	47,60	3,20	3,45

#### 4.2.1. Catalyseur 5Ni/HAP1,67

La Figure 64 montre l'évolution de la conversion de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, et de la sélectivité en H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O et C<sub>s</sub> ainsi que le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO en fonction du temps de réaction et de WHSV. Pour chaque valeur de WHSV, une diminution de l'activité catalytique est observée pendant la réaction. La conversion de CH<sub>4</sub> diminue de 83 à 72%, de 72 à 57%, et de 61 à 44% correspondant respectivement aux trois niveaux WHSV de 15,8, 31,7 et 47,6 L.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> pendant les 50 h de réaction. Des tendances similaires sont aussi observées pour la conversion de CO<sub>2</sub>. En reformage à sec du méthane, la désactivation catalytique est souvent attribuée au dépôt de carbone solide (C<sub>s</sub>) sur la surface du catalyseur, et au frittage thermique du catalyseur conduisant à une augmentation de la taille des particules de nickel. Cela sera mis en évidence par les analyses microscopiques.

Pour un temps de réaction donné, les conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> diminuent significativement lorsque WHSV augmente de 15,8 à 47,6 L.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> (Figure 64 a, b). En fait, l'augmentation du WHSV réduit la probabilité d'une molécule de réactif d'être transformée en produits [166]. La sélectivité en H<sub>2</sub> et CO (produits principaux du procédé) atteint des valeurs initiales d'environ 98 et 85%, respectivement. Au cours de la réaction, elles diminuent légèrement. Comme pour la conversion, à un temps de réaction donné, la sélectivité en H<sub>2</sub> et CO diminue par l'augmentation du WHSV. Par conséquent, la sélectivité en H<sub>2</sub>O et carbone solide (produits secondaires) se trouve respectivement de 6 à 12% et de 5 à 12%. La sélectivité élevée en carbone solide explique la désactivation en continu de l'activité catalytique du catalyseur. Cela sera confirmé par les analyses microscopiques, présentées plus loin.



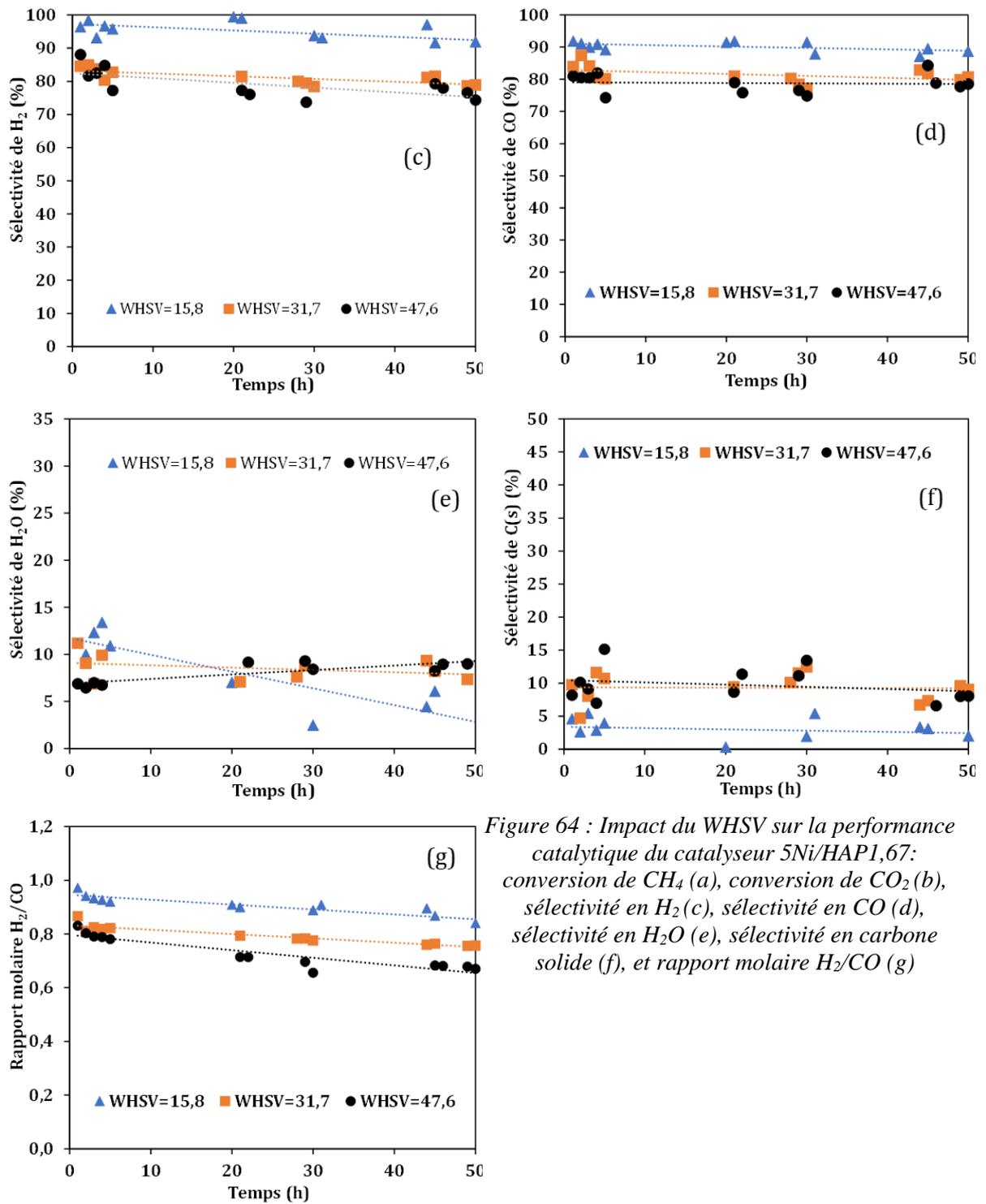
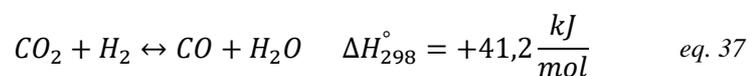


Figure 64 : Impact du WHSV sur la performance catalytique du catalyseur 5Ni/HAP1,67: conversion de CH<sub>4</sub> (a), conversion de CO<sub>2</sub> (b), sélectivité en H<sub>2</sub> (c), sélectivité en CO (d), sélectivité en H<sub>2</sub>O (e), sélectivité en carbone solide (f), et rapport molaire H<sub>2</sub>/CO (g)

Pour toutes les valeurs de WHSV étudiées, la conversion de CO<sub>2</sub> est toujours plus élevée que celle de CH<sub>4</sub>. Cela peut être expliqué par la réaction de RWGS (eq. 37), conduisant à une consommation supplémentaire de CO<sub>2</sub> en formant de l'eau comme produit secondaire [167]. Par conséquent, le rapport molaire de H<sub>2</sub>/CO est inférieur à l'unité dans tous les cas. Ce rapport diminue quand WHSV augmente ce qui est expliqué par une augmentation de la sélectivité en H<sub>2</sub>O pas vrai dans les 3 cas (Figure 64 e ?). Pour la production d'hydrogène, la diminution du rapport molaire de H<sub>2</sub>/CO n'est pas souhaitée.



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

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

$$\text{Bilan hydrogène} = \frac{\dot{n}_{H \text{ atomique}_{total}}^{sortie}}{\dot{n}_{H \text{ atomique}_{total}}^{entrée}} \quad \text{eq. 38}$$

Où  $\dot{n}_{H \text{ atomique}_{total}}^{entrée}$  est le débit total (mmol/min) d'atomes d'hydrogène alimentés au réacteur ( $\text{CH}_4$  d'entrée), et  $\dot{n}_{H \text{ atomique}_{total}}^{sortie}$  est le débit total (mmol/min) d'atomes d'hydrogène en sortie du réacteur sous forme des réactifs non réagis, et produits principaux et secondaires quantifiés ( $\text{CH}_4$  non réagi,  $\text{H}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ).

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

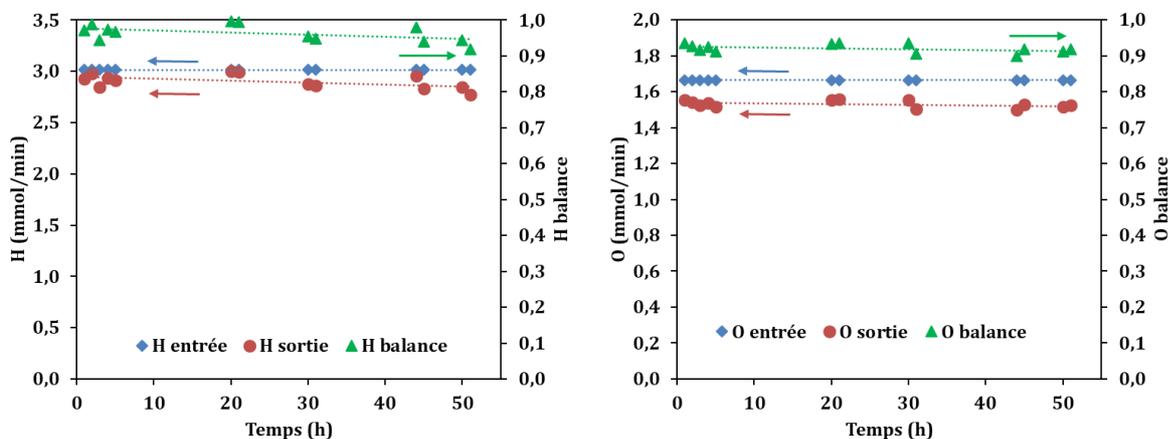
$$\text{Bilan oxygène} = \frac{\dot{n}_{O \text{ atomique}_{total}}^{sortie}}{\dot{n}_{O \text{ atomique}_{total}}^{entrée}} \quad \text{eq. 39}$$

Où  $\dot{n}_{O \text{ atomique}_{total}}^{entrée}$  est le débit total (mmol/min) d'atomes d'oxygène alimentés au réacteur ( $\text{CO}_2$  d'entrée) et  $\dot{n}_{O \text{ atomique}_{total}}^{sortie}$  est le débit total (mmol/min) d'atomes d'oxygène en sortie du réacteur sous forme des réactifs non réagis, et des produits principaux et secondaires quantifiés ( $\text{CO}_2$  non réagi,  $\text{CO}$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ).

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

$$\text{Bilan carbone} = \frac{\dot{n}_{C \text{ atomique}_{total}}^{sortie}}{\dot{n}_{C \text{ atomique}_{total}}^{entrée}} \quad \text{eq. 40}$$

Où  $\dot{n}_{C \text{ atomique}_{total}}^{entrée}$  est le débit total (mmol/min) d'atomes de carbone alimentés au réacteur ( $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  d'entrée) et  $\dot{n}_{C \text{ atomique}_{total}}^{sortie}$  est le débit total (mmol/min) d'atomes de carbone en sortie du réacteur sous forme des réactifs non réagis, et des produits principaux et secondaires quantifiés ( $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}_2$  non réagis et  $\text{CO}$ ). Malgré la formation de carbone solide qui s'accumule dans le lit de catalyseur, il n'est pas possible de déterminer expérimentalement le débit du carbone solide formé au cours de la réaction avec notre système de réacteur, et le bilan du carbone ne prend pas en compte la formation du carbone solide.



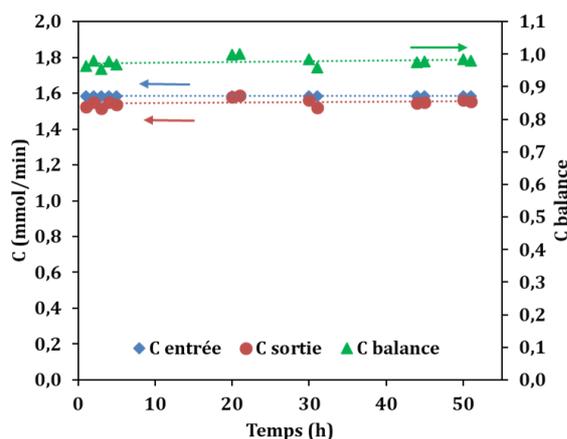
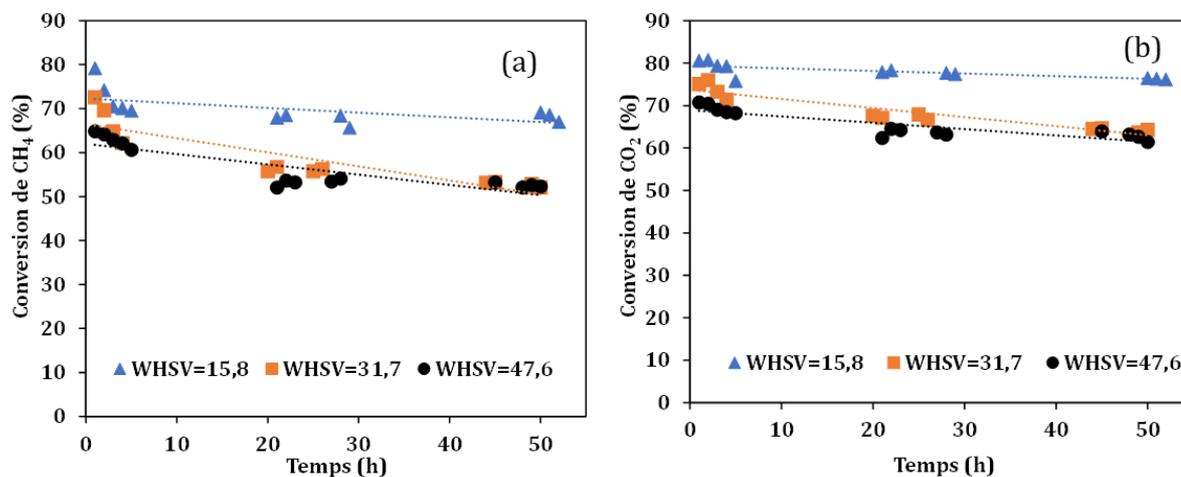


Figure 65 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 au WHSV de  $15,8 \text{ L.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$

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

#### 4.2.2. Catalyseur 5Ni/0,3Mg\_HAP

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



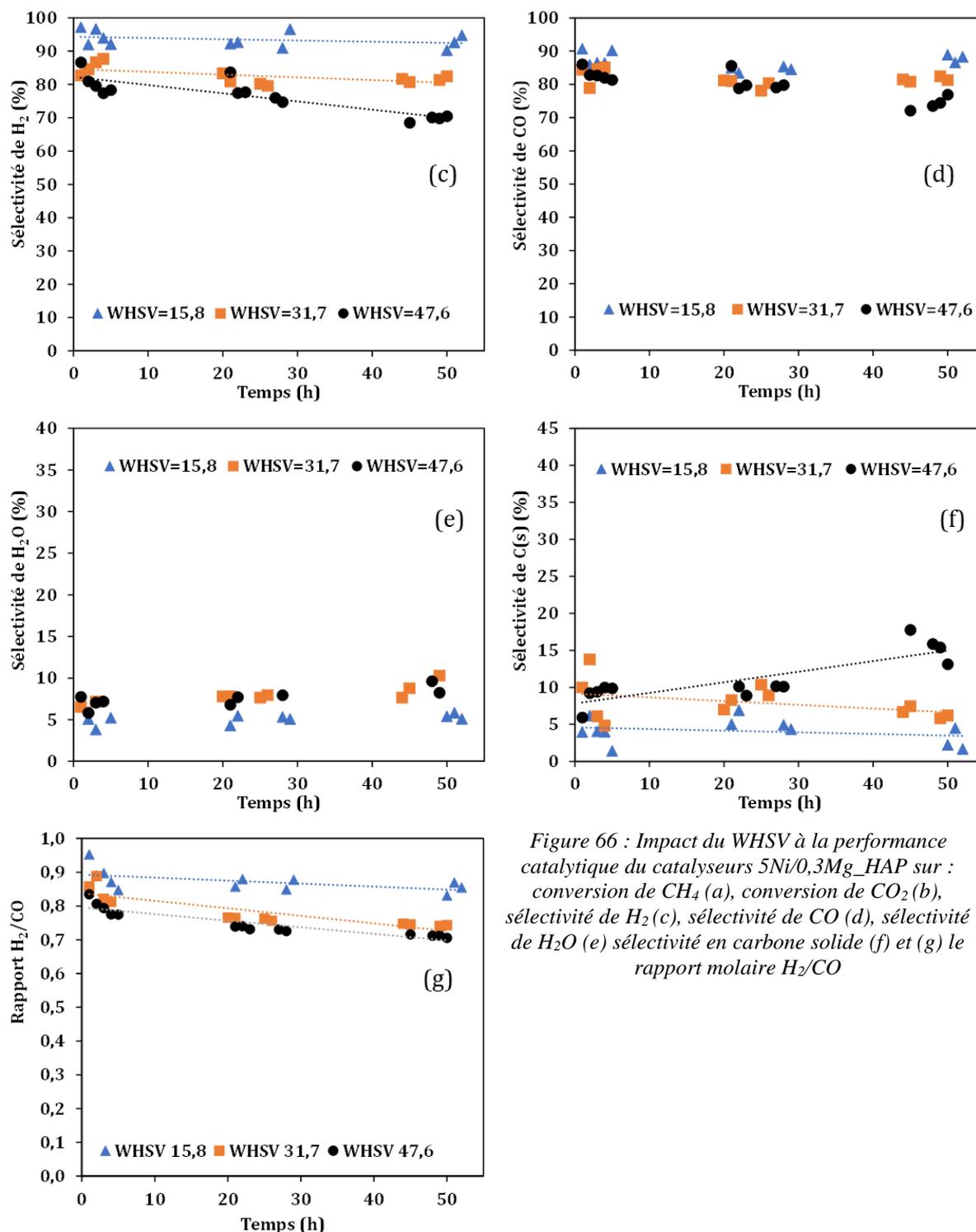


Figure 66 : Impact du WHSV à la performance catalytique du catalyseurs 5Ni/0,3Mg\_HAP sur : conversion de CH<sub>4</sub> (a), conversion de CO<sub>2</sub> (b), sélectivité de H<sub>2</sub> (c), sélectivité de CO (d), sélectivité de H<sub>2</sub>O (e) sélectivité en carbone solide (f) et (g) le rapport molaire H<sub>2</sub>/CO

D'une manière globale, les résultats observés avec ce catalyseur sont similaires à ceux obtenus avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67. Pour chaque valeur de WHSV, une désactivation catalytique est observée qui correspond à une diminution consécutive de la conversion de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> en fonction du temps de réaction. Cette désactivation est moins importante à faible WHSV (15,8 L.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>) comparée à celle aux WHSV plus élevés (31,7 et 47,6 L.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>) (Figure 66 a, b). Les valeurs de la conversion de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> sont comparables à celles obtenus avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 (Figure 65). La sélectivité en H<sub>2</sub> diminue aussi avec le temps, en raison de la réaction RWGS, qui produit de l'eau comme produit secondaire. La sélectivité en H<sub>2</sub>O est stable en fonction du temps de réaction mais augmente avec la valeur WHSV. La sélectivité en CO semble stable ou baisse légèrement à haute valeur de WHSV (la

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

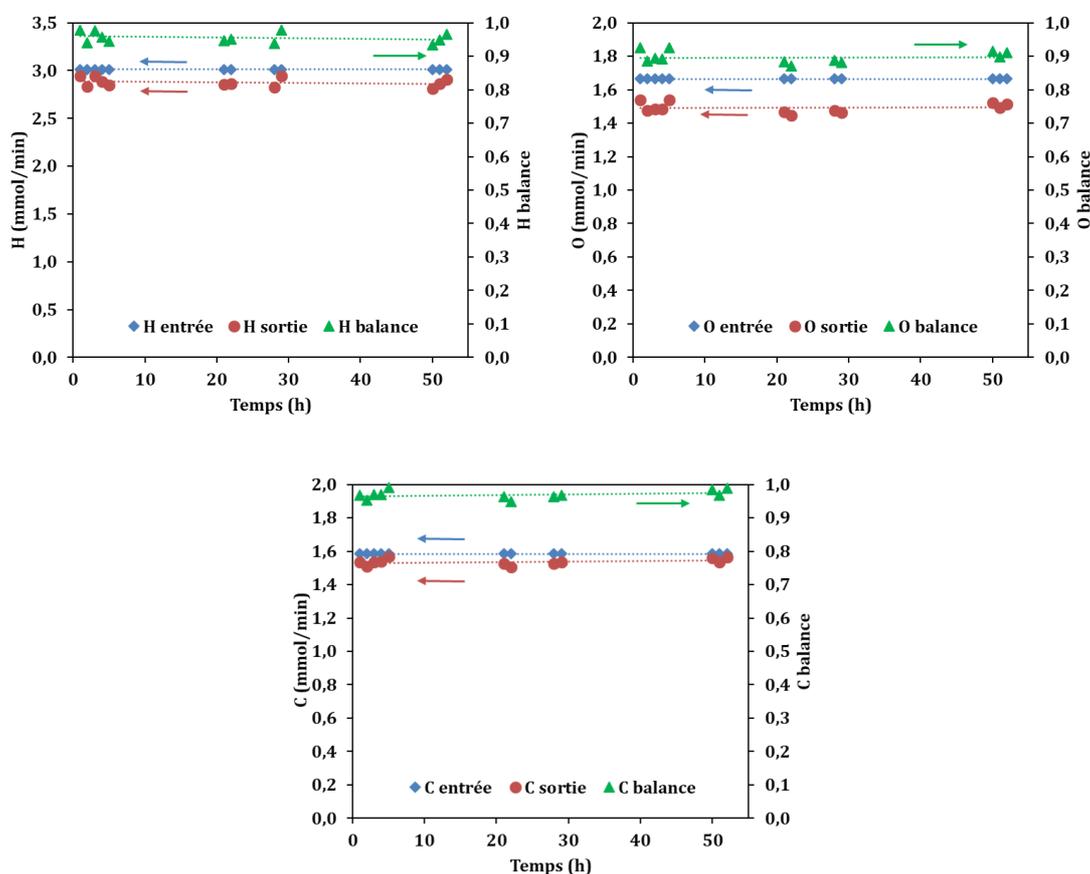


Figure 67 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/0,3Mg\_HAP au WHSV de  $15,8 \text{ L.g}_{\text{cat}}^{-1}.\text{h}^{-1}$

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

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

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

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

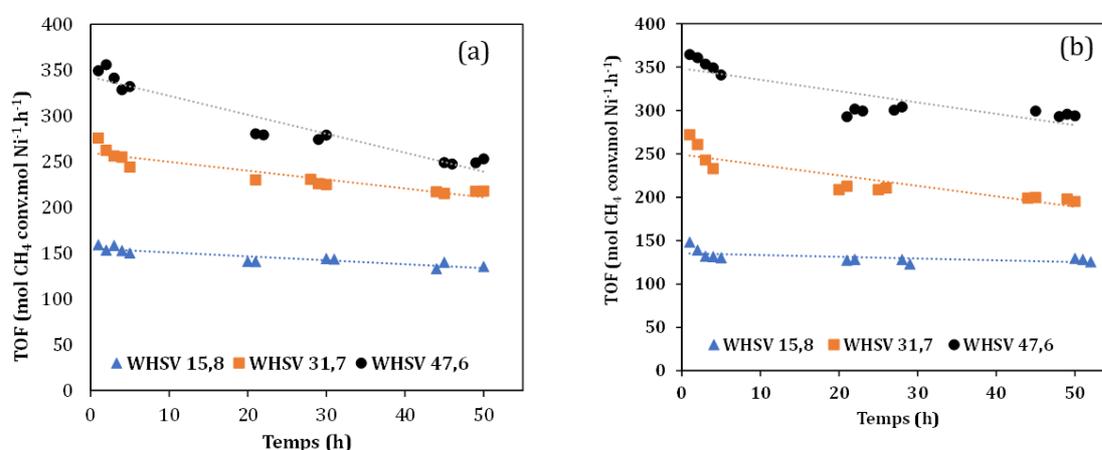


Figure 68 : TOF moyen du  $CH_4$  en fonction de WHSV et du temps de réaction des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 (a) et 5Ni/0,3Mg\_HAP (b)

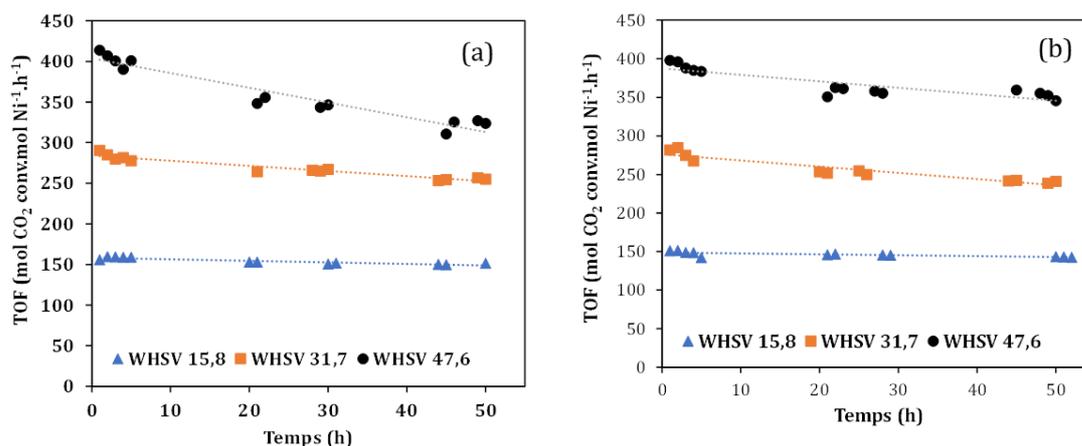


Figure 69 : TOF moyen du  $CO_2$  en fonction de WHSV et du temps de réaction des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 (a) et 5Ni/0,3Mg\_HAP (b)

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

### 4.3. Impact de la température de la réaction

L'effet de la température (700, 750 et 800 °C) sur la performance catalytique a aussi été étudié avec les deux catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/0,3Mg\_HAP. La masse du catalyseur utilisée pour chaque test est de 340 mg. Le débit de gaz est fixé à 270 mL/min, débit mesuré à 20 °C et 1 bar (WHSV= 47,6 L.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>). Le mélange de gaz d'entrée est composé de 50% CH<sub>4</sub> et 50% CO<sub>2</sub> (% volumique). Par rapport à l'étude précédent sur l'influence du temps de contact où la température de la réaction a été fixée à 700 °C, le mélange utilisé dans cette étude ne contient pas d'azote. Ce choix a été fait pour pouvoir maintenir les autres conditions opératoires (quantité de catalyseur, WHSV), tout en gardant la conversion du méthane en-dessous de la limite thermodynamique lorsque la température de réaction est plus élevée (750 et 800 °C). Le fait de garder la conversion du méthane inférieure à la limite thermodynamique est primordial pour une étude comparative et pour suivre la stabilité catalytique. La pression totale du réacteur des tests varie entre 1,7 à 1,9 bar donc il y a peu de différence entre les tests. Avant les tests catalytiques, les catalyseurs ont été réduit *in-situ* à 700 °C pendant 2 h sous un flux de 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. L'activité et la sélectivité catalytiques des catalyseurs en fonction de la température et du temps de la réaction sont présentées dans les figures Figure 70 à Figure 72.

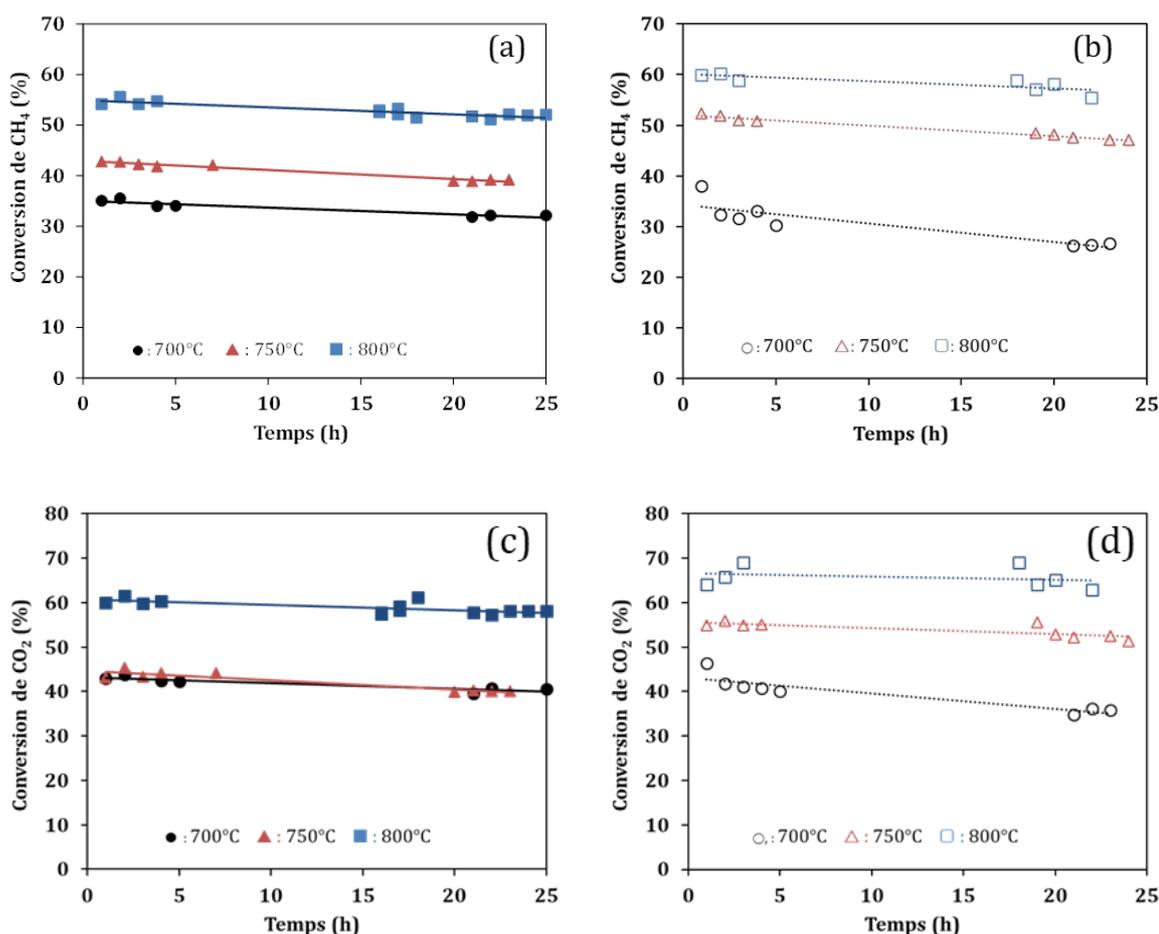


Figure 70 : Effet de la température sur l'activité catalytique des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 (a, c) et 5Ni/0,3Mg\_HAP (b, d)

En général, le reformage à sec du méthane est un procédé endothermique et il est favorisé à haute température [32], [71]. Par conséquent, pour chaque catalyseur testé, la conversion de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> augmente significativement en fonction de l'augmentation de la température de réaction entre 700 et 800 °C (Figure 70). Dans les deux cas de la conversion de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>, le catalyseur 5Ni/0,3Mg\_HAP

est plus sensible à la variation de la température que le catalyseur 5Ni/HAP1,67. Cela veut dire que la conversion de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  varie dans une gamme plus large pour 5Ni/0,3Mg\_HAP que pour 5Ni/HAP1,67. A 700 °C, les deux catalyseurs ont des activités initiales similaires. Au contraire, quand la température augmente à 750 et 800 °C, le catalyseur 5Ni/0,3Mg\_HAP est systématiquement plus actif que 5Ni/HAP1,67. En même temps, au cours de la réaction, la désactivation catalytique est moins importante avec le catalyseur 5Ni/0,3Mg\_HAP en comparaison avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67. Cela démontre à nouveau l'effet bénéficiaire de la substitution de Ca par Mg pour limiter la désactivation catalytique.

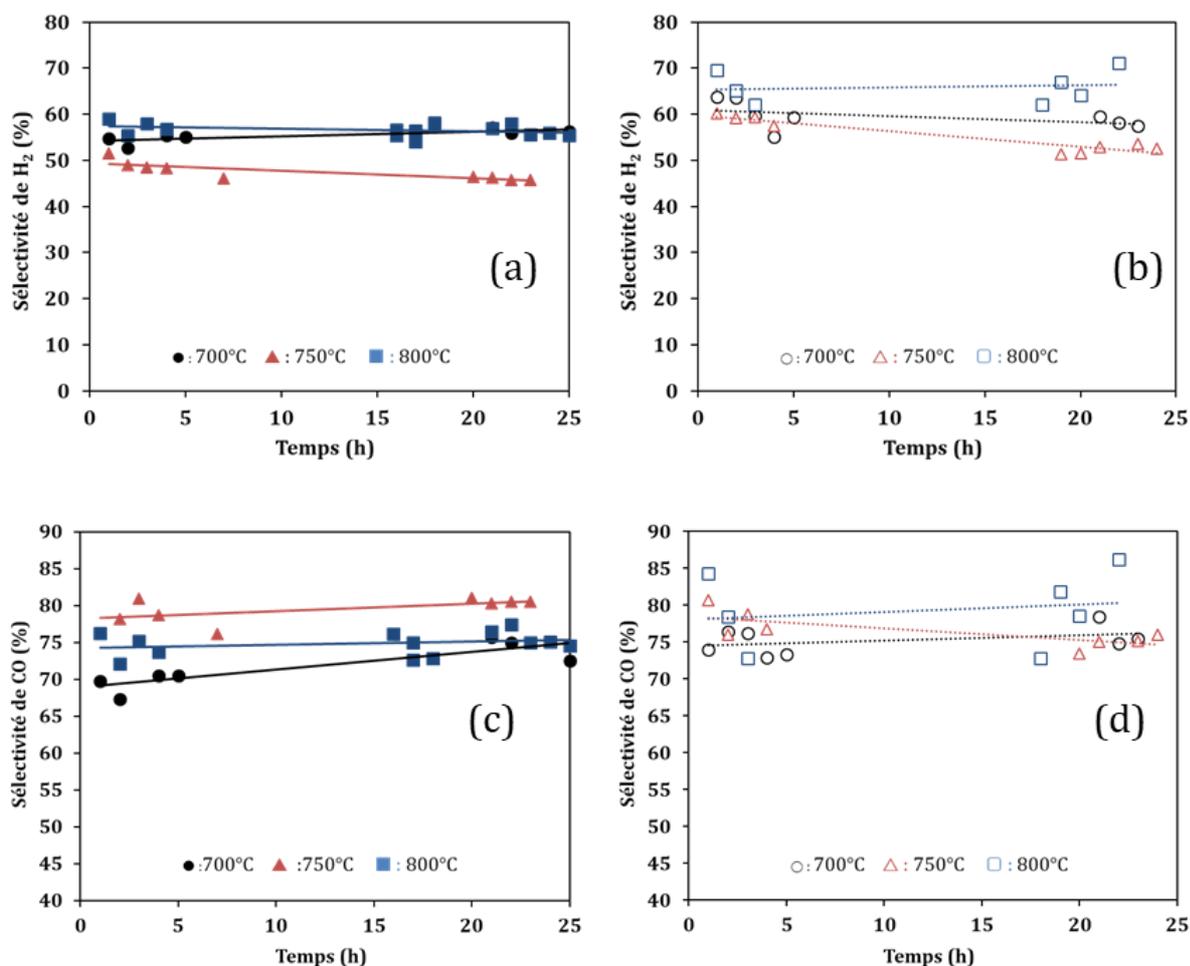


Figure 71 : Effet de la température sur la sélectivité en  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  comme produits principaux des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 (a, c) et 5Ni/0,3Mg\_HAP (b, d)

La Figure 71 présente la sélectivité en  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$ . Dans la plupart des cas, la sélectivité en  $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$  est stable. La sélectivité en  $\text{H}_2$  se trouve dans la gamme de 45-65% et celle en  $\text{CO}$  dans la gamme de 68-80%. Ces valeurs sont bien inférieures à celles obtenues lors de l'étude de l'influence du temps de contact (section 4.2) où la conversion de  $\text{CH}_4$  et de  $\text{CO}_2$  est élevée. Au contraire, la sélectivité en  $\text{H}_2\text{O}$  et carbone solide comme produits secondaires est relativement élevée (Figure 72) ; celle en  $\text{H}_2\text{O}$  peut atteindre environ 13% et celle en carbone solide jusqu'à 20%. La sélectivité élevée en carbone solide explique la désactivation observée dans la Figure 72. A partir des résultats des Figure 70 à Figure 72, il semble que dans le reformage à sec du méthane, lorsque la conversion des réactifs baisse, la sélectivité en syngas baisse. En effet, quand la conversion des réactifs est faible, la concentration du méthane non réagi est élevée, qui favoriserait des réactions secondaires comme par exemple le craquage du méthane pour former le carbone solide.

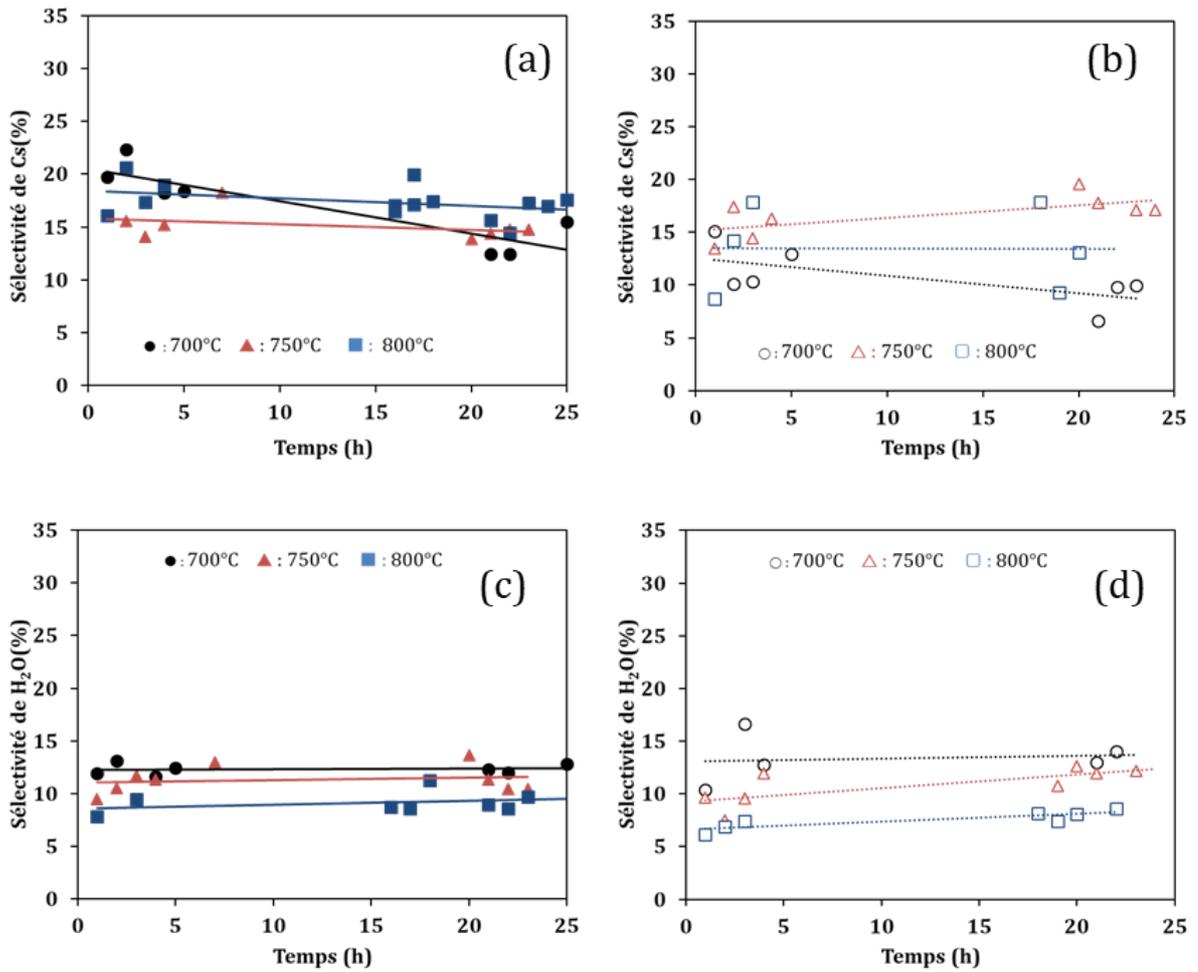
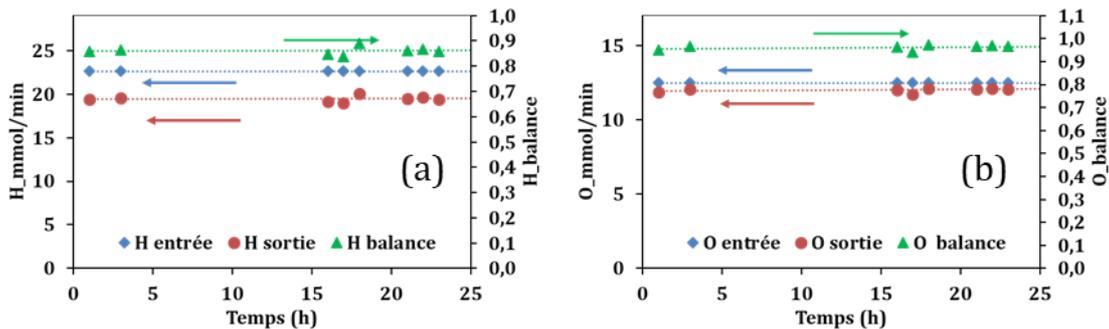


Figure 72 : Effet de la température sur la sélectivité en H<sub>2</sub>O et carbone solide comme produits secondaires des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 (a, c) et 5Ni/0,3Mg\_HAP (b, d)

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



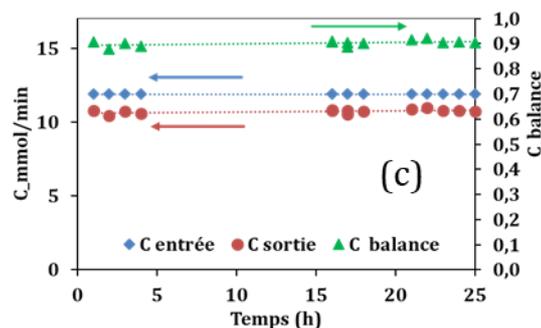


Figure 73 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 à 800 °C

#### 4.4. Impact de la pression

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

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

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

que celle en H<sub>2</sub>. Cela peut être expliqué par la réaction RWGS qui convertit H<sub>2</sub> en CO et H<sub>2</sub>O, comme montré précédemment par Shamsi et Johnson [87]. Cela entraîne aussi l'augmentation de la sélectivité en H<sub>2</sub>O (Figure 74 (e)) qui suit la baisse de la sélectivité en H<sub>2</sub>. Finalement, l'augmentation de la sélectivité en carbone solide en fonction de l'augmentation de la pression totale est expliquée par la réaction de Boudouard, qui est favorisée à haute pression (Figure 74 (f)).

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

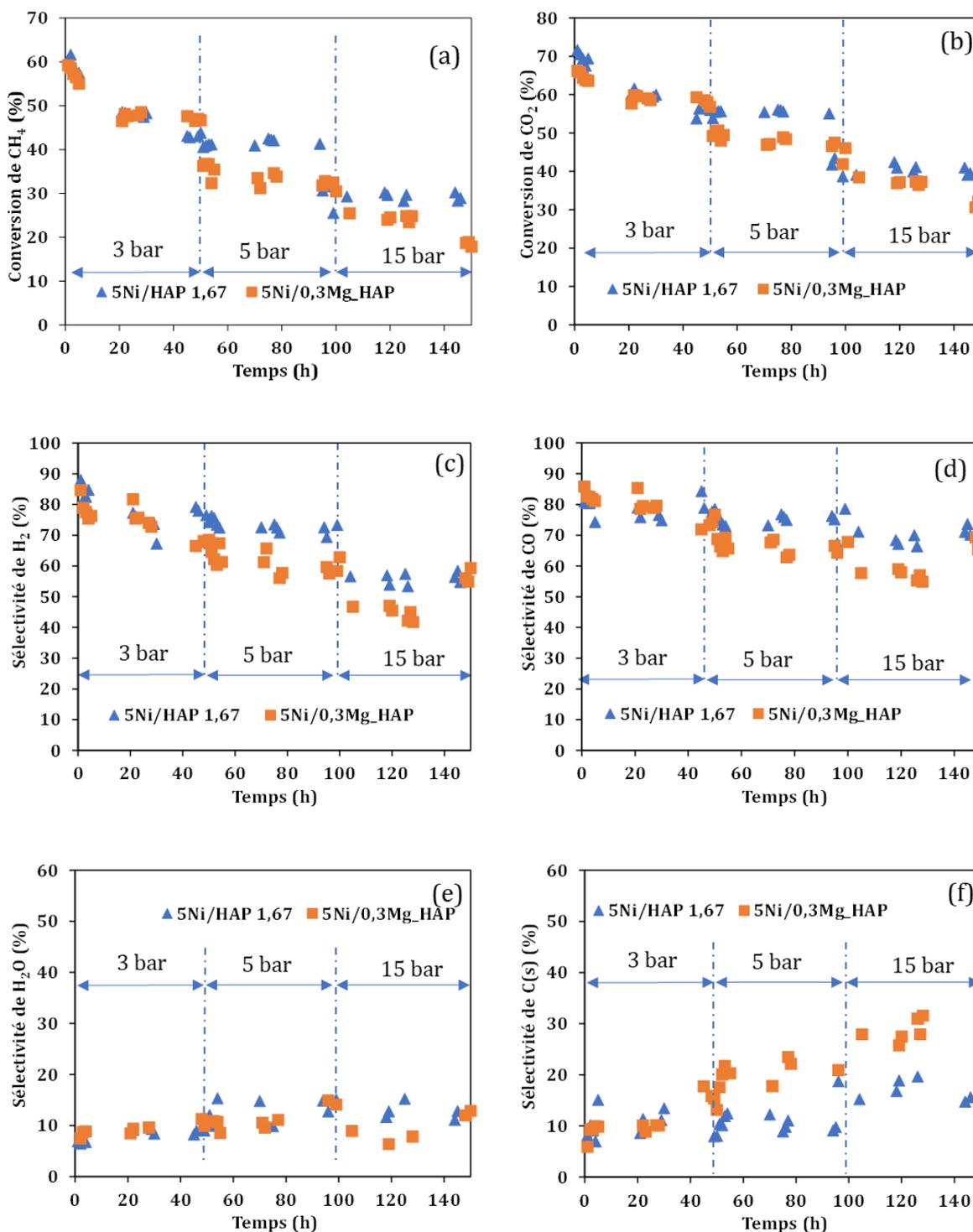


Figure 74 : Performance catalytique en fonction du temps de réaction aux différentes pressions de 3, 5 et 15 bar ; (a) conversion de CH<sub>4</sub>, (b) conversion de CO<sub>2</sub>, (c) sélectivité en H<sub>2</sub>, (d) sélectivité en CO, (e) sélectivité en H<sub>2</sub>O, (f) sélectivité en carbone solide. Conditions de réaction : T=700 °C, WHSV = 47,6 L.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>, CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>=50/50

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

### 4.5.1. Performance catalytique des catalyseurs Ni/HAP et Ni/Mg\_HAP

Comme présenté au Chapitre 3, trois catalyseurs à base de Ni supporté sur les supports HAP ayant différents rapports molaires de Ca/P et trois catalyseurs à base de Ni supporté sur les supports Mg\_HAP ayant différents rapports molaires de (Ca+Mg)/P ont été préparés et caractérisés. Ces catalyseurs ont été testés dans le reformage à sec du méthane dans les mêmes conditions opératoires dans un réacteur à lit fixe. L'objectif est d'étudier l'influence du rapport molaire de Ca/P et de la substitution partielle de Ca par Mg. La température de réaction a été fixée à 700 °C. La pression totale dans le réacteur est autour de 1,6 bar (en raison de la perte de charge due au lit catalytique des particules fines). Le mélange de gaz d'entrée est composé de 20% de CH<sub>4</sub>, 20% de CO<sub>2</sub> et 60% de N<sub>2</sub> (% volumique). La masse du catalyseur utilisée est de 340 mg. Le débit total du mélange de gaz d'entrée est de 180 mL/min (débit mesuré à 20 °C et 1 bar) qui correspond au WHSV de 31,8 L.h<sup>-1</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. Avant les tests catalytiques, les catalyseurs ont été réduits *in-situ* à 700 °C pendant 2 h sous un flux de 10% H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>. La performance catalytique des catalyseurs est montrée dans la Figure 75.

Pour les catalyseurs à base de Ni sur HAP, les deux catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75 montrent une activité catalytique similaire. La conversion initiale en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> atteint respectivement 73 et 77%, qui baisse à 65 et 75% pendant les 5 premières heures de réaction. Au bout de 50 h de réaction, la conversion en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub> diminue légèrement à 59% et 68%, respectivement. En effet, ces deux catalyseurs ont le même rapport molaire de Ca/P et la même teneur en Ni (analyse ICP-AES dans le Tableau 25). Ces résultats démontrent aussi la répétabilité des tests catalytiques, obtenus avec deux catalyseurs ayant les mêmes propriétés physico-chimiques. Quant au catalyseur 5Ni/HAP1,55, il est moins actif que les catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75. La conversion de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> baisse respectivement de 45 et 58% au début de la réaction à 44 et 56% à la fin (50 h) de la réaction. Cela est expliqué par les propriétés acido-basiques de ces catalyseurs [171], [172]. En fait, les analyses TPD-CO<sub>2</sub> dans le Chapitre 3 a montré une densité des sites basiques plus élevée pour les catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75 (167,4 et 168,6 μmol/g) comparé à celle du catalyseur 5Ni/HAP1,55 (121,4 μmol/g). Les sites basiques sont favorables pour la performance des catalyseurs dans le reformage à sec du méthane [171], [172], [173], [174].

Pour les catalyseurs dont les supports contiennent du Mg, les catalyseurs 5Ni/0,3Mg\_HAP et 5Ni/0,5Mg\_HAP présentent une activité catalytique similaire. En fait, les profils de la conversion de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub> de ces deux catalyseurs sont comparables. Leurs activités catalytiques sont aussi comparables à celles des deux catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75. Au contraire, le catalyseur 5Ni/0,1Mg\_HAP est moins actif que les catalyseurs 5Ni/0,3Mg\_HAP et 5Ni/0,5Mg\_HAP. Cela peut également être expliqué par les propriétés acido-basiques de ces catalyseurs. La densité des sites basiques des catalyseurs 5Ni/0,3Mg\_HAP et 5Ni/0,5Mg\_HAP sont respectivement de 185,6 et 173,0 μmol/g alors que celle du catalyseur 5Ni/0,1Mg\_HAP n'est que 164,9 μmol/g.

Sur la base des conversions de CH<sub>4</sub> et de CO<sub>2</sub>, les activités catalytiques des catalyseurs testés suivent l'ordre décroissant suivant : HAP1,75 ≈ HAP1,67 > 0,3Mg\_HAP ≈ 0,5Mg\_HAP > 0,1Mg\_HAP

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

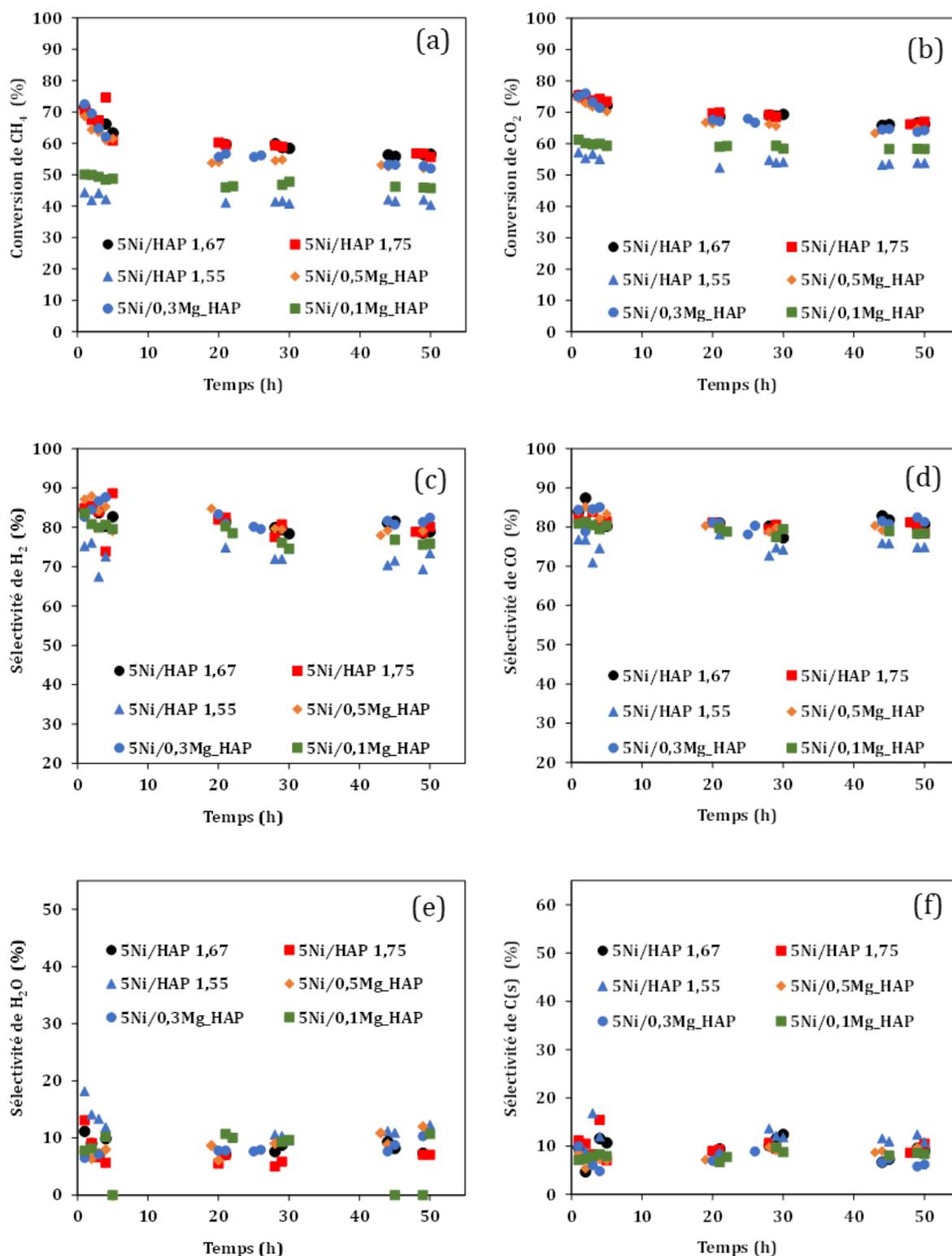


Figure 75 : Performance catalytique des catalyseurs à base de HAP et HAP substituée au Mg. Conditions de réaction : composition du mélange d'entrée CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=20%/20%/60% (% volumique), T=700 °C, P=1,8 bar, WHSV=31,7 L.h<sup>-1</sup>.g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>, a : Conversion de CH<sub>4</sub>, b : conversion de CO<sub>2</sub>, c : sélectivité en H<sub>2</sub>, d : sélectivité en CO, e : sélectivité en H<sub>2</sub>O, f : sélectivité en carbone solide

La Figure 75 (c), (d) montre les sélectivités en H<sub>2</sub> et en CO. Ayant des meilleures activités catalytiques, les catalyseurs 5Ni/HAP1,67, 5Ni/HAP1,75, 5Ni/0,3Mg\_HAP et 5Ni/0,5Mg\_HAP possèdent également les meilleures sélectivités en syngas. Au cours de la réaction, la sélectivité en H<sub>2</sub> et CO diminue progressivement d'environ 85 à 80 % pendant les 50 h de réaction. Cette diminution suit semblablement la baisse de l'activité catalytique comme déjà observé dans les sections précédentes. Cela est encore confirmé avec les deux catalyseurs 5Ni/HAP1,55 et 5Ni/0,1Mg\_HAP qui sont moins actifs que les quatre autres catalyseurs. La sélectivité en H<sub>2</sub> diminue de 77 à 70% (pour 5Ni/HAP1,55) et de 80 à 78% (pour 5Ni/0,1Mg\_HAP). Celle en CO baisse de 78 à 75 % (pour 5Ni/HAP1,55) et de 80 à 79% (pour 5Ni/0,1Mg\_HAP).

Les sélectivités en H<sub>2</sub>O et en carbone solide sont présentées dans la Figure 75 (e) et (f). Pour la sélectivité en H<sub>2</sub>O, elle se trouve globalement dans la gamme de 5-14%, et reste relativement stable pendant la réaction. Plus le catalyseur est actif, plus la sélectivité en H<sub>2</sub> est élevée et plus la sélectivité en H<sub>2</sub>O est petite. Pour la sélectivité en carbone solide, elle se trouve principalement dans la gamme de 6-13%. Les quatre catalyseurs 5Ni/HAP1,67, 5Ni/HAP1,75, 5Ni/0,3Mg\_HAP et 5Ni/0,5Mg\_HAP sont les moins sélectifs en carbone solide. Cela est lié à leurs basicités élevées qui sont favorables pour l'adsorption et l'activation du CO<sub>2</sub> pour former des espèces oxygénées qui limitent donc la formation du carbone solide [175].

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

#### 4.5.2. Caractérisation des catalyseurs usés par MEB

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

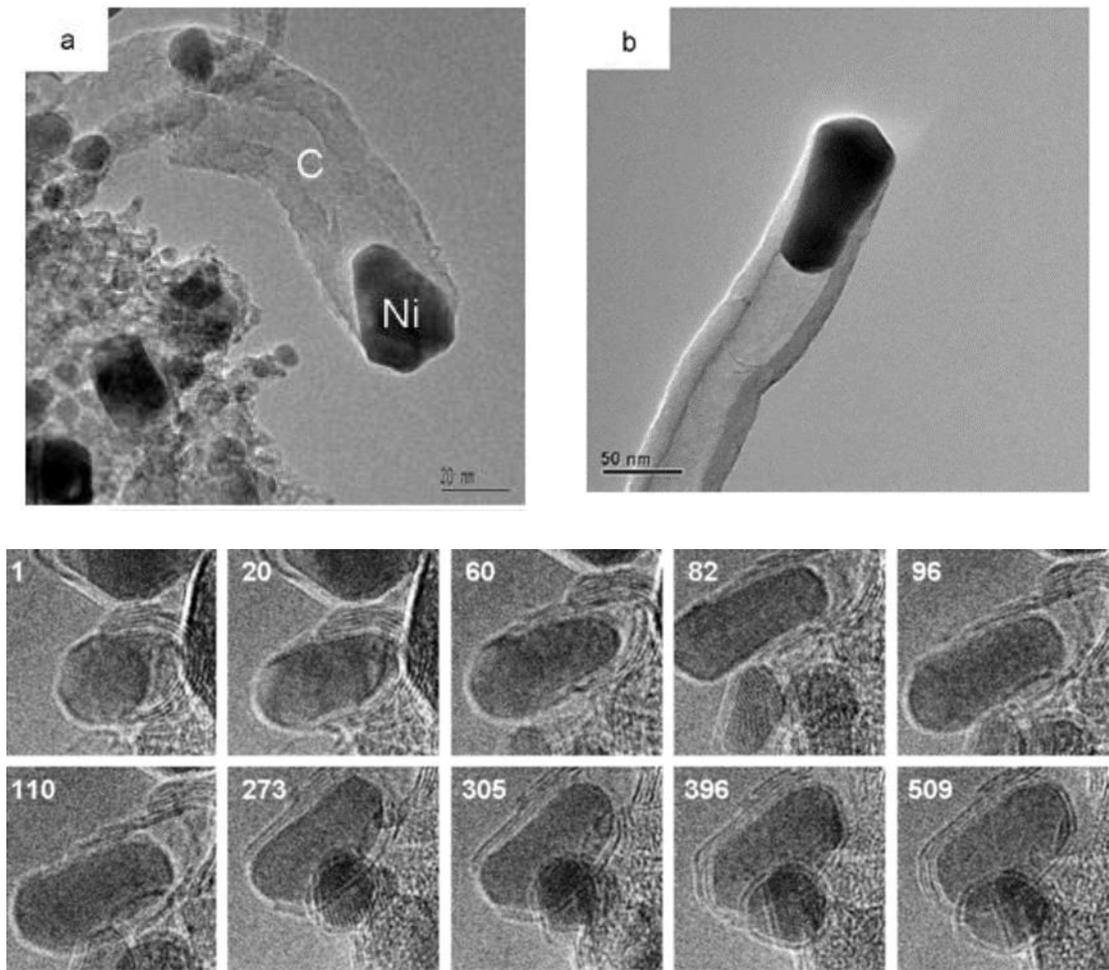
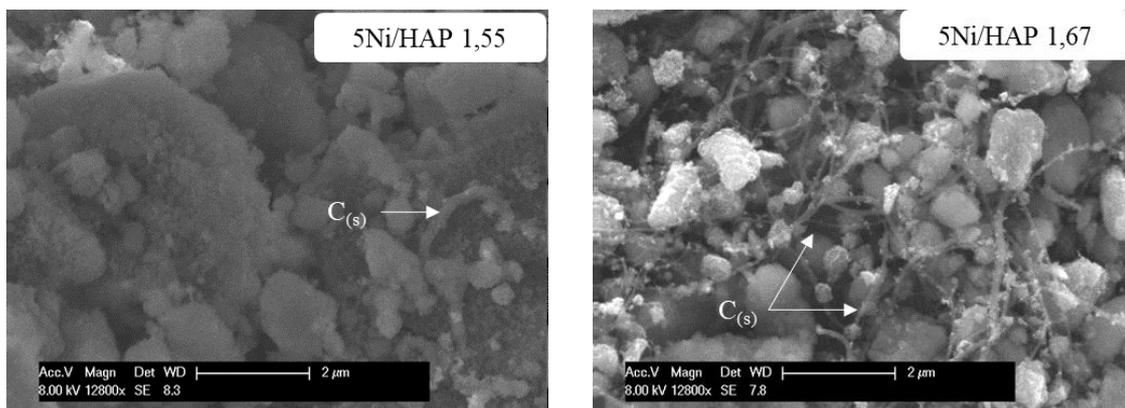


Figure 76 : Illustration de carbone fibreux (deux images en haut) et illustration de l'évolution de l'encapsulation des particules de Ni exposé sous l'atmosphère de  $CH_4/H_2=1/1$  à  $540^\circ C$  pendant une analyse in-situ par la MET à haute résolution (HRTEM) [176].



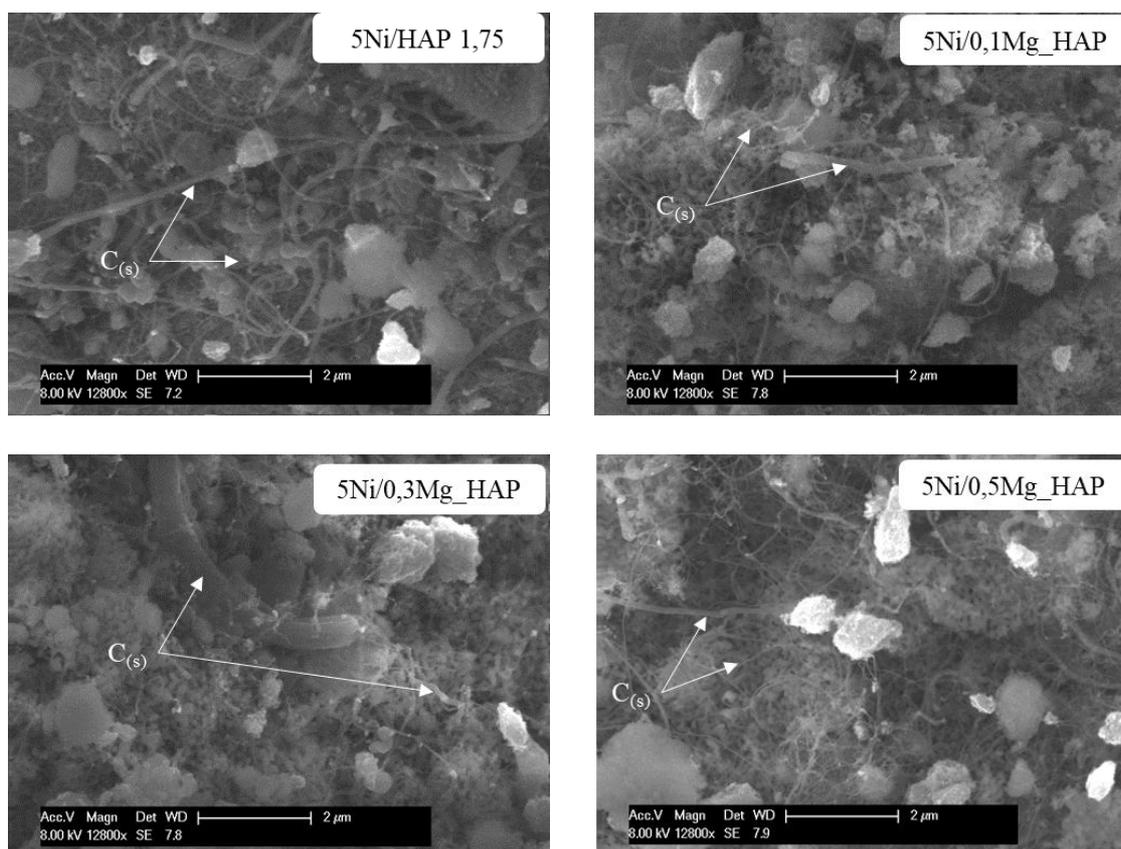


Figure 77 : Images MEB des catalyseurs après test catalytique. Conditions de réaction  $T : 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , la composition du mélange d'entrée  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 20\%/20\%/60\%$  (% volumique),  $\text{WHSV} = 31,7\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

### 4.5.3. Caractérisation des catalyseurs usés par MET-EDX

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

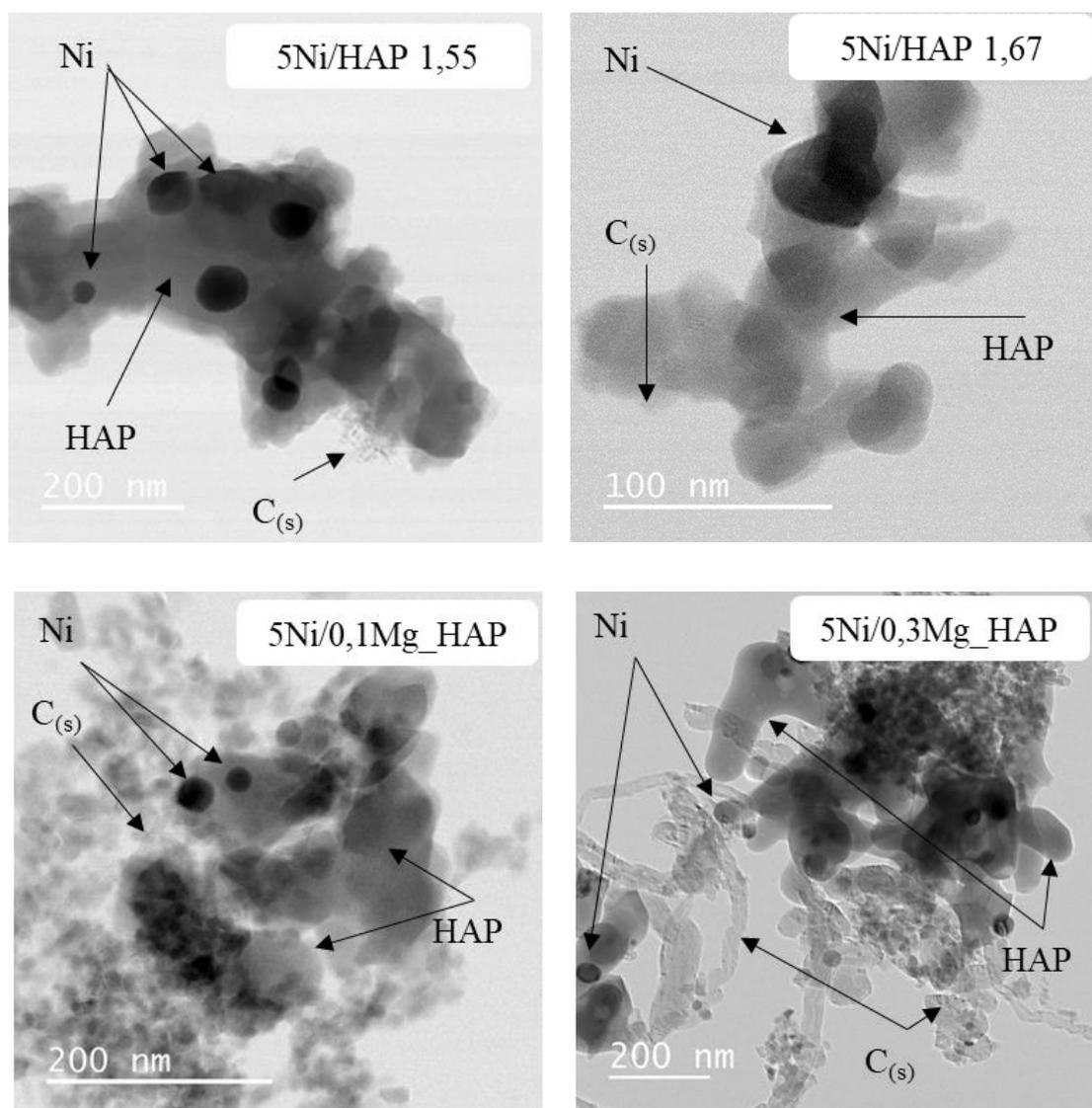


Figure 78 : Images MET des catalyseurs après test catalytique. Conditions de réaction :  $T : 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , composition du mélange d'entrée  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 20\%/20\%/60\%$  (% volumique),  $\text{WHSV } 31,7\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

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

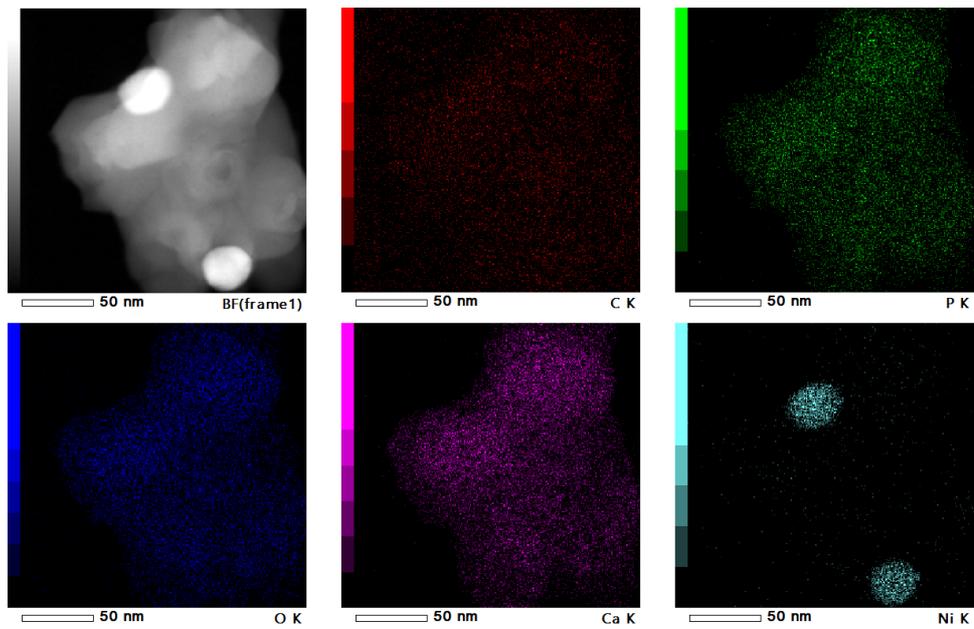


Figure 79 : Cartographie des éléments du catalyseur 5Ni/HAP1,55 après test catalytique. Conditions de réaction :  $T : 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , composition du mélange d'entrée  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 20\%/20\%/60\%$  (% volumique),  $\text{WHSV } 31,7\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

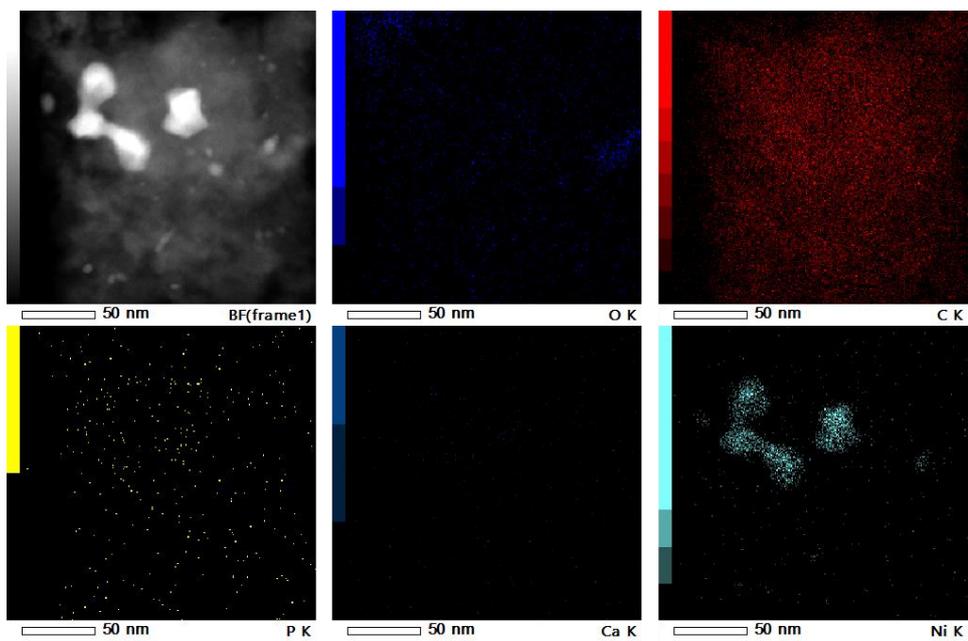


Figure 80 : Cartographie des éléments du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après test catalytique. Conditions de réaction :  $T : 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , composition du mélange d'entrée :  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 20\%/20\%/60\%$  (% volumique),  $\text{WHSV } 31,7\text{ L}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

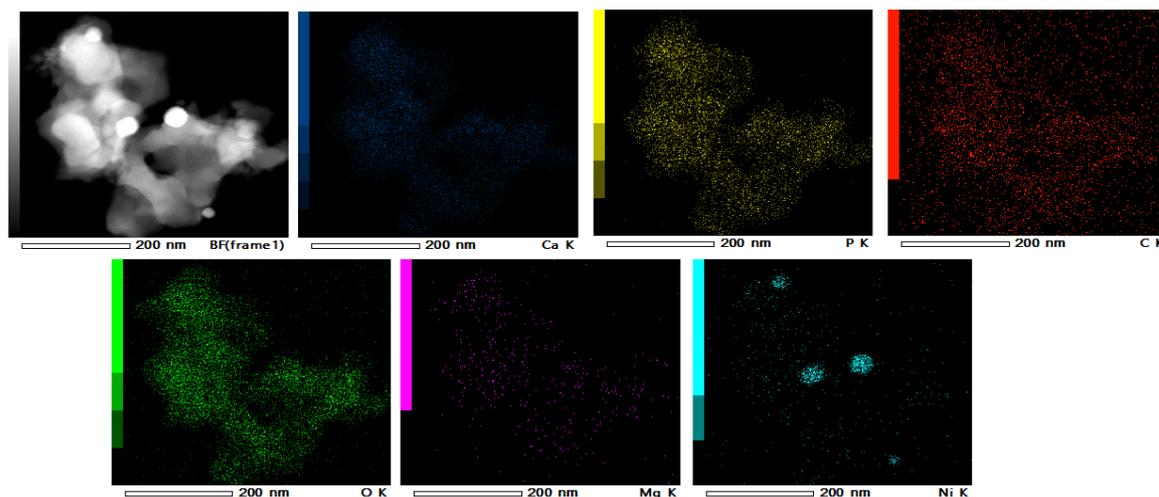


Figure 81 : Cartographie des éléments du catalyseur 5Ni/0,1Mg\_HAP après test catalytique. Conditions de réaction :  $T : 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , composition du mélange d'entrée  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 20\%/20\%/60\%$  (% volumique),  $\text{WHSV } 31,7\text{ L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

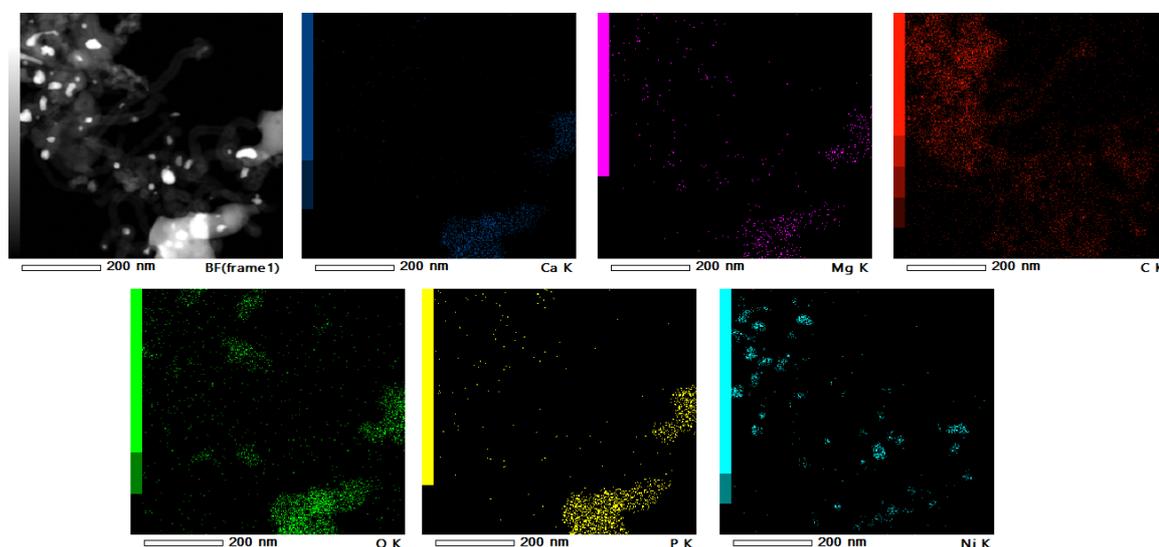


Figure 82 : Cartographie des éléments du catalyseur 5Ni/0,3Mg\_HAP après test catalytique. Conditions de réaction :  $T : 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 20\%/20\%/60\%$  (% volumique),  $\text{WHSV } 31,7\text{ L.h}^{-1}.\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

L'analyse des images MET a permis d'établir la distribution de taille des particules à base de nickel. La Figure 83 compare la taille des particules des catalyseurs frais et usés. Dans le cas des catalyseurs frais, les particules à base de nickel sont formées par la calcination à  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  sous air. Il s'agit donc des particules d'oxydes de nickel. Pour les catalyseurs usés, ces particules ont été réduites sous hydrogène et ont été mises sous l'atmosphère réductrice du syngas ( $\text{H}_2$  et  $\text{CO}$ ) tout au long de la réaction (50 h). Ces particules sont certainement métalliques ; en contact avec de l'air après les tests catalytiques, elles peuvent être réoxydées en surface. La réduction des particules de l'état d'oxyde en état métallique s'accompagne généralement par une réduction de taille des particules. Pour le catalyseur 5Ni/HAP1,55, la taille des particules après le test catalytique est plus grande que celles avant le test catalytique. Un frittage ou une agglomération a eu lieu pendant la réaction. En revanche, pour les autres catalyseurs, la taille des particules à base de nickel des catalyseurs usés est plus petite que celles des catalyseurs frais, en raison de l'apparition de la classe des particules de 14-20 nm. Différentes hypothèses sur la formation de ces particules pourraient être proposées : soit ces particules ne sont pas visibles lors de l'analyse des catalyseurs frais calcinés, soit elles sont formées sous l'atmosphère réductrice du syngas pendant la réaction catalytique à partir du  $\text{Ni}^{2+}$  qui interagissent avec la matrice du support à la surface lors de

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

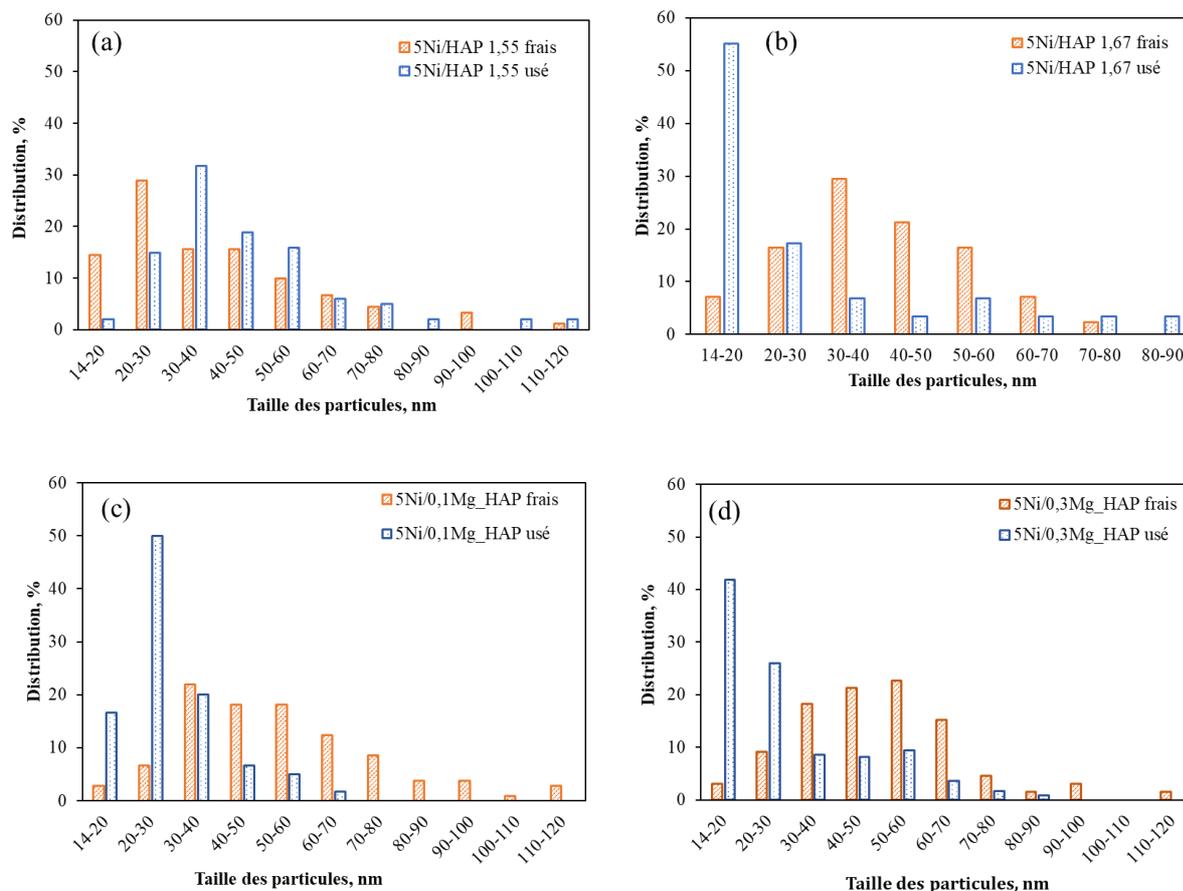


Figure 83 : Distribution de taille des particules à base de nickel des catalyseurs avant et après test catalytique à 700 °C, 1,6 bar et  $WHSV=31,7 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}_{cat}^{-1}$ .

#### 4.5.4. Caractérisation des catalyseurs usés par ATG

En général, le méthane peut se dissocier sur la surface des sites actifs du catalyseur en formant de l'hydrogène et des espèces de carbone (notées par  $C_\alpha$ ). Par conséquent, les  $C_\alpha$  peuvent réagir avec de l'oxygène issu du support en formant CO et les sites actifs du nickel sont libérés des espèces de carbone. Des espèces oxygénées peuvent être formées par la dissociation de  $\text{CO}_2$  adsorbée ou de la ré-oxydation du support. Si la vitesse de la décomposition du  $\text{CH}_4$  est supérieure à celle de la dissociation de  $\text{CO}_2$ , les  $C_\alpha$  peuvent être transformées en d'autres formes qui sont moins actives comme le carbone amorphe ou le carbone graphitique (noté par  $C_\beta$ ) par le procédé de polymérisation de surface. Ce type de carbone s'accumule alors sur la surface des sites actifs ou peut être dissous dans les sites actifs de Ni, conduisant à la croissance du carbone en structures bien ordonnées du type filament, fibre, ou encore whiker (notés par  $C_\gamma$ ) [178], [84].

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

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

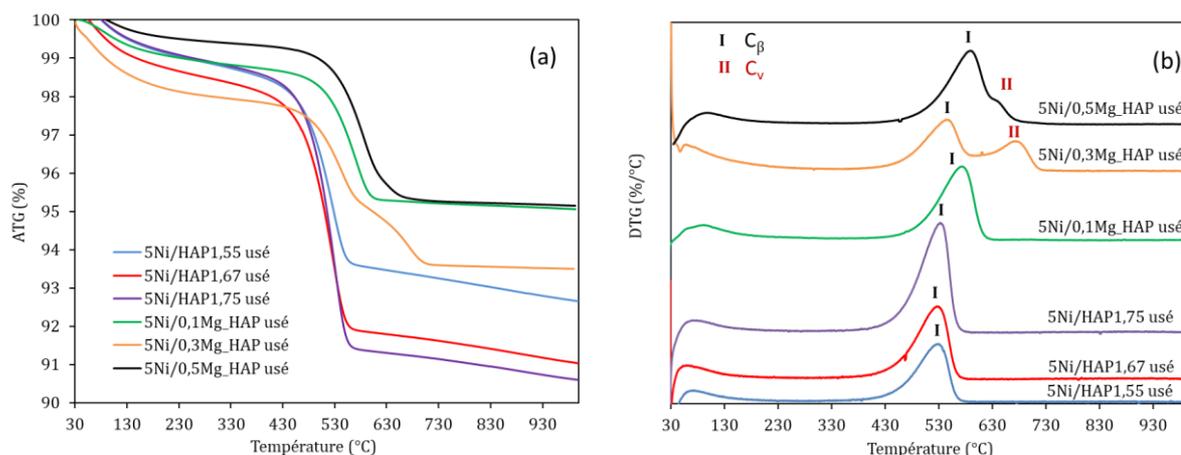


Figure 84 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des catalyseurs à base de nickel déposés sur les supports HAP et sur la Mg\_HAP après test catalytique. Conditions de test : 700 °C,  $CH_4/CO_2/N_2=20/20/60\%$ ,  $WHSV\ 31,7\ L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$

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

La thèse de Bruna Rêgo de Vasconcelos (2012-2016) a été consacrée sur l'étude des catalyseurs à base de nickel supporté sur des supports HAP commerciaux stœchiométriques [109]. Le catalyseur contenant 5,7% Ni (% en masse) préparé sur le support stœchiométrique (TCP908) a été trouvé comme le meilleur catalyseur. Ce catalyseur (5,7%Ni/TCP908) a également été trouvé stable après une phase de désactivation catalytique initiale pendant les 50 premières heures de réaction [109].

Un point faible des supports commerciaux concerne la taille des particules. Ce sont des poudres de taille micrométrique et la formulation des particules de taille et de forme contrôlée pour une éventuelle application industrielle nécessite des études complémentaires. Les supports HAP et HAP substitués au Mg développés dans cette présente thèse permettent de régler ce problème de taille de particules de support, sans besoin d'une formulation supplémentaire. En fait, comme présenté dans la section 3.4, les supports et les catalyseurs synthétisés dans cette étude sont déjà trouvés sous forme de grains de taille contrôlée par le broyage et tamisage. Ils sont donc prêts à être utilisés dans les réacteurs de taille pilote voire industrielle, ce qui est un avantage majeur par rapport aux supports HAP commerciaux.

Pour confirmer cet avantage, une étude comparative sur la performance catalytique a été réalisée. Comme le catalyseur 5,7%Ni/TCP908 a été testé à 700 °C, 1,6 bar (pression totale) et WHSV de 15,8  $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$  en utilisant un mélange de gaz d'entrée de  $CH_4/CO_2/N_2 = 20\%/20\%/60\%$  (% volumique), des tests catalytiques supplémentaires dans les mêmes conditions (avec le même réacteur) ont été réalisés avec les catalyseurs suivants : 5Ni/HAP1,55 et 5Ni/HAP1,75. Pour chaque test, 340 mg de catalyseur a été utilisé. Rappelons que les deux supports HAP1,55 et HAP1,75 ont respectivement des rapports molaires de Ca/P analysés par ICP-AES de 1,61 et 1,74. Aussi, la teneur en Ni de ces deux catalyseurs est de 3,75% (pour 5Ni/HAP1,55) et 3,91% (pour 5Ni/HAP1,75). Le catalyseur 5,7%Ni/TCP908 a le rapport molaire de Ca/P de 1,67 et la teneur en Ni mesurée par ICP-AES est égale à 5% [109]. Comme la teneur en Ni des catalyseurs considérés est différente, l'activité catalytique de ces catalyseurs a été exprimée sous forme de « TOF moyen ». Les résultats sont montrés dans la Figure 85.

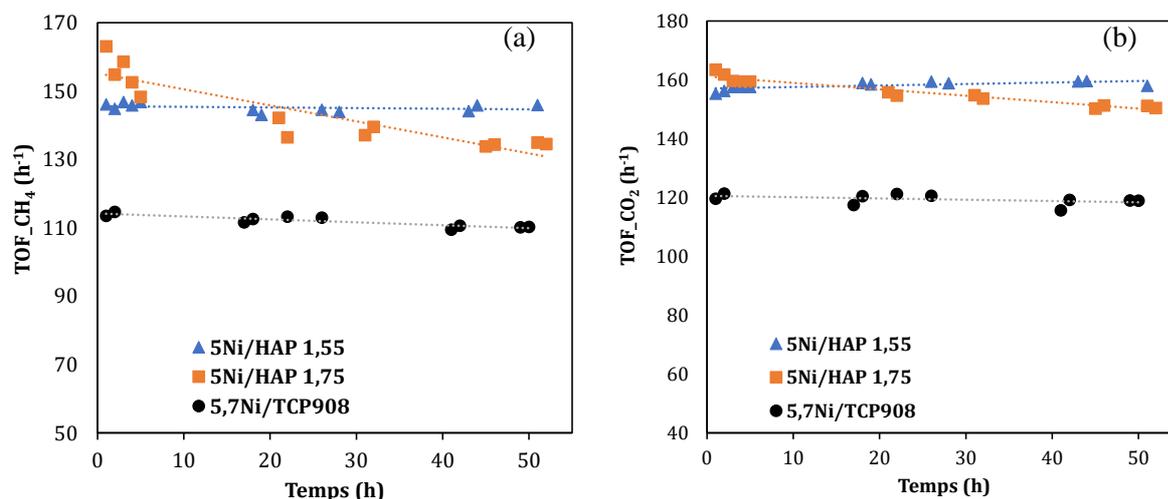


Figure 85 : TOF moyen de CH<sub>4</sub> (a) et de CO<sub>2</sub> (b) pour les catalyseurs 5Ni/HAP1,55, 5Ni/HAP1,75 et 5,7%Ni/TCP908

Le catalyseur préparé sur le support commercial est relativement stable pendant la réaction. Par contre, il est moins actif que les deux catalyseurs préparés sur les supports synthétisés dans le cadre de cette présente thèse. Le catalyseur 5Ni/HAP1,55 montre une bonne stabilité pendant 50 h de réaction. Le catalyseur 5Ni/HAP1,75 a une activité catalytique initiale élevée, à la fois pour la conversion de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>. Par contre, ce catalyseur se désactive rapidement. L'ordre décroissant de la vitesse moyenne de désactivation est comme suivant : 5Ni/HAP1,55 > 5,5%Ni/TCP908 > 5Ni/HAP1,75. De ce fait, les supports HAP excédentaires en calcium ne sont pas favorables pour maintenir la stabilité catalytique dans le reformage à sec du méthane. Cela a récemment été observé par Boukha et al. [73].

## 4.6. Conclusions

Ce chapitre est dédié à l'étude catalytique des différents catalyseurs synthétisés. Différents paramètres opératoires ont aussi été étudiés.

La température et la pression sont les deux premiers paramètres à contrôler dans un procédé chimique tel que le reformage à sec du méthane. L'étude thermodynamique dans le chapitre 2 a montré que ce procédé est favorable à haute température et à faible pression. Les résultats expérimentaux ont confirmé ces prédictions thermodynamiques. Dans la gamme de la température étudiée (700, 750 et 800 °C), l'activité catalytique des catalyseurs augmente significativement avec l'augmentation de la température. En même temps, la sélectivité en syngas est également améliorée par l'augmentation de la température comme prédit par l'étude thermodynamique. Au contraire, l'augmentation de la pression totale (dans la gamme étudiée de 3 à 15 bar) conduit à une diminution significative de la performance catalytique, à la fois sur la conversion des réactifs et la sélectivité en syngas. L'augmentation de la pression totale favorise aussi la formation du carbone solide en raison de la réaction Boudouard qui est favorisée à haute pression [87].

Sur l'influence du rapport molaire de Ca/P, les catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75 sont plus actifs que le catalyseur 5Ni/HAP1,55. Cela est expliqué par l'effet bénéficiaire des sites basiques qui sont plus présents sur la surface des catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75 que sur la surface du catalyseur 5Ni/HAP1,55. Toutefois, les catalyseurs préparés sur les supports excédentaires en calcium sont moins stables que ceux préparés sur les supports stœchiométriques ou légèrement déficitaires en calcium.

Sur l'influence de la substitution partielle de Ca par Mg, aux conversions élevées en CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, les catalyseurs 5Ni/HAP1,67 et 5Ni/HAP1,75 ont des performances catalytiques similaires que 5Ni/0,3Mg\_HAP et 5Ni/0,5Mg\_HAP. Dans certain cas, la substitution de Ca par Mg conduit à une amélioration de la stabilité catalytique.

Dans les mêmes conditions opératoires, les catalyseurs préparés sur les supports HAP synthétiques sont plus actifs que les catalyseurs préparés sur les supports HAP commerciaux (HAP stœchiométrique).

A moins de 950 °C, la formation du carbone solide dans le procédé de reformage à sec du méthane est inévitable pour un mélange équimolaire de CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>, du point de vue thermodynamique. Cela est vérifié par l'ensemble des résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre. En fait, la sélectivité en carbone solide est souvent autour de 10 à 20 %, conduisant à une désactivation significative des catalyseurs. Le passage du reformage à sec en tri-reformage semble être une bonne solution pour limiter/éviter la formation du carbone solide. Le chapitre suivant est dédié au procédé de tri-reformage du méthane.