
Performance catalytique des catalyseurs à base de nickel dans le tri-reformage du biogaz

5.1. Introduction

Comme mentionné dans les conclusions du chapitre 4, la formation du carbone solide est encore un grand défi pour le reformage du méthane. L'ajout contrôlé des agents d'oxydation tels que l'oxygène et la vapeur d'eau sont des solutions concrètes. D'ailleurs, le biogaz contient généralement CO₂, H₂O et éventuellement O₂. Le reformage du méthane par un mélange de ces trois oxydants (tri-reformage) devient intéressant. De ce fait, le réacteur de reformage à sec a été modifié en ajoutant deux voies d'injection d'oxygène et de vapeur d'eau à l'entrée du réacteur. Une étude paramétrique a été réalisée pour étudier l'effet des paramètres tels que le rapport molaire de vapeur d'eau sur méthane S/C, le rapport molaire d'oxygène sur méthane O/C, et la température de la réaction. Le catalyseur 5Ni/HAP1,67 a été sélectionné pour l'étude en tri-reformage du méthane.

5.2. Impact du rapport S/C

5.2.1. Impact du rapport S/C dans le bi-reformage du biogaz (BRB)

Dans un premier temps, le procédé BRB (reformage du méthane par de l'eau et du dioxyde de carbone) a été étudié. Cela correspond au reformage d'un biogaz qui ne contient pas d'oxygène et l'eau est ajoutée pour assurer une quantité suffisante d'oxydants. L'eau est pompée au réacteur par une pompe de précision (pompe utilisée pour la HPLC) dont le débit peut être contrôlé afin d'obtenir des différents rapports molaires S/C de 0,3, 0,6, 0,9 et 1,2. Un mélange de CH₄, CO₂ et N₂ a été alimenté au réacteur. L'azote est utilisé comme standard interne pour l'analyse par μ -GC. Ce mélange est ensuite préchauffé à 120 °C où l'eau est évaporée. Puis le mélange entre au réacteur de reformage à 700 °C. La pression totale dans le réacteur est de l'ordre de 1,4 bar, due à la perte de charge dans le réacteur. Les détails du montage expérimental sont déjà précisés dans la Figure 45 (chapitre 3). Les conditions opératoires sont montrées dans le Tableau 30. L'avancement de la réaction est exprimé à la fois par la conversion et le débit (mmol/min) de CH₄ et de CO₂ qui ont été consommés pendant la réaction. Pour les produits, comme le débit d'alimentation en eau change, la définition des sélectivités utilisée pour le reformage à sec n'est plus adaptée. Les débits (mmol/min) des produits H₂, CO, H₂O, Cs en sortie du réacteur sont utilisés pour la comparaison. Les résultats sont présentés dans les Figure 86-Figure 88.

Tableau 30 : Conditions opératoires de BRB

Rapport molaire du mélange à l'entrée du réacteur (CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O/N ₂)	Composition (% mol.) du mélange à l'entrée du réacteur (CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O/N ₂)	T (°C)	Pression (bar)	Débit volumique du CH ₄ (mL/min)	Masse du catalyseur (mg)
1,0/1,1/0,3/0,5	34,5/37,9/10,3/17,2	700	1,4	45	340
1,0/1,1/0,6/0,5	31,3/34,4/18,7/15,6	700	1,4	45	340
1,0/1,1/0,9/0,5	28,6/31,4/25,7/14,3	700	1,4	45	340
1,0/1,1/1,2/0,5	26,3/28,9/31,7/13,1	700	1,4	45	340

La Figure 86 montre le débit (mmol/min) de CH₄ consommé ($Q_{\text{CH}_4/\text{consommé}}$) et le taux de conversion de CH₄ en fonction du temps de réaction à 700 °C, 1,4 bar aux différents rapports S/C de 0,3 à 1,2. Par définition, plus $Q_{\text{CH}_4/\text{consommé}}$ est élevé, plus la conversion de CH₄ est élevée. Le débit molaire de CH₄ à

l'entrée du réacteur est égal à 1,84 mmol/min. Comme attendu, l'augmentation du rapport S/C s'accompagne par une augmentation de $Q_{CH_4/consommé}$. Au cours de la réaction et pour chaque rapport molaire S/C, $Q_{CH_4/consommé}$ baisse légèrement avec le temps de réaction indiquant une faible désactivation du catalyseur. Cette désactivation (la pente des courbes dans la Figure 86 a) est plus importante aux petits rapports S/C (0,3 et 0,6) qu'aux grands rapports S/C (0,9 et 1,2). Donc le rapport molaire S/C favorise à la fois l'activité et la stabilité du catalyseur pour transformer le méthane en produits. La Figure 86 b représente exactement les mêmes résultats sur l'évolution de CH_4 mais sous forme habituelle de la conversion.

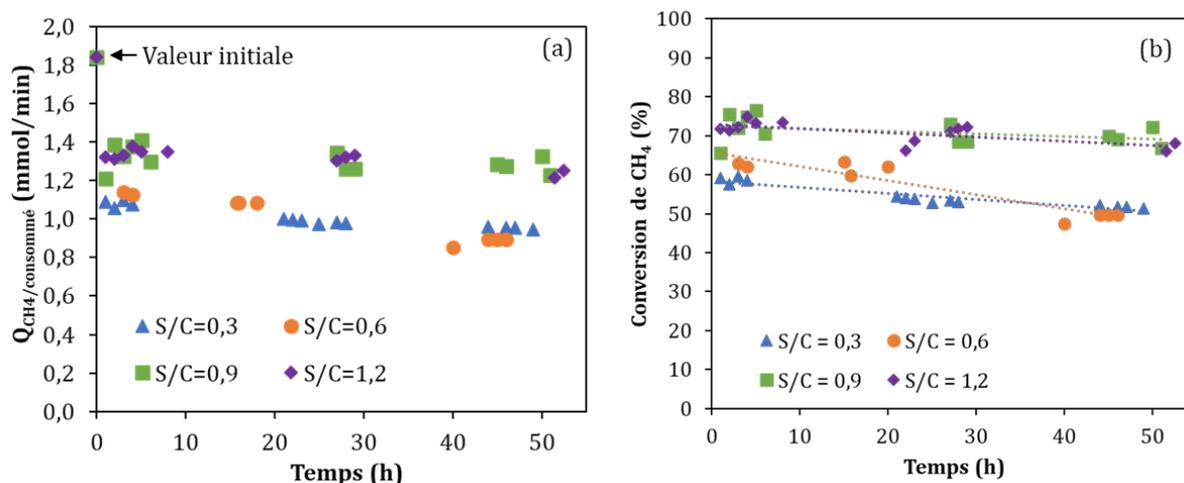


Figure 86 : Débit en mmol/min de CH_4 consommé (a) et conversion de CH_4 (b) en fonction du temps de réaction en BRB. Conditions : 700 °C ; 1,4 bar ; rapport molaire $CH_4/CO_2/N_2 = 1,0/1,1/0,5$; rapport molaire S/C de 0,3 à 1,2

La Figure 87 montre l'évolution du débit de CO_2 converti et de la conversion de CO_2 . A chaque rapport molaire S/C, le débit de CO_2 consommé ($Q_{CO_2/consommé}$) ou bien la conversion de CO_2 baisse considérablement avec le temps. Cela indique que soit l'activité catalytique globale du catalyseur baisse (désactivation catalytique) soit l'activité catalytique spécifique du catalyseur pour le reformage à sec (entre CH_4 et CO_2) baisse. Quand le rapport molaire S/C augmente, $Q_{CO_2/consommé}$ baisse fortement. Une compétitivité entre H_2O et CO_2 pour le reformage de CH_4 existe, en faveur de H_2O . Pour expliquer ces résultats, les calculs thermodynamiques du procédé à chaque rapport molaire S/C ont été faits et les résultats sont montrés dans le Tableau 31. Sous les conditions utilisées, la limite thermodynamique pour la conversion de CH_4 ne varie que légèrement. Au contraire, la limite thermodynamique pour la conversion de CO_2 diminue fortement de 62,0 à 38,1% lorsque le rapport molaire S/C augmente de 0,3 à 1,2. Le méthane réagit donc en priorité avec la vapeur d'eau (la réaction de vaporeformage, eq. 1, Tableau 1, chapitre 1) au détriment du dioxyde de carbone (eq. 3, Tableau 1, chapitre 1) [179] ; ceci s'accompagne par une augmentation du rapport molaire théorique de H_2/CO (Tableau 31). Les résultats dans les Figure 86 et Figure 87 montrent que : i) les conversions de CH_4 et CO_2 ne dépassent pas les limites thermodynamiques, surtout pour CH_4 , ce qui est nécessaire pour une étude comparative ; ii) la baisse de la conversion de CO_2 en fonction du rapport molaire S/C suit bien la prédiction thermodynamique.

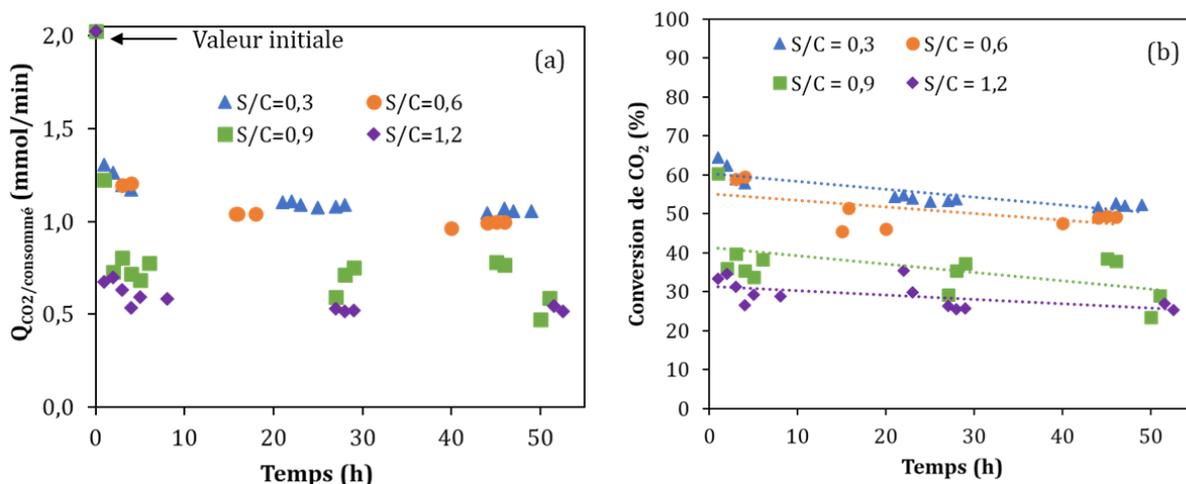


Figure 87 : Débit molaire (mmol/min) de CO₂ (a) et conversion de CO₂ (b) en fonction du temps de réaction en BRB. Conditions : 700 °C ; 1,4 bar ; rapport molaire CH₄/CO₂/N₂ = 1,0/1,1/0,5 ; rapport molaire S/C de 0,3 à 1,2

Tableau 31 : Calculs thermodynamiques (par Aspen Plus) pour le BRB à 700 °C et 1,4 bar d'un mélange CH₄/CO₂/N₂ = 1,0/1,1/0,5 (rapport molaire de départ) en fonction du rapport molaire S/C

Rapport molaire (CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O)	S/C	X _{CH₄} (%)	X _{CO₂} (%)	H ₂ /CO
1,0/1,1/0,0	0,0	90,2	62,0	1,4
1,0/1,1/0,3	0,3	88,5	56,2	1,5
1,0/1,1/0,6	0,6	86,9	52,4	1,5
1,0/1,1/0,9	0,9	85,8	46,2	1,5
1,0/1,1/1,2	1,2	88,5	38,1	1,7

La Figure 88 montre l'évolution du débit molaire (mmol/min) des produits de la réaction : H₂ (Q_{H₂/sortie}), CO (Q_{CO/sortie}), H₂O (Q_{H₂O/sortie}) et carbone solide (Q_{Cs/sortie}). Comme attendu, la production d'hydrogène (Q_{H₂/sortie}) augmente avec l'augmentation du rapport molaire S/C, qui est expliqué par deux raisons : 1) augmentation de la conversion du méthane ; 2) apport plus important du vaporeformage comparé au RSB pour la production d'hydrogène. Au contraire, la production de CO semble diminuer en fonction du rapport molaire S/C. Cela peut être expliqué par la présence de la réaction WGS qui convertit CO et H₂O en H₂ et CO₂. La réaction WGS est favorisée par l'augmentation du rapport S/C et cela fait baisser la production de CO.

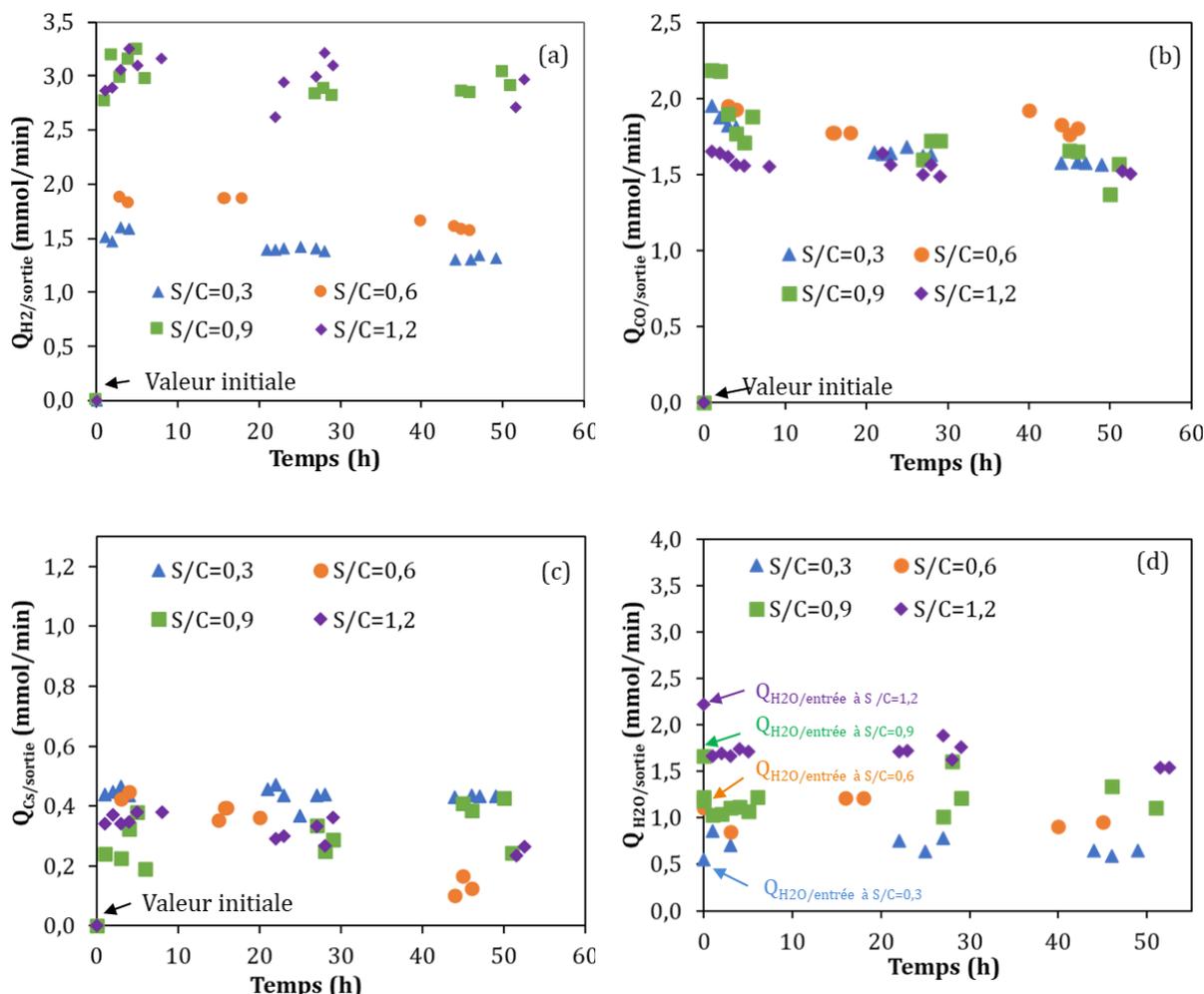


Figure 88 : Débit molaire (mmol/min) de H_2 (a), de CO (b), de Cs (c) et de H_2O (d) en fonction du temps de réaction en BRB. Conditions : 700 °C ; 1,4 bar ; rapport molaire $CH_4/CO_2/N_2 = 1,0/1,1/0,5$; rapport molaire S/C de 0,3 à 1,2

La formation du carbone solide (calculé par la différence) en fonction du temps de réaction est montrée dans la Figure 88 (c). Quel que soit le rapport molaire S/C, le carbone solide est omniprésent. Mais d'une manière générale, sa formation semble être légèrement limitée par l'augmentation du rapport S/C, sous les conditions utilisées. Cela explique la baisse légère de la conversion de CH_4 en fonction du temps de réaction dans la Figure 86.

La Figure 88 d montre l'évolution du débit d'eau en sortie du réacteur. Aux rapports S/C de 0,3 et 0,6, les débits d'eau en sortie sont proches de ceux en entrée du réacteur. Cela indique qu'à ces rapports S/C, le méthane réagit davantage avec le dioxyde de carbone (conversion de CO_2 élevée, Figure 87) et peu avec la vapeur d'eau. Aux rapports S/C plus élevés (S/C=0,9 et S/C=1,2), les débits d'eau en sortie sont en-dessous des valeurs d'entrée ; le vaporeformage a bien eu lieu dans ces cas.

La Figure 89 compare le TOF moyen de CH_4 et de CO_2 obtenu avec le même catalyseur 5Ni/HAP1,67 pour le RSB et pour le BRB aux conditions suivantes :

- Température : 700 °C ;
- Pression totale : 1,4 bar ;
- Débit du méthane : 45 mL/min à 20 °C et 1 bar ;

- Rapport molaire de départ pour RSB : $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 1,0/1,1$ et $\text{S/C} = 0$;
- Rapport molaire de départ pour BRB : $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2 = 1,0/1,1/0,5$ et $\text{S/C} : 0,3 \text{ à } 1,2$.

Les résultats obtenus dans la Figure 89 ont mis en évidence l'effet positif de l'ajout de vapeur d'eau sur le TOF moyen de CH_4 . Par contre, l'ajout de vapeur d'eau entraîne une diminution de TOF moyen de CO_2 (Figure 89 b). Celui-ci est déjà expliqué au-dessus par la compétition de la vapeur d'eau et du CO_2 dans le reformage du méthane et par l'effet de la réaction WGS. En particulier, en présence de vapeur d'eau dans le BRB, la désactivation catalytique est moins importante par rapport à celle observée dans le RSB. Sur la Figure 89 b, il est évident que l'ajout de la vapeur d'eau aux rapports S/C de 0,3 et 0,6 n'a pas d'impact important sur la conversion de CO_2 . Le TOF de CO_2 ne baisse que significativement aux rapports S/C élevés (0,9 et 1,2).

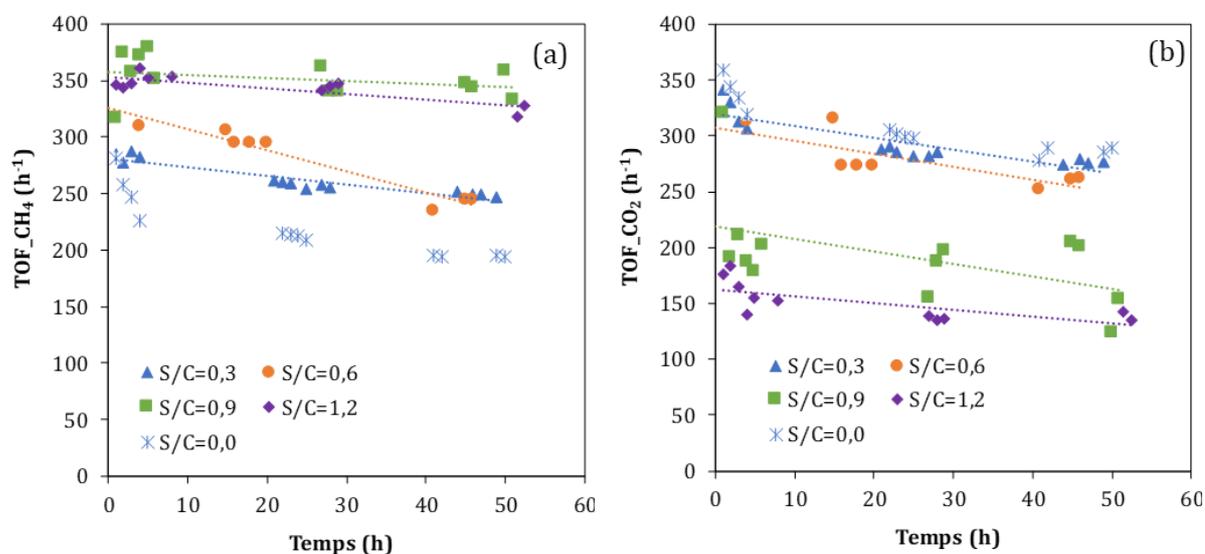


Figure 89 : TOF moyen de CH_4 (a) et de CO_2 (b) obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 pour le BRB aux différents rapports S/C en comparaison à ceux du reformage à sec ($\text{S/C}=0,0$)

Le bilan de matière a été déterminé à partir des résultats expérimentaux pour les 3 éléments chimiques du reformage à sec du méthane : le carbone, l'hydrogène et l'oxygène. Les équations définies dans la section 4.2.1 sont utilisées avec les modifications suivantes :

- $\dot{n}_{H \text{ atomique}_{total}}^{entrée}$ est le débit total (mmol/min) d'atomes d'hydrogène alimentés au réacteur (CH_4 et H_2O d'entrée)
- $\dot{n}_{O \text{ atomique}_{total}}^{entrée}$ est le débit total (mmol/min) d'atomes d'oxygène alimentés au réacteur (CO_2 , H_2O et O_2 d'entrée)

La Figure 90 montre un exemple du bilan de matière obtenu par le test catalytique du catalyseur 5Ni/HAP1,67 au rapport molaire $\text{S/C} = 0,9$. Le bilan de matière a été presque bouclé pour tous les éléments H, O et C pendant 50 h de réaction. Cela indique qu'il n'y a pas de la formation d'hydrocarbures légers. Les résultats similaires ont aussi été obtenus aux autres rapports S/C.

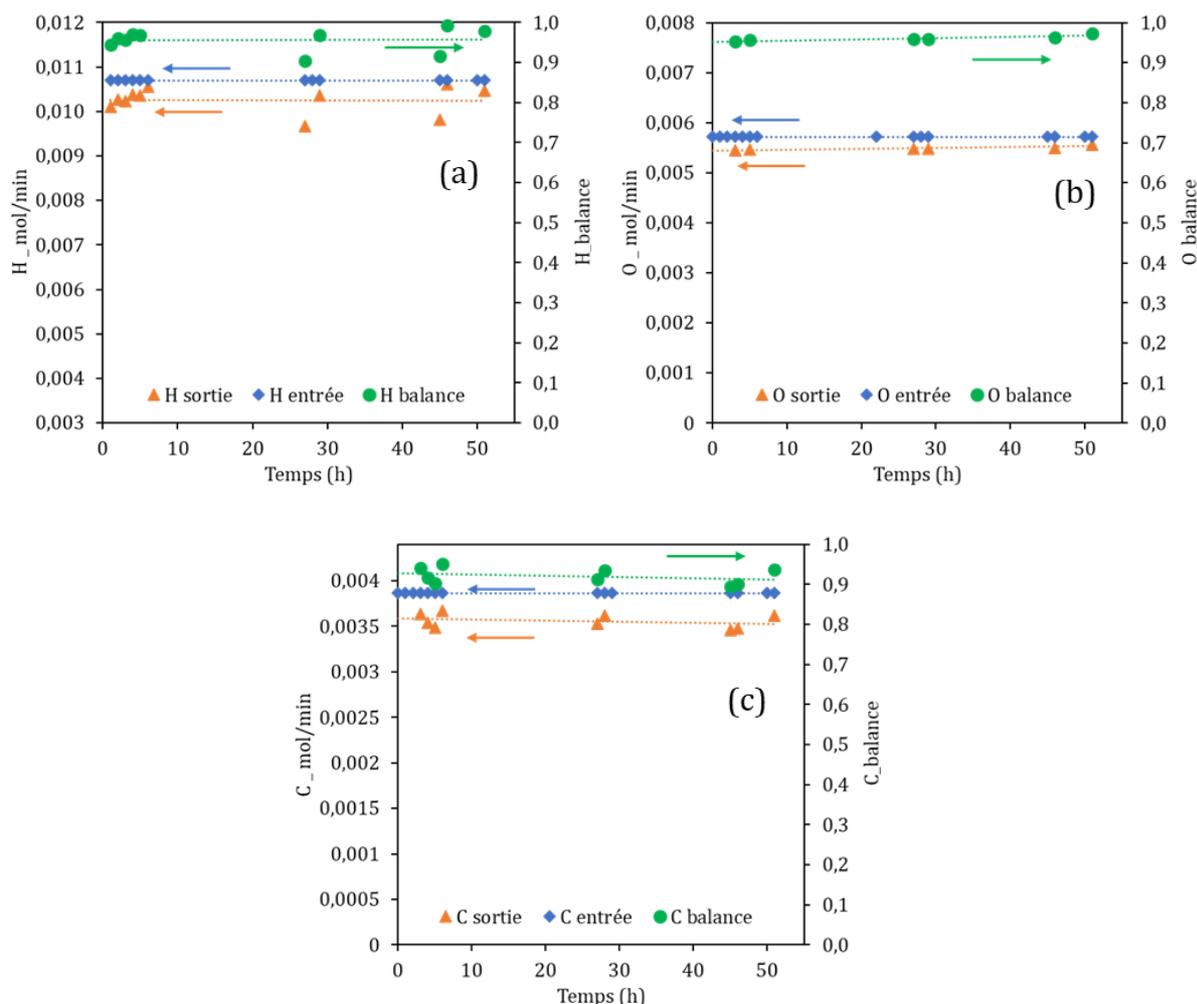


Figure 90 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans le BRB à 700°C, 1,4 bar, rapport molaire $CH_4/CO_2/H_2O/N_2 = 1,0/1,1/0,9/0,5$

5.2.1.1. Caractérisation des catalyseurs usés par TGA

Le carbone solide formé dans le BRB a été analysé par l'analyse thermogravimétrique (TGA). Rappelons qu'après le test catalytique, le catalyseur usé se mélange avec la poudre d'alumine et la séparation n'est pas possible. Donc les analyses TGA ont été faites avec un mélange de catalyseur usé et d'alumine. De ce fait, la quantification du carbone solide par la perte de masse n'est pas possible. Seule la nature des carbones solides sera étudiée. Il est remarqué que les grains de catalyseurs usés sont revêtus de carbone avec une couleur noire typique, et d'autres grains ont une couleur plutôt grise. La Figure 91 montre les courbes DTG obtenus (DTG = dérivée de la perte de masse). Dans tous les cas, une première perte de masse à moins de 120 °C est observée qui peut être due au départ de l'humidité lorsque le catalyseur usé est mis sous air. Pour le catalyseur usé récupéré après le test au rapport S/C = 0,3, deux pertes de masses sont observées dont les pics se trouvent à 550 °C et 630 °C, qui correspondent respectivement à la combustion du carbone solide C_β et C_v. Aux rapports S/C de 0,6 à 1,2, un seul pic à 630 °C est observé. Donc seul des filaments de carbone type C_v est présent dans les catalyseurs usés récupérés de ces tests. Dans tous les cas, le carbone solide C_α n'est pas formé. En fait, les formes C_α et C_β sont plus faciles à gazéifier par la vapeur d'eau que la forme C_v [180]. Finalement, en plus de ces pertes de masse, un petit gain de masse a eu lieu autour de 450 °C, correspondant à une oxydation des particules métalliques de nickel (et/ou l'oxydation des particules à base de nickel de structure core-shell avec core = partie métallique et shell = partie oxydée).

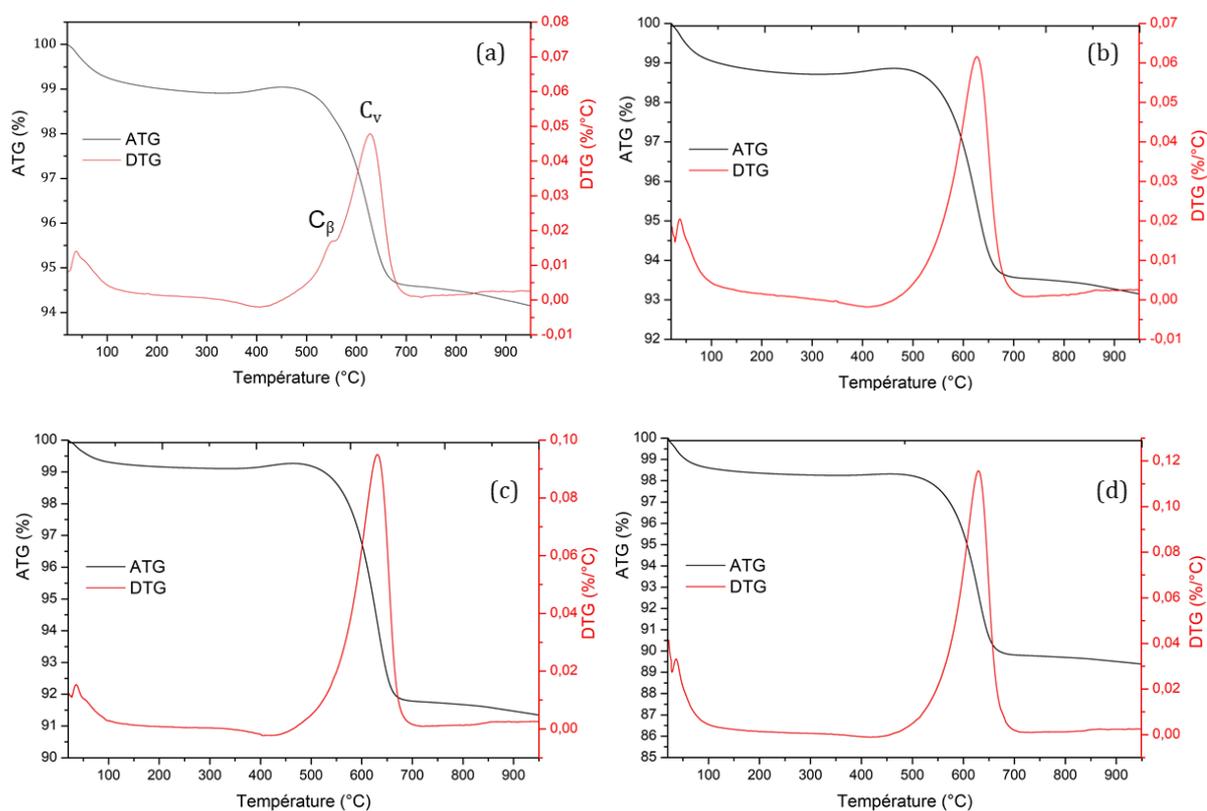


Figure 91 : Courbes ATG (a) et DTG (b) des catalyseurs usés récupérés après les tests en BRB. Conditions : 700 °C, 1,4 bar ; rapports molaires S/C : (a) S/C=0,3 ; (b) S/C=0,6 ; (c) S/C=0,9 ; (d) S/C=1,2.

5.2.1.2. Caractérisation des catalyseurs usés par MEB et MET

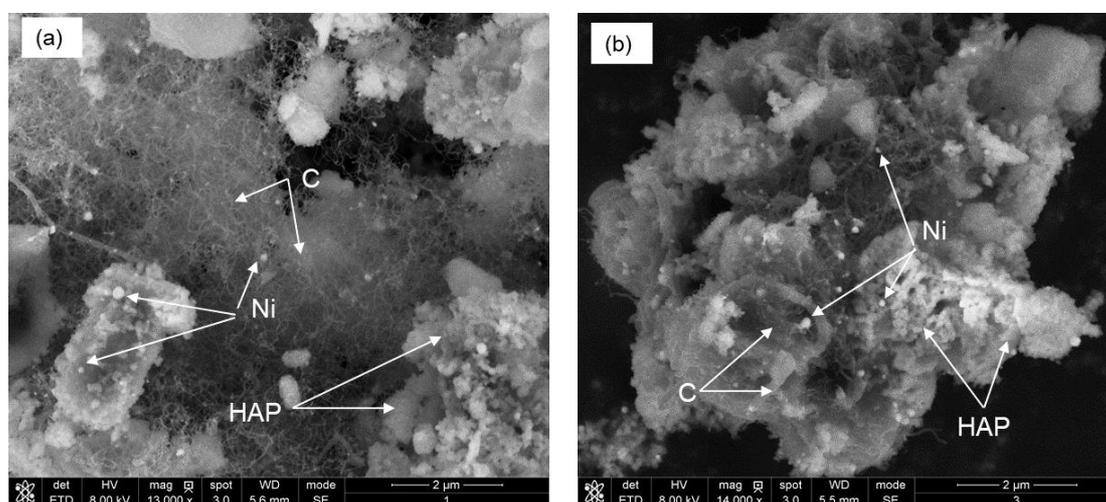


Figure 92 : Images MEB du catalyseur 5Ni/HAP1,67 usé après 50 h de la réaction en BRB : (a) $CH_4/CO_2/H_2O/N_2=1,0/1,1/0,3/0,5$; (b) $CH_4/CO_2/H_2O/N_2=1,0/1,1/0,6/0,5$

La Figure 92 montre les images MEB des catalyseurs après le test catalytique aux rapports molaires S/C=0,3 (Figure 92 (a)) et S/C=0,6 (Figure 92 (b)). D'une manière générale, le carbone fibreux est omniprésent dans ces deux catalyseurs usés, alors que le carbone graphitique semble être absent ou être formé mais à des quantités moins importantes. Comme mentionné dans la partie de reformage à sec (section 4.5), le carbone fibreux peut entraîner une désactivation catalytique partielle car les particules de Ni restent accessibles aux molécules de réactifs. Au contraire, le carbone graphitique conduit à une

désactivation rapide du catalyseur car il couvre la surface du catalyseur et donc prive l'accès aux sites actifs.

La Figure 93 montre les images MET des catalyseurs usés récupérés des tests aux rapports S/C de 0,6 et 0,9. Le carbone fibreux est très souvent observé alors que le carbone graphitique est absent. Ce résultat confirme l'effet de la vapeur d'eau pour la gazéification des espèces carbonées de type C_α et C_β .

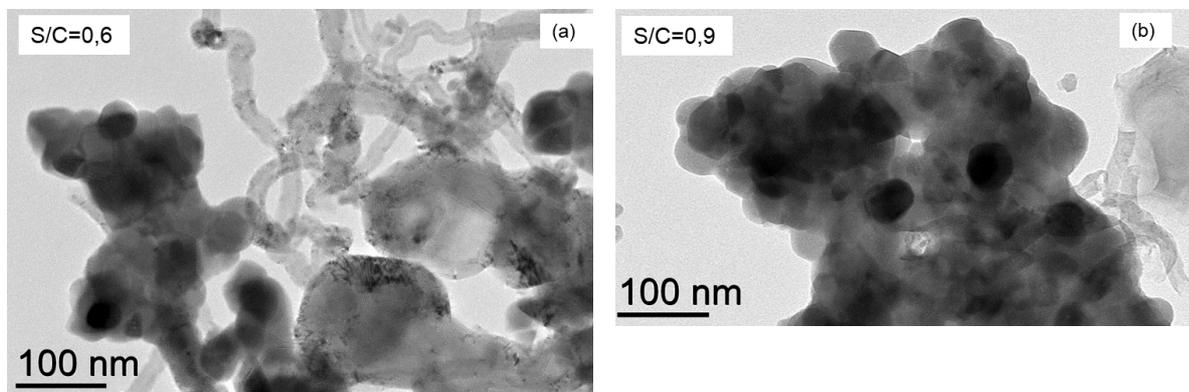


Figure 93 : Image MET des catalyseurs usés après 50h de réaction en bi-reformage du méthane avec la composition du gaz à l'entrée : (a) $CH_4/CO_2/H_2O/N_2=1,0/1,1/0,6/0,5$; (b) $CH_4/CO_2/H_2O/N_2=1,0/1,1/0,9/0,5$

5.2.2. Impact du rapport S/C pour le tri-reformage du biogaz (Tri-RB)

Cette partie présente la performance catalytique du catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans le tri-reformage du biogaz (Tri-RB). Le rapport molaire CH_4/CO_2 de départ est de 60/40, alors que le rapport molaire O/C est fixé à 1/10. Ces rapports ont été choisis pour représenter la composition typique du biogaz issu de l'enfouissement des déchets (composés principaux : 55-70% CH_4 , 30-45% CO_2 et 1-5% O_2) [9]. Le rapport molaire O/C choisi à 1/10 permet non seulement de représenter la teneur d'oxygène dans un biogaz, mais aussi d'éviter l'effet de la combustion du méthane[50], [52] et la ré-oxydation du métal actif du catalyseur [49], [50]. Les paramètres opératoires du Tri-RB sont résumées dans le Tableau 32. Les débits partiels de CH_4 , CO_2 et O_2 sont fixés. Seul le débit d'eau et la température de la réaction varient. La pression totale dans le réacteur est de 1,4 bar (en raison de la perte de charge du lit catalytique). Avant le test catalytique, le catalyseur a été réduit *in-situ* à 700 °C sous 10% H_2/N_2 pendant 2 h. L'eau est pompée par une pompe HPLC au débit contrôlé. Le mélange d'eau et des gaz est préchauffé à 120 °C avant d'être injecté dans réacteur. Le mélange en sortie passe ensuite dans un condenseur où la vapeur d'eau est condensée, puis le mélange gazeux traverse un tube de gel de silice afin d'éliminer les traces d'eau avant l'analyse par μ -GC.

Tableau 32 : Paramètres opératoires du Tri-RB

Rapport molaire du mélange de gaz à l'entrée du réacteur : $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$ X/C	Composition (% mol.) du mélange à l'entrée du réacteur : $CH_4/CO_2/H_2O/O_2$	T (°C)	P (bar)	Débit vol. du CH_4 à 20°C et 1 bar (mL/min)	m_{cata} (mg)
1,0/0,67/0,6/0,1	42,2/28,1/25,5/4,2	700	1,4	45	340
1,0/0,67/0,9/0,1	37,4/24,9/33,9/3,7	700	1,4	45	340

5.2.2.1. Tri-RB à 700 °C

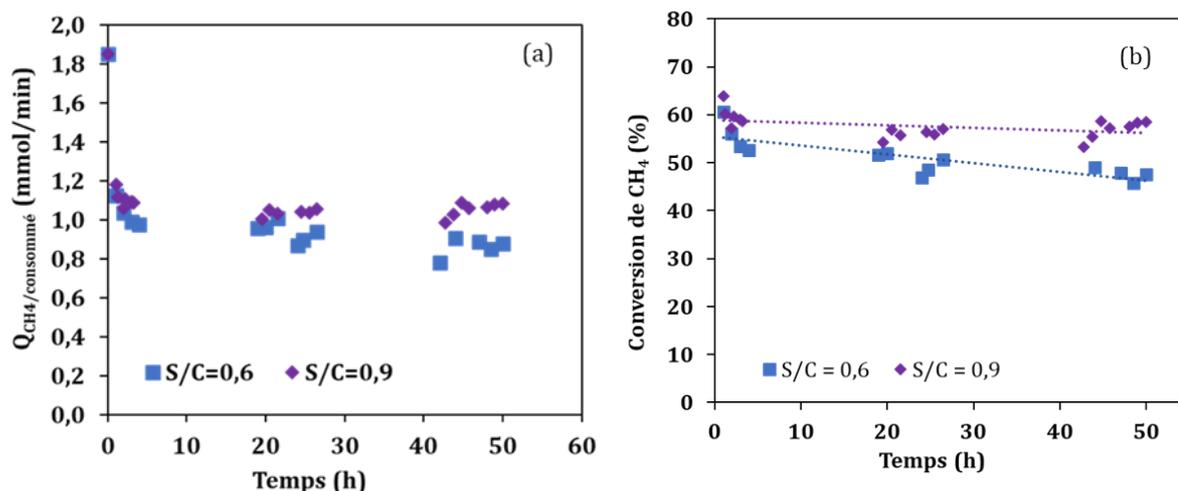


Figure 94 : Débit molaire (mmol/min) de CH₄ consommé (a) et conversion de CH₄ (b) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700 °C ; 1,4 bar ; rapport molaire de départ CH₄/CO₂/H₂O/O₂ = 1,0/0,67/0,6/0,1 et 1,0/0,67/0,9/0,1

La Figure 94 montre le débit molaire de CH₄ qui a été consommé, $Q_{\text{CH}_4/\text{consommé}}$ (a) et la conversion de CH₄ (b) en fonction du temps de réaction à 700 °C aux rapport S/C de 0,6 et 0,9. Pour le même débit partiel du méthane à l'entrée du réacteur de 45 mL/min, la conversion initiale du méthane en Tri-RB atteint environ 61-64%, qui n'est pas mieux que celle en BRB (Figure 86). Une désactivation catalytique non négligeable a eu lieu pendant les 5 premières heures de réaction, qui est plus importante au rapport S/C de 0,6 que 0,9. Tout au long de la réaction, la conversion du méthane au rapport S/C de 0,9 est plus élevée qu'à celle au rapport S/C de 0,6. Cela confirme l'effet positif de l'ajout de la vapeur d'eau pour le reformage du méthane.

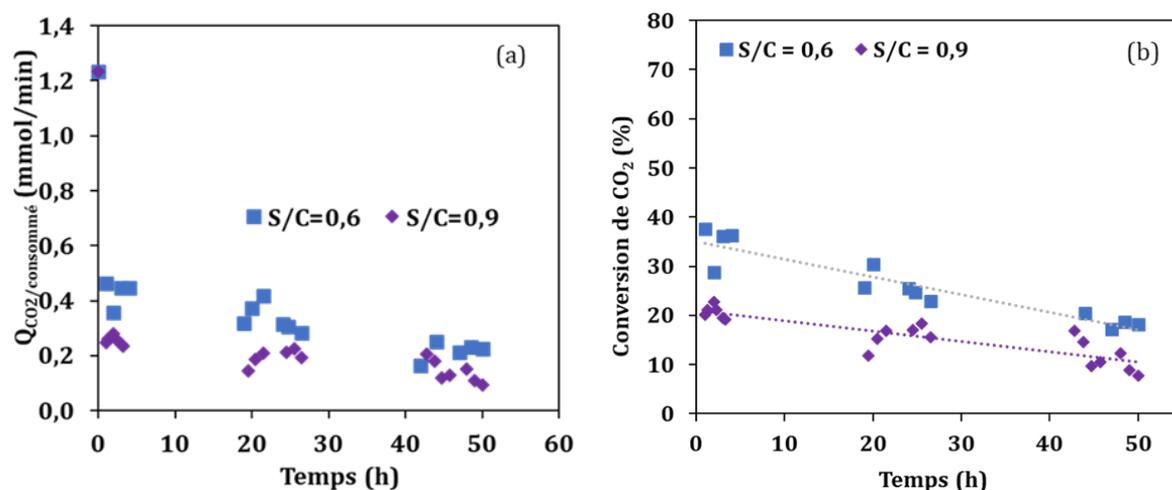


Figure 95 : Débit molaire (mmol/min) de CO₂ consommé (a) et conversion de CO₂ (b) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700°C ; 1,4 bar ; rapport molaire de départ CH₄/CO₂/H₂O/O₂ = 1,0/0,67/0,6/0,1 et 1,0/0,67/0,9/0,1

Le débit molaire (mmol/min) de CO₂ consommé, $Q_{\text{CO}_2/\text{consommé}}$ (a) et la conversion de CO₂ (b) sont montrés dans la Figure 95. Comme observé pour le CH₄ (Figure 94), pour chaque rapport molaire S/C, la conversion de CO₂ baisse avec le temps de réaction, correspondant à une désactivation catalytique du catalyseur sous les conditions utilisées. A nouveau, l'augmentation du rapport S/C a un impact négatif

sur la conversion de CO_2 comme déjà observé dans le procédé BRB (Figure 87) ; cela pouvant être expliqué par la réaction WSG qui convertit H_2O et CO en CO_2 et H_2 .

Quant à l'évolution de l'oxygène, l'analyse $\mu\text{-GC}$ montre qu'aucune trace de ce réactif ne peut être détectée en sortie du réacteur. L'oxygène est en effet beaucoup plus réactif que l'eau ou le dioxyde de carbone et il est totalement consommé sous les conditions utilisées.

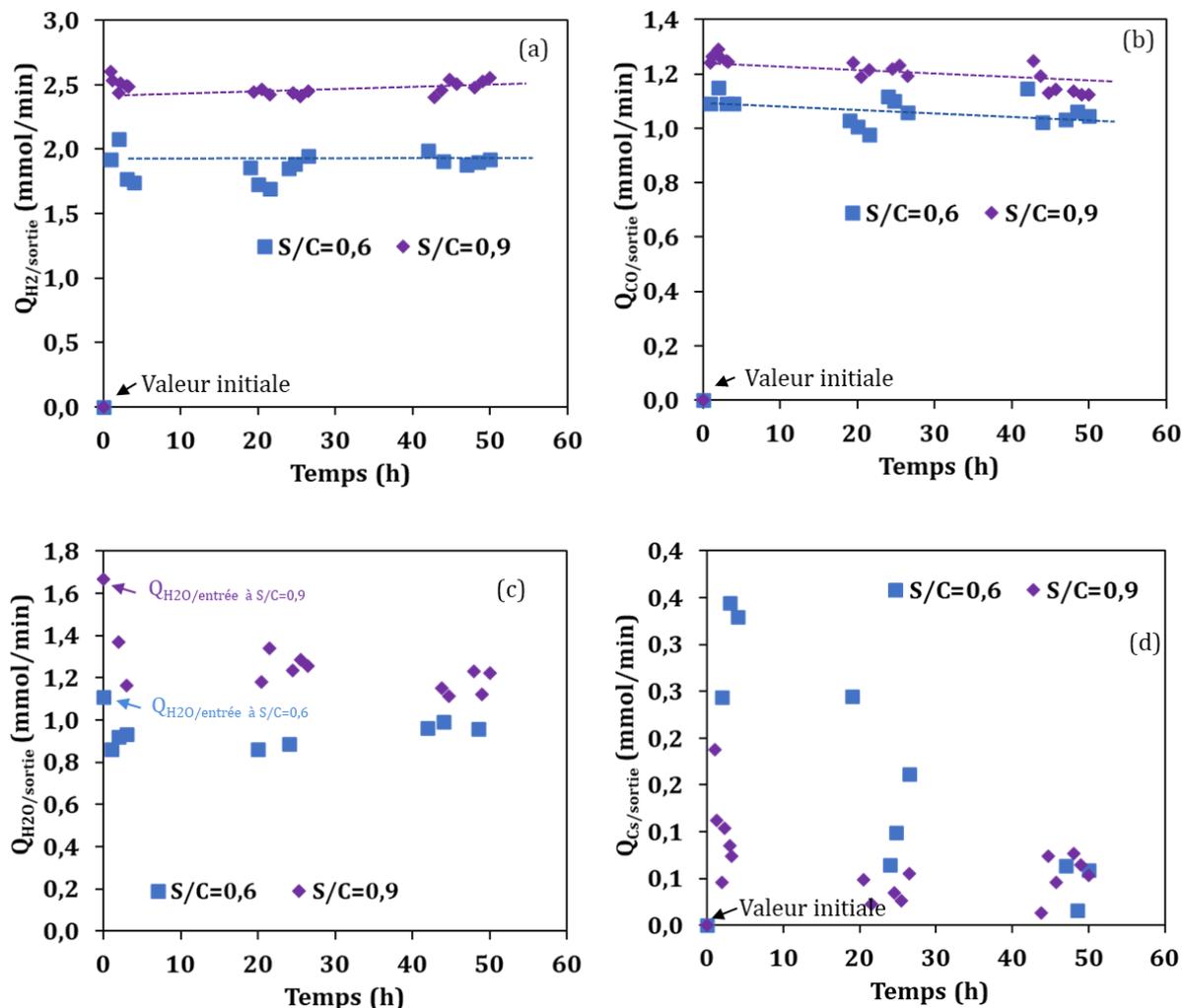


Figure 96 : Débit molaire (mmol/min) de H_2 (a), CO (b), H_2O (c) et carbone solide (d) en sortie du réacteur en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700°C ; 1,4 bar ; rapport molaire de départ $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1/0,67/0,6/0,1$ et $1/0,67/0,9/0,1$

Les productions de H_2 et CO sont montrées dans la Figure 96 (a) et (b). Elles augmentent avec l'augmentation du rapport S/C et sont relativement stables pendant 50 h de réaction. L'augmentation du rapport molaire S/C favorise aussi le rapport molaire H_2/CO . Cela peut être expliqué par la réaction WGS dans laquelle la vapeur d'eau réagit avec CO pour produire CO_2 et H_2 . Quant aux débits d'eau en sortie du réacteur, à chaque rapport molaire de départ S/C, ils sont bien en-dessous des valeurs à l'entrée du réacteur. Donc l'eau est bien consommée par le reformage, alors qu'elle est formée dans le cas du RSB (chapitre 4) ou qu'elle n'est pas consommée en BRB à des faibles rapports S/C (Figure 88). Sur la Figure 96 (c), les débits d'eau en sortie du réacteur restent relativement stables ce qui explique la même tendance du débit d'hydrogène produit (Figure 96 (a)). Finalement, pour le carbone solide, sa production baisse considérablement quand le rapport molaire S/C passe de 0,6 à 0,9 (Figure 96 (d)). Dans les deux cas, la formation du carbone solide est importante pendant les premières heures de réaction avant de diminuer. Malgré la présence simultanée des 3 oxydants qui sont largement en excès par rapport au

méthane, la formation du carbone solide n'a pas pu être évitée. Il est nécessaire soit de diminuer encore la taille des particules de nickel, soit de travailler aux températures plus élevées, ou de combiner ces deux approches.

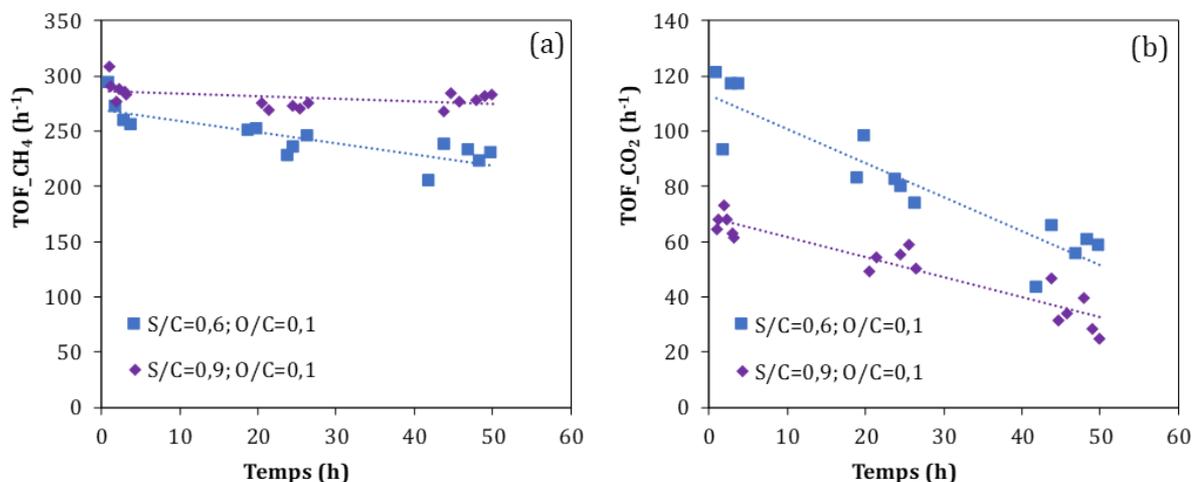
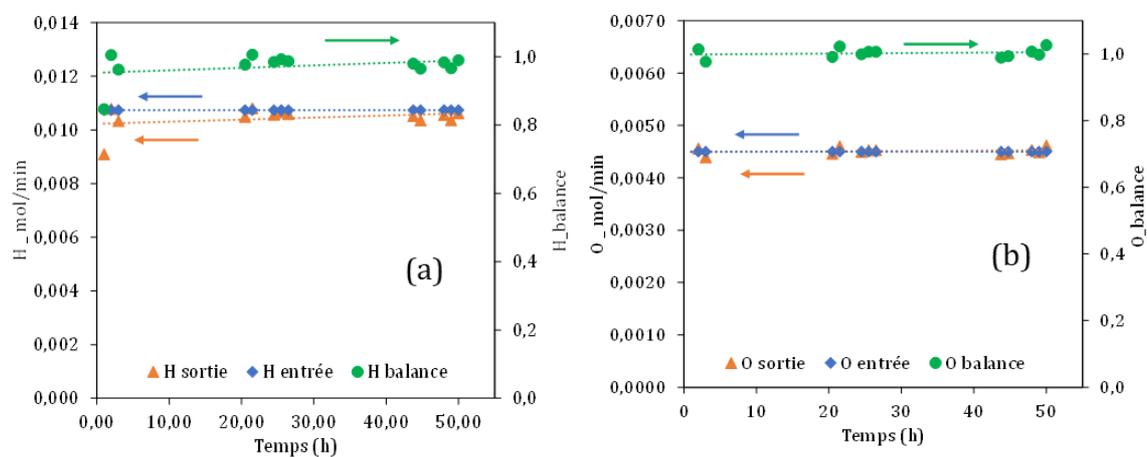


Figure 97 : TOF moyen de CH₄ (a) et de CO₂ (b) obtenus avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 en tri-reformage du méthane à 700 °C, 1,4 bar, rapports molaires de départ CH₄/CO₂/O₂=1,0/0,67/0,1 et S/C=0,6 et 0,9

La Figure 97 présente les TOF moyen de CH₄ et de CO₂. Les profils du TOF ont la même tendance que les profils de la conversion de CH₄ et de CO₂ (Figure 94 et Figure 95). L'effet positif du rapport S/C sur la consommation du méthane mais négatif sur la consommation du dioxyde de carbone est notamment observé. La désactivation catalytique en fonction du temps est également visible.



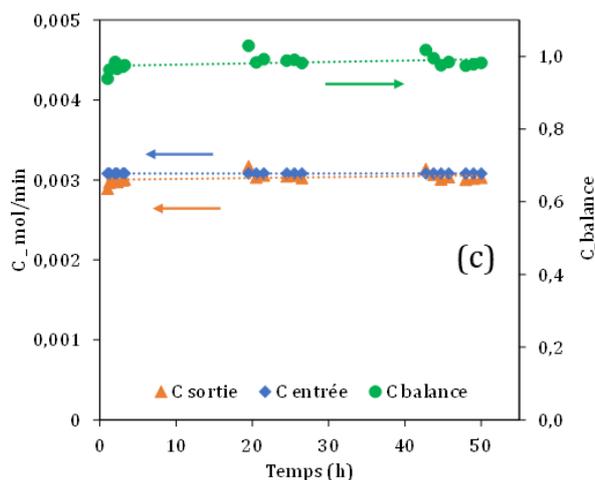


Figure 98 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 en tri-reformage du méthane à 700 °C, 1,4 bar, rapport molaire de départ $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1,0/0,67/0,9/0,1$

La Figure 98 montre un exemple du bilan de matière obtenu pour le test catalytique au rapport molaire de départ $S/C = 0,9$. Comme d'habitude, les valeurs à l'entrée et en sortie sont très proches pour les trois éléments H, O et C pendant 50 h de réaction et le bilan est presque bouclé à 100 %.

5.2.2.2. Caractérisation des catalyseurs usés par ATG

La Figure 99 montre des photos des catalyseurs usés après le tri-reformage (a, b), après le RSB (c) et celle d'un catalyseur frais (d) calciné. Le catalyseur frais calciné contenant des particules d'oxydes de nickel à la surface a une couleur grise. Le catalyseur usé après le RSB contient des particules blanches de support inerte d'alumine, des grains de catalyseur revêtus de carbone solide de couleur noire et des grains de catalyseur de la couleur grise. Il n'y a pas de particules de couleur verdâtre dans le catalyseur usé après le RSB. Au contraire, le catalyseur usé après le Tri-RB contient à la fois du support inerte d'alumine (particules blanches), des particules de catalyseurs de couleur grise, des particules de couleur verdâtre (qui pourraient être des hydroxydes de nickel) et des particules de catalyseurs revêtues de carbone solide noir. En effet, pendant la réaction de Tri-RB, dans la partie haute du lit de catalyseur, la charge (mélange des réactifs) qui est injectée au réacteur constitue une atmosphère plutôt oxydante. Cela veut dire que la concentration des réactifs (CH_4 , H_2O , CO_2 , O_2) est encore élevée, et celle des produits (H_2 , CO) est encore faible. Cette zone favorise l'oxydation des particules de nickel pour former des oxydes et/ou hydroxyde de nickel. Par contre, la partie basse (vers la sortie) du réacteur est sous une atmosphère plutôt réductrice car la concentration des produits (H_2 , CO) est élevée et celle des réactifs (CH_4 , H_2O , CO_2 , O_2) est faible. Cette zone favorise la conservation de l'état métallique des particules de nickel. En fonction des conditions opératoires en particulier les rapports S/C et O/C et le WHSV, la frontière entre les deux zones pourrait être déplacée vers le haut ou le bas du lit de catalyseur. La Figure 100 illustre ces deux zones. Cela explique la présence des particules de catalyseur ayant différentes couleurs.

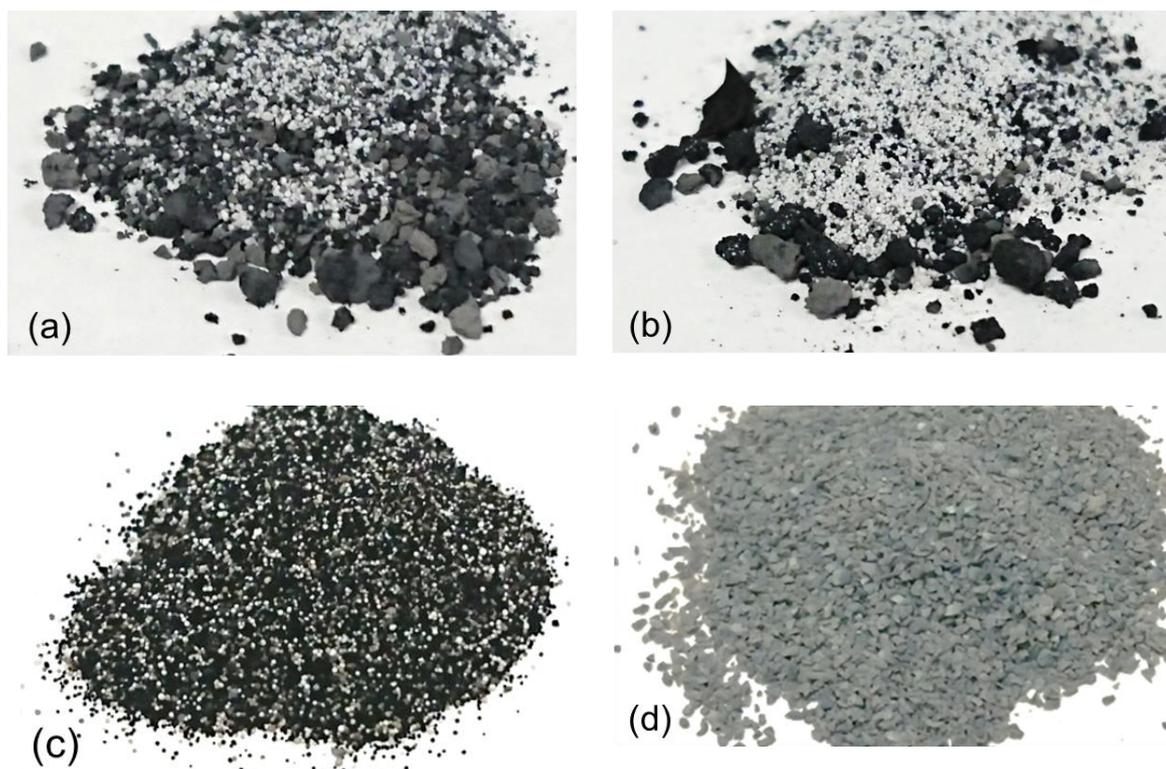


Figure 99 : Images des catalyseurs utilisés : (a) après Tri-RB au rapport $S/C=0,6$; (b) après Tri-RB au rapport $S/C=0,9$ (c) après RSB au rapport $CH_4/CO_2=1/1,1$; et (d) catalyseur frais calciné ; particules blanches : alumine inerte

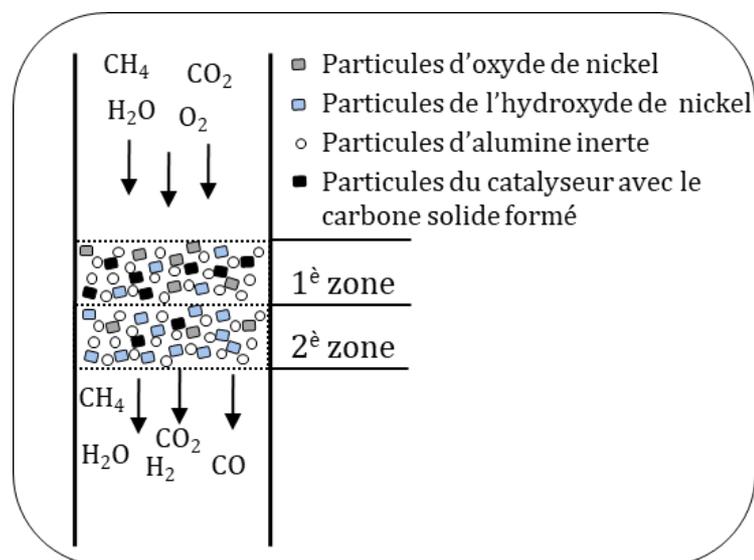


Figure 100 : Illustration de la répartition des grains de catalyseur dans le réacteur après un test de tri-reformage

La Figure 101 montre les courbes ATG et DTG du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après 50 h de réaction de tri-reformage à 700 °C, 1,4 bar aux deux rapports $S/C=0,6$ et 0,9. Le comportement thermique est relativement similaire dans les deux cas. La première perte de masse a lieu à moins de 120 °C qui peut être due au départ de l'humidité. Ensuite, un gain de masse est observé autour de 450 °C, expliqué par l'oxydation des particules métalliques de Ni (et/ou l'oxydation des particules à base de nickel de structure core-shell). Finalement, une perte de masse importante autour de 650 °C est observé qui correspond à la combustion du carbone solide du type Cv.

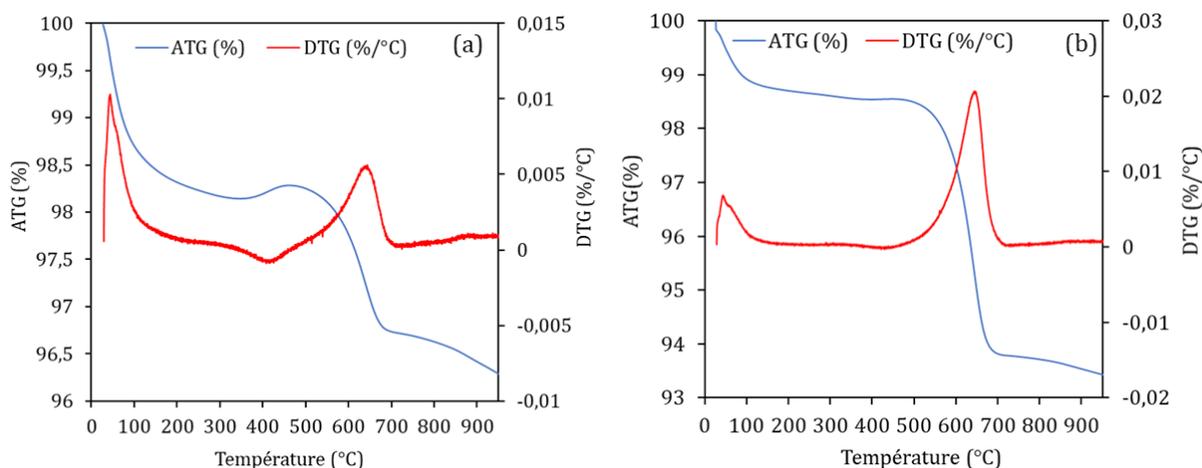


Figure 101 : Profils ATG et DTG des catalyseurs utilisés après le tri-reformage du méthane à 700 °C, 1,4 bar, $CH_4/CO_2/H_2O/O_2=1/0,67/0,6/0,1$ (a) et $CH_4/CO_2/H_2O/O_2=1/0,67/0,9/0,1$ (b)

5.2.2.3. Caractérisation des catalyseurs usés par MEB et MET

Les Figure 102 et Figure 103 montrent les images MEB du catalyseur usé après 50 h de réaction aux deux rapports S/C=0,6 et 0,9. Les observations sont assez similaires. En mode BSE (back-scattered electrons), les particules à base de nickel sont observées et les nanotubes et/ou nanofibres de carbone sont moins visibles. En mode SE (secondary electrons), l'observation est inverse : les nanoparticules à base de nickel ne sont plus visibles alors que les nanotubes et/ou nanofibres de carbone sont mis en évidence.

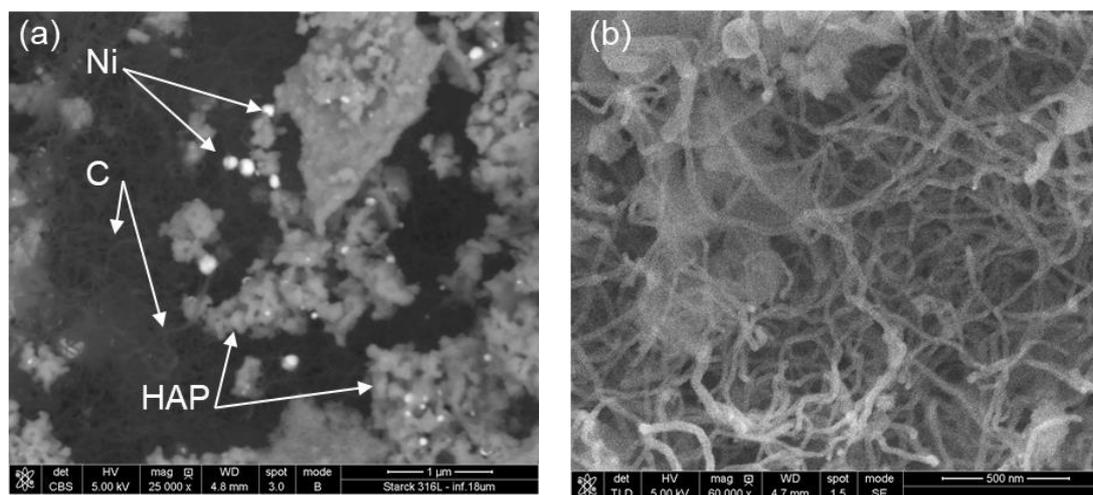


Figure 102 : Images MEB du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après 50 h de réaction en Tri-RB. Conditions : $CH_4/CO_2/H_2O/O_2=1/0,67/0,6/0,1$: (a) Photomicrographie par rétrodiffusion d'électrons (BSE) ; (b) Photomicrographie par électrons secondaires (SE)

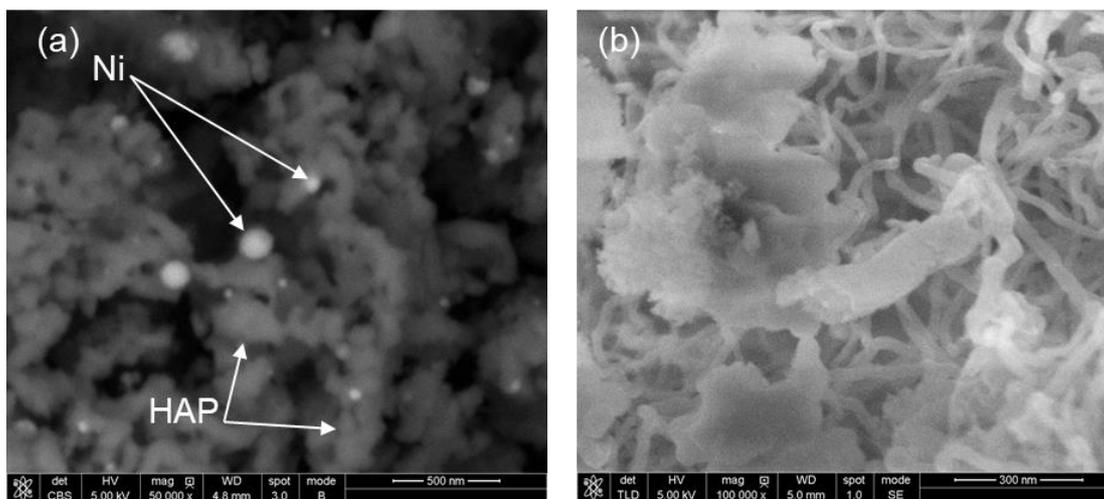


Figure 103 : Images MEB du catalyseur 5Ni/HAP1,67 usé après 50 h de réaction en Tri-RB. Conditions : $CH_4/CO_2/H_2O/O_2=1/0,67/0,9/0,1$: (a) Photomicrographie par rétrodiffusion d'électrons (BSE) ; (b) Photomicrographie par électrons secondaires (SE)

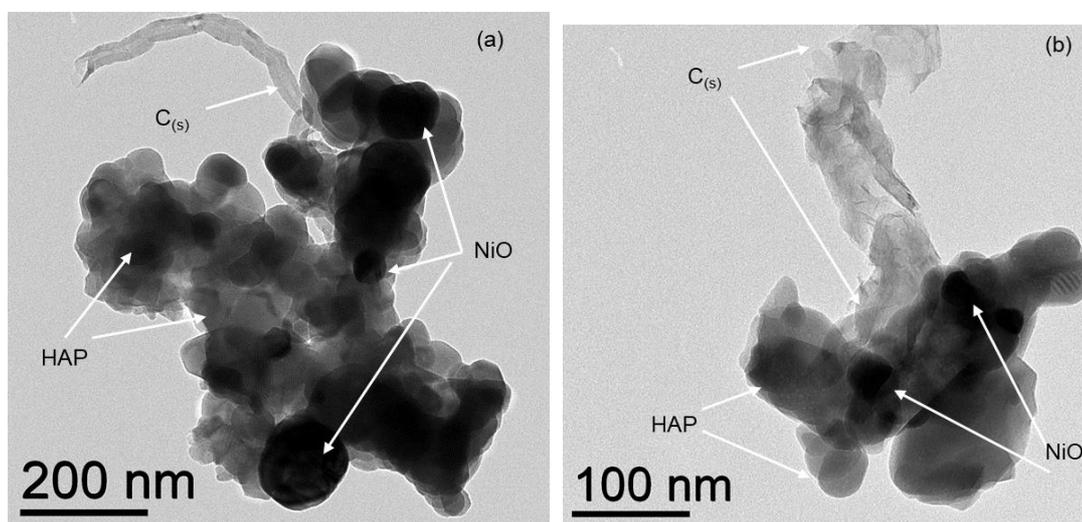


Figure 104 : Images MET du catalyseur 5Ni/HAP1,67 après le tri-reformage à 700°C et au rapport $CH_4/CO_2/H_2O/O_2=1/0,67/0,6/0,1$

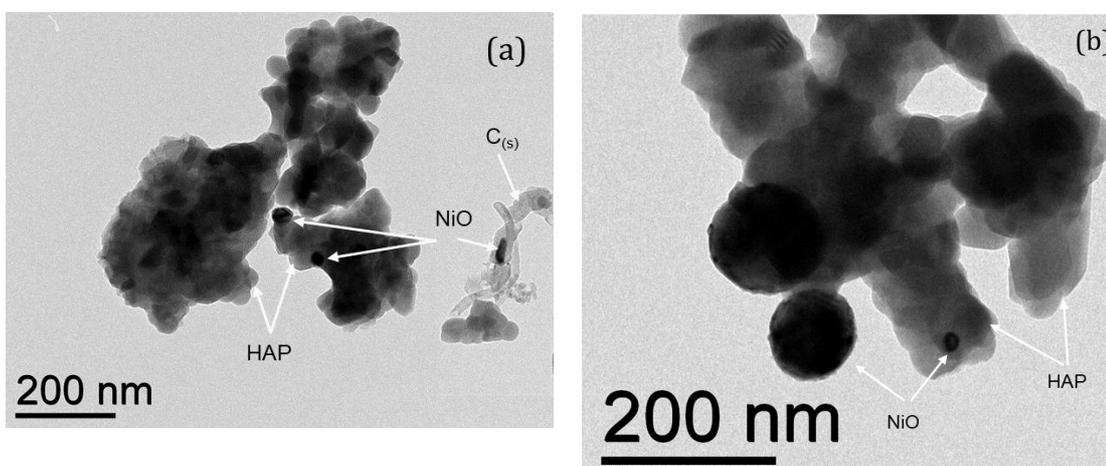


Figure 105 : Images MET du catalyseur lequel après le tri-reformage à 700 °C et au rapport $CH_4/CO_2/H_2O/O_2=1/0,67/0,9/0,1$

Les Figure 104 et Figure 105 illustrent des images MET du catalyseur après le tri-reformage à 700 °C aux deux rapports S/C. Les particules à base de nickel et le carbone solide fibreux sont à nouveau observés. A partir d'un grand nombre d'images MET, la distribution de la taille des particules à base de nickel a pu être déterminée et comparée avec celle du même catalyseur avant test catalytique (Figure 106). Cette distribution est relativement similaire pour les deux catalyseurs usés, dont la taille varie dans une large gamme de 20-30 nm jusqu'à 170-180 nm. Au contraire, le catalyseur frais contient des particules plus petites, qui se trouvent dans la gamme de 10-20 nm à 80-90 nm. L'augmentation de la taille des particules à base de nickel après le test catalytique est due au frittage thermique. De plus, ce frittage peut être favorisé par la présence de vapeur d'eau [181]. Les atomes métalliques deviennent plus mobiles en présence de la vapeur d'eau à haute température ce qui facilite le frittage thermique [182].

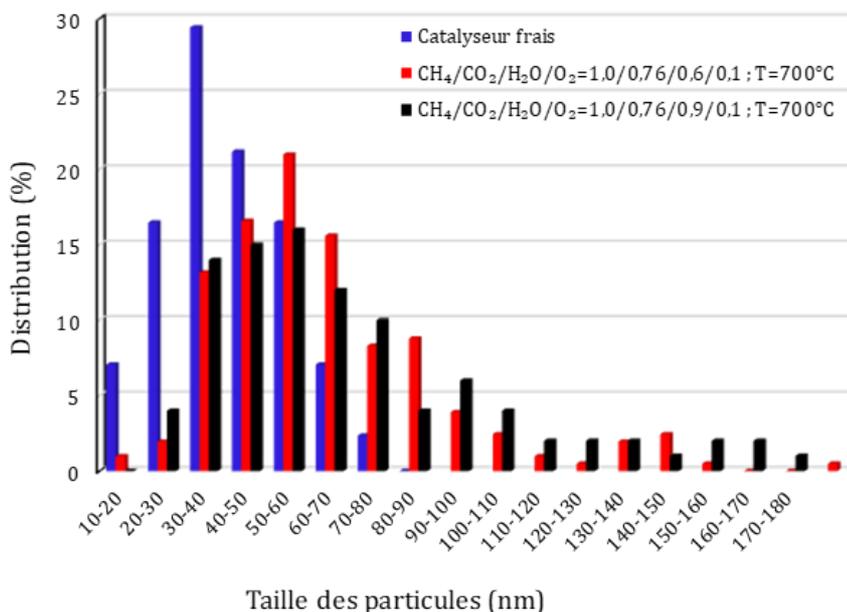


Figure 106 : Distribution de taille des particules à base de nickel avant et après la réaction de tri-reformage à 700 °C, 1,4 bar

5.3. Impact du rapport O/C

La teneur en oxygène dans le biogaz peut être variée en fonction des conditions de production et de récupération dans les centres d'enfouissement. Afin d'évaluer l'effet de l'oxygène dans le Tri-RB, des tests catalytiques ont été réalisés avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 et le rapport molaire O/C variant de zéro à 0,1. La température est fixée à 700 °C et le rapport molaire de départ de CH₄/CO₂/H₂O/N₂ est fixé à 1,0/1,1/0,6/0,5 dont l'azote sert comme standard interne pour l'analyse μ -GC. L'ensemble des conditions opératoires est montré dans le Tableau 33.

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

Rapport molaire du mélange de gaz à l'entrée du réacteur : CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O/N ₂ /O ₂	Composition (% molaire) du mélange de gaz à l'entrée du réacteur CH ₄ /CO ₂ /H ₂ O/N ₂ /O ₂	Température (°C)	Pression totale (bar)	Débit volumique du CH ₄ à 20 °C et 1 bar (mL/min)	Masse du catalyseur (mg)
1,0/1,1/0,6/0,5/0,00	31,2/34,3/18,9/15,6/0,0	700	1,4	45	340
1,0/1,1/0,6/0,5/0,05	30,7/33,8/18,6/15,4/1,5	700	1,4	45	340
1,0/1,1/0,6/0,5/0,10	30,3/33,3/18,3/15,1/3,0	700	1,4	45	340

5.3.1. Performance catalytique

Aux rapports molaires O/C de 0,00 ; 0,05 et 0,10, les débits de CH₄ consommé ($Q_{\text{CH}_4/\text{consommé}}$) pendant les premières minutes de réaction sont de 1,14 ; 1,21 et 1,23 mmol/min (Figure 107 (a)), respectivement, correspondant aux conversions initiales de CH₄ de 63 ; 68,3 et 69% (Figure 107 (b)). Donc une légère augmentation de conversion de CH₄ a lieu en augmentant le rapport molaire de départ O/C. Cela a aussi été observé dans l'étude de Song et al. [38]. Selon cette étude, le tri-reformage a été étudié à un rapport molaire CH₄/CO₂/H₂O/O₂ = 1,0/0,6/0,6/0,0 et CH₄/CO₂/H₂O/O₂ = 1,0/0,27/0,27/0,33. La conversion de CH₄ augmente de 89,4 à 96,5 % correspondant aux rapport O/C de 0,0 et de 0,33. Il est supposé que l'effet exothermique de la réaction d'oxydation partielle du méthane par de l'oxygène et la réactivité élevée de l'oxygène sont responsables de l'augmentation de l'activité catalytique pour la conversion du méthane.

Au cours de la réaction, la conversion de CH₄ diminue quel que soit le rapport O/C étudié. Cela signifie une désactivation catalytique pendant le Tri-RB. Cette désactivation n'a pas fini après 50 h de réaction. La vitesse de désactivation (pente des courbes de conversion de CH₄) baisse quand le rapport O/C augmente et cela peut être expliqué par l'élimination partielle du carbone solide déposé sur la surface du catalyseur par l'oxygène.

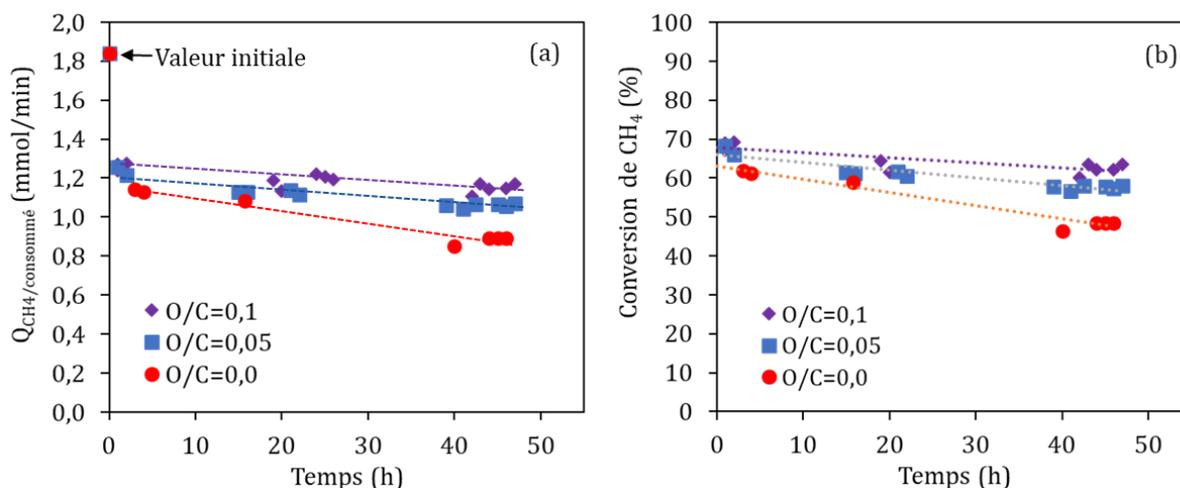


Figure 107 : Débit molaire (mmol/min) de CH₄ consommé (a) et conversion de CH₄ (b) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700 °C, 1,4 bar, rapports molaires de départ CH₄/CO₂/H₂O/N₂ = 1,0/1,1/0,6/0,5 et O/C de 0 à 0,1

La Figure 108 (a) et (b) montre le débit molaire de CO₂ consommé et la conversion de CO₂ pour la réaction de Tri-RB à 700 °C (1,4 bar) aux différents rapports molaires O/C de zéro à 0,1. Une baisse

importante de la consommation de CO_2 et donc de la conversion de CO_2 a été observée lors de l'augmentation du rapport O/C de zéro à 0,05. Cela peut être expliqué par la compétition entre CO_2 et O_2 dans le reformage et l'oxydation partielle du méthane ; O_2 étant plus réactif que CO_2 . Cet effet est pratiquement négligeable lors de l'augmentation du rapport O/C de 0,05 à 0,1. La conversion de CO_2 est légèrement plus élevée au rapport O/C de 0,1 par rapport à celle au rapport O/C de 0,05 pendant une bonne partie de la réaction. Finalement, dans tous les cas, la conversion de CO_2 diminue pendant la réaction, indiquant qu'une désactivation a eu lieu.

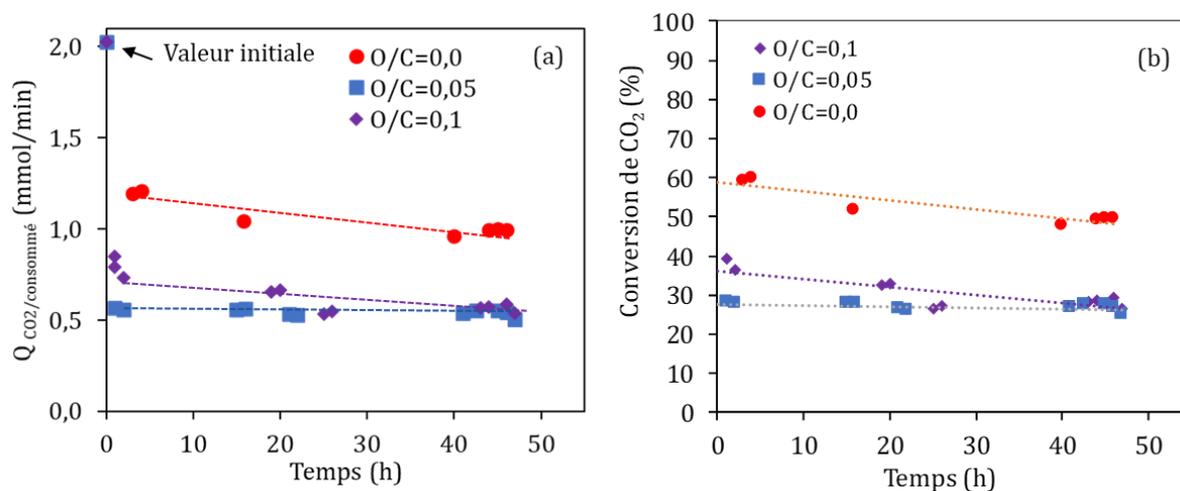
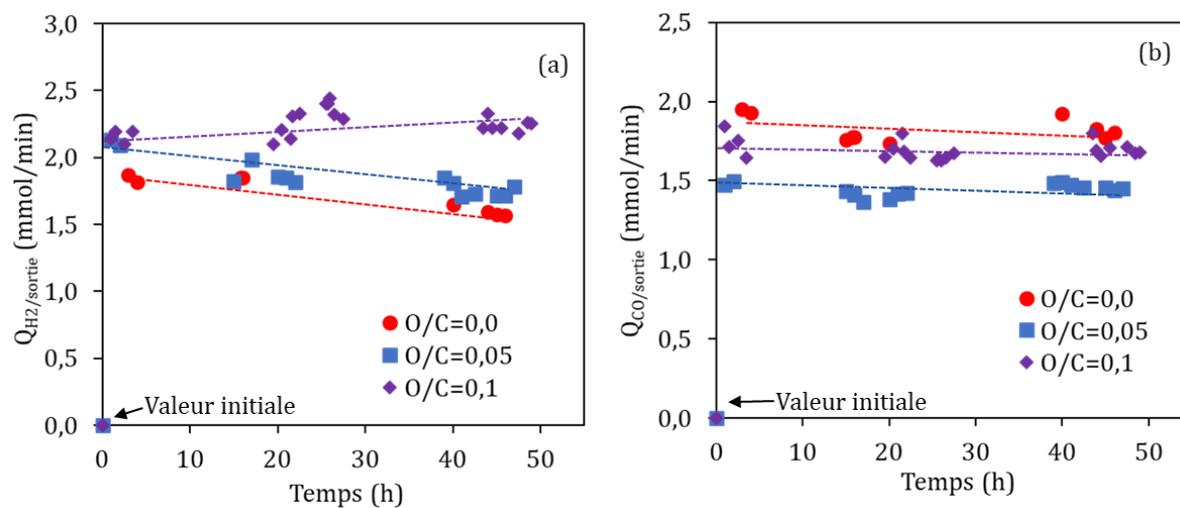


Figure 108 : Débit molaire (mmol/min) de CO_2 consommé et conversion de CO_2 en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700°C , 1,4 bar, rapports molaires de départ $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2 = 1,0/1,1/0,6/0,5$ et O/C de 0 à 0,1



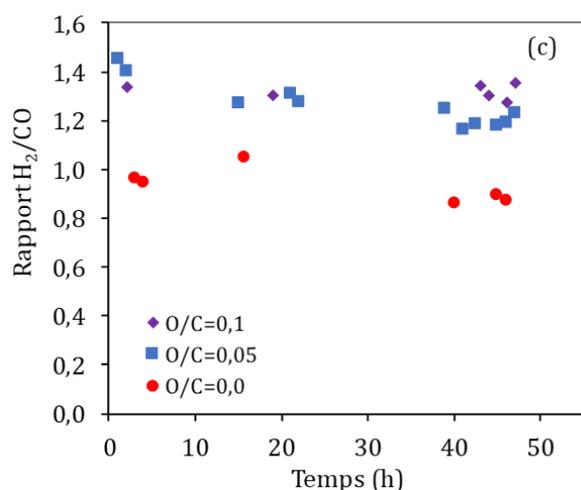


Figure 109 : Débit molaire (mmol/min) en sortie du réacteur de H₂ (a), et de CO (b) et le rapport molaire H₂/CO en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700 °C, 1,4 bar, rapports molaires de départ CH₄/CO₂/H₂O/N₂ = 1,0/1,1/0,6/0,5 et O/C de 0 à 0,1

La Figure 109 montre les débits molaires en sortie du réacteur de H₂ (a), et de CO (b) et le rapport molaire H₂/CO (c) en fonction du temps de réaction. En augmentant le rapport O/C, le débit d'H₂ augmente alors que celui de CO baisse. Cette tendance est en particulier visible lorsque le rapport molaire de départ O/C passe de 0 à 0,05. L'oxydation partielle (et totale) du méthane est exothermique et la chaleur produite peut servir les réactions endothermiques du reformage du méthane par CO₂ et H₂O. Par conséquent, la production d'H₂ et de CO augmente. Le rapport molaire de H₂/CO augmente fortement lorsque le rapport molaire de départ O/C passe de zéro à 0,05 mais il ne change pas aux rapports molaires O/C de 0,05 et 0,1. Cela a également été observé par Majewski et al. [183].

La Figure 110 montre l'effet positif de l'ajout de l'oxygène pour limiter la formation du carbone solide au cours de la réaction Tri-RB. La vitesse de formation du carbone solide (mmol/min) baisse avec l'augmentation de la teneur en oxygène dans la charge de départ, et baisse aussi au cours du temps. Ceci est un résultat majeur par rapport au RSB. En effet, si la vitesse de formation du carbone solide est relativement constante (cas du RSB), le carbone solide s'accumule dans le lit et à un moment donné, le catalyseur sera totalement désactivé et/ou le lit catalytique sera engorgé du carbone solide et empêchera le passage du mélange réactif. En fait, l'oxygène peut oxyder le carbone solide et donc réduire la formation de celui-ci au cours de la réaction. De plus, une concentration d'oxygène plus élevée dans la charge pourrait augmenter la température locale du lit catalytique car l'oxydation partielle du méthane est exothermique. Une température plus élevée permet de déplacer l'équilibre thermodynamique de la réaction Boudouard dans le sens inverse (consommation du carbone solide et de l'oxygène en formant le monoxyde de carbone). Finalement, la réaction de l'oxygène avec le méthane a réduit la quantité de méthane disponible et donc limite la réaction secondaire du craquage du méthane en carbone solide [183].

Concernant l'évolution du débit d'eau en sortie du réacteur, le résultat dans la Figure 110 b montre que dans tous les cas, l'eau injectée dans le réacteur a été partiellement consommée. En fait, le débit d'eau en sortie du réacteur est toujours inférieur à la valeur de départ. L'ajout de l'oxygène à la charge entraîne une baisse légère de consommation d'eau, surtout au début de la réaction. Ceci peut être attribué à la compétition entre l'oxygène et l'eau dans le reformage du méthane.

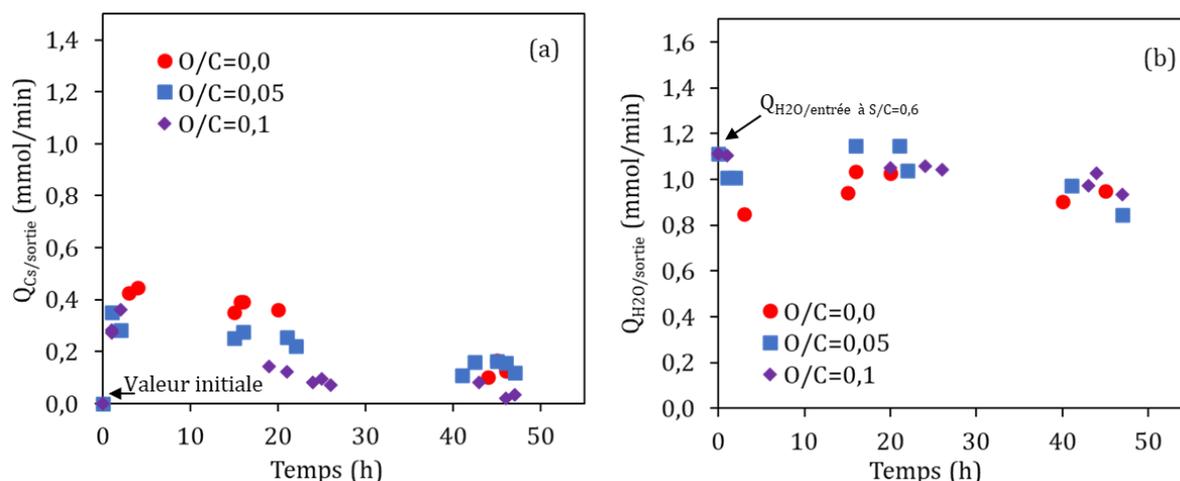


Figure 110 : Débit molaire (mmol/min) du carbone solide (a) et de l'eau (b) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 700 °C, 1,5 bar, rapports molaires de départ $CH_4/CO_2/H_2O/N_2 = 1,0/1,1/0,6/0,5$ et O/C de 0 à 0,1

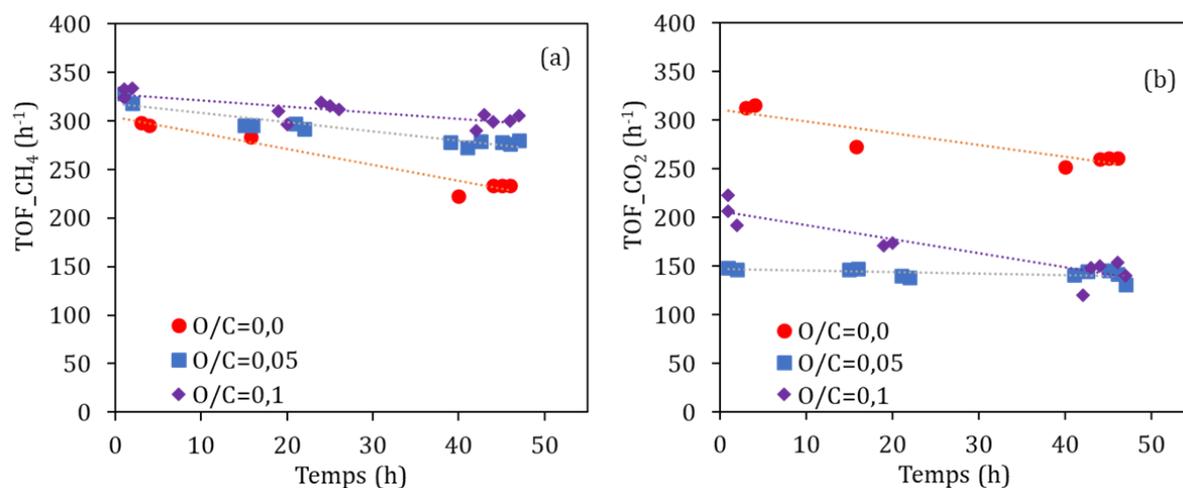


Figure 111 : TOF moyen de CH_4 (a) et de CO_2 (b) pour le catalyseur 5Ni/HAP1,67 dans le tri-reformage à 700 °C, 1,4 bar et aux différents rapports O/C

Finalement, la Figure 111 montre le TOF moyen du méthane et du dioxyde de carbone. Ce résultat montre à nouveau l'impact important de l'ajout de l'oxygène dans la charge de départ sur l'activité et la stabilité du catalyseur pour la transformation du méthane et du dioxyde de carbone en syngas.

5.3.2. Caractérisation des catalyseurs usés par ATG

Les catalyseurs usés ont été analysés par ATG. Les résultats sont montrés dans la Figure 91 (b) (section 5.2.1.1 pour O/C=0), Figure 112 (pour O/C=0,05) et Figure 113 (pour O/C=0,1). Les profils ATG et DTG sont similaires dans tous les cas. Après une 1^{ère} perte de masse due au départ de l'humidité avant 120 °C, un gain de masse par ré-oxydation des particules à base de nickel a eu lieu, suivi par une perte de masse par la combustion du carbone solide du type C_v à 450-700 °C. Il semble que le gain de masse au rapport O/C=0,1 soit le plus important ce qui suggère la ré-oxydation importante des particules de nickel dans ce cas.

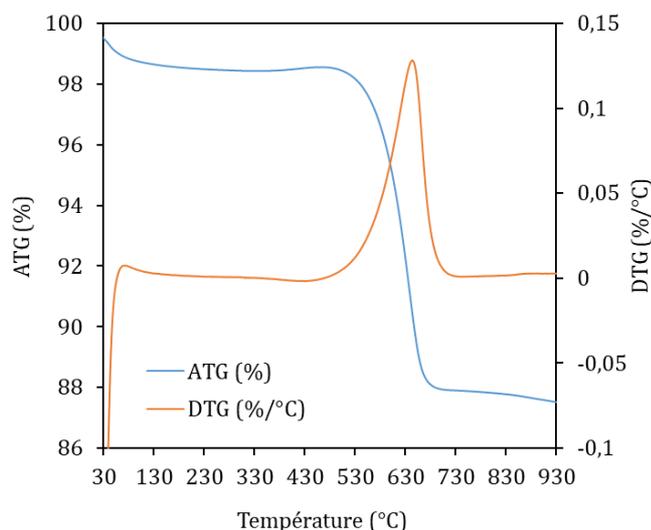


Figure 112 : Profil ATG et DTG du catalyseur 5Ni/HAP1,67 utilisé après 50 h de réaction de tri-reformage à $T=700\text{ °C}$ et à 1,4 bar, rapport molaire de départ $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 1,0/1,1/0,6/0,05/0,5$

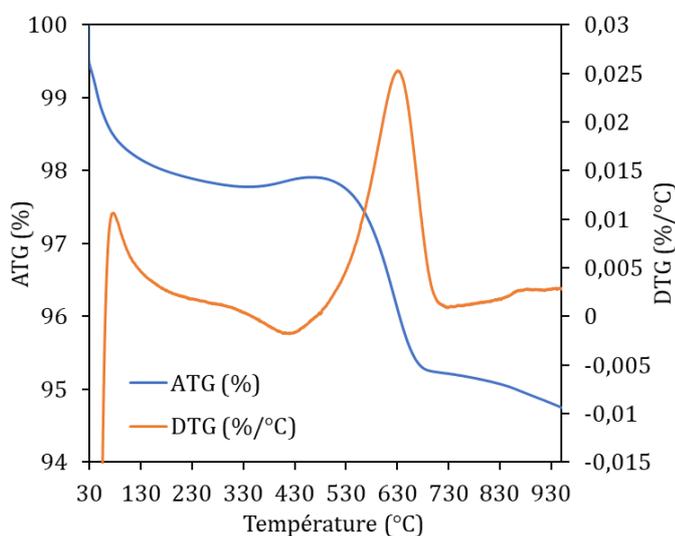


Figure 113 : Profil ATG et DTG du catalyseur 5Ni/HAP1,67 utilisé après 50 h de réaction de tri-reformage à $T=700\text{ °C}$ et à 1,4 bar, rapport molaire de départ $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2/\text{N}_2 = 1,0/1,1/0,6/0,1/0,5$

5.4. Impact de la température

L'étude thermodynamique a montré que le reformage du méthane dépend fortement de la température de réaction. L'obtention d'une conversion élevée du méthane nécessite une température élevée (700-900 °C) et une pression faible (atmosphérique). Mais augmenter la température signifie une augmentation de la consommation énergétique, du coût du réacteur et du risque de frittage thermique du catalyseur. Un compromis devrait être déterminé.

L'effet de la température (700 et 800 °C) dans le procédé de tri-reformage a été étudié à 1,4 bar avec un mélange de gaz à l'entrée du réacteur ayant le rapport molaire de départ $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2 = 1,0/0,67/0,9/0,1$ (correspondant à la composition en % molaire suivante : $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=37,4/24,9/33,9/3,7$). Le débit volumique du méthane à l'entrée du réacteur est fixé à 45 mL/min (à 20 °C et 1 bar) et la masse du catalyseur est fixée à 340 mg. Le catalyseur 5Ni/HAP1,67 a été sélectionné pour cette étude.

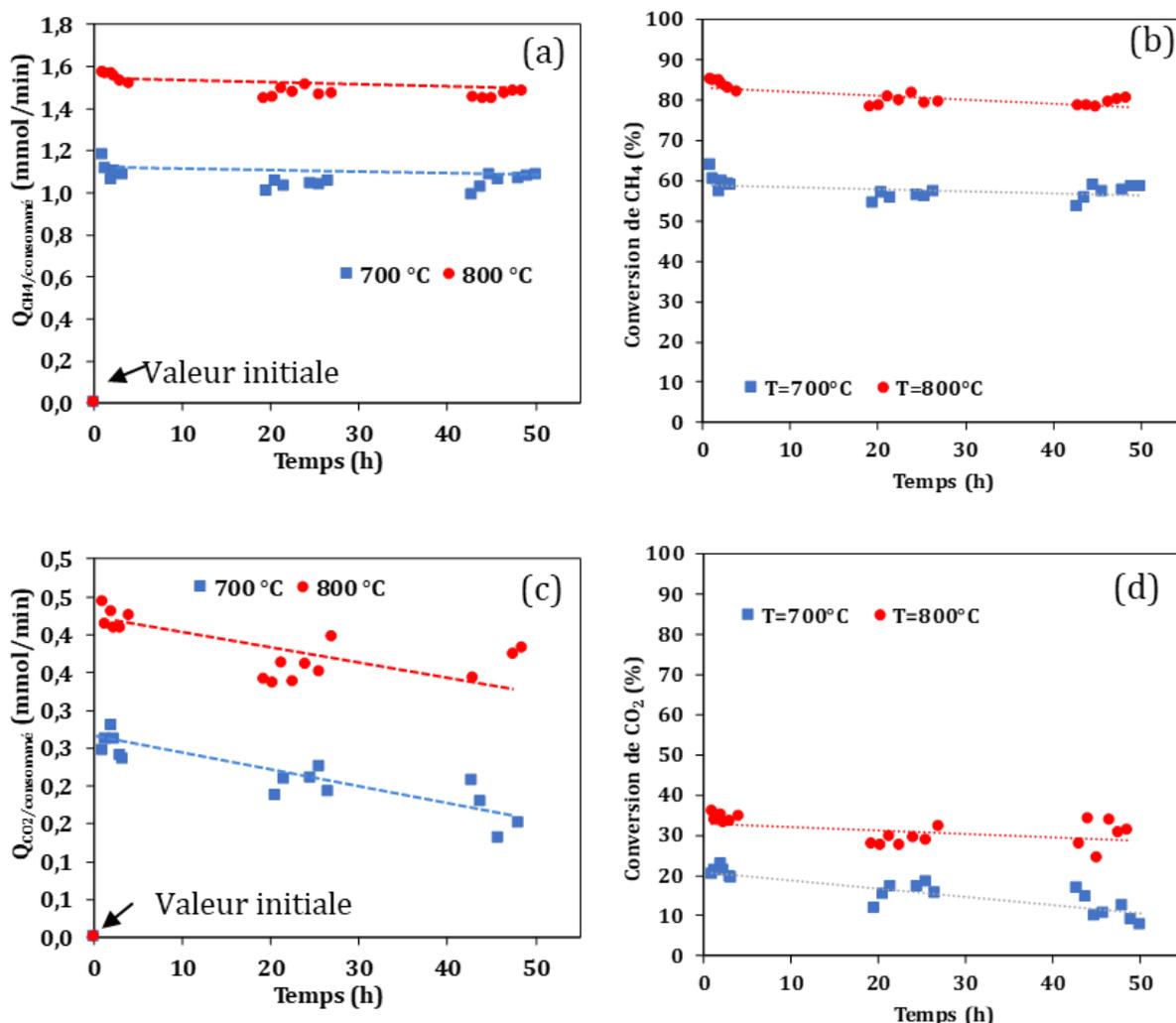
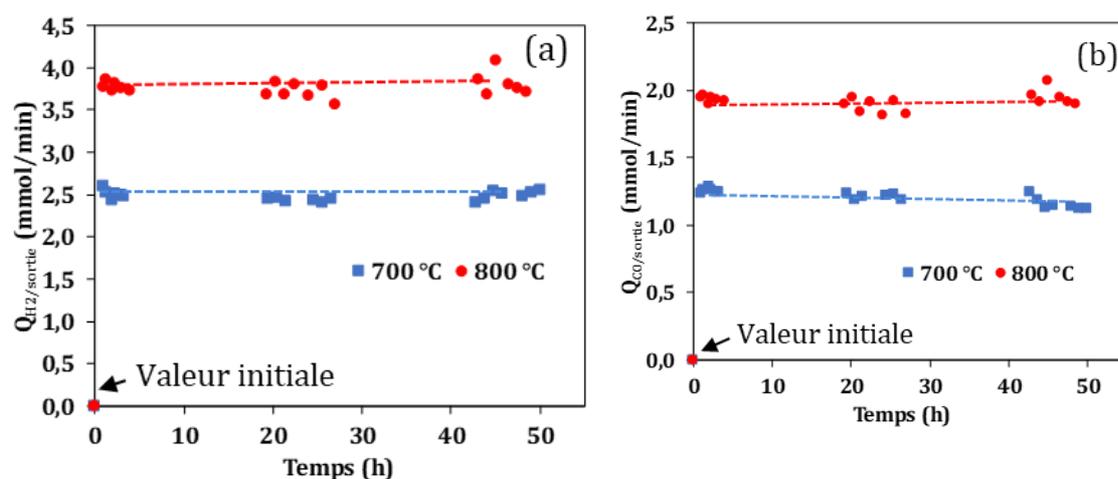


Figure 114 : Débit molaire (mmol/min) de CH_4 consommé (a), conversion de CH_4 (b), débit molaire (mmol/min) de CO_2 consommé (c) et conversion de CO_2 (d) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 1,4 bar, rapport molaire de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2 = 1,0/0,67/0,9/0,1$



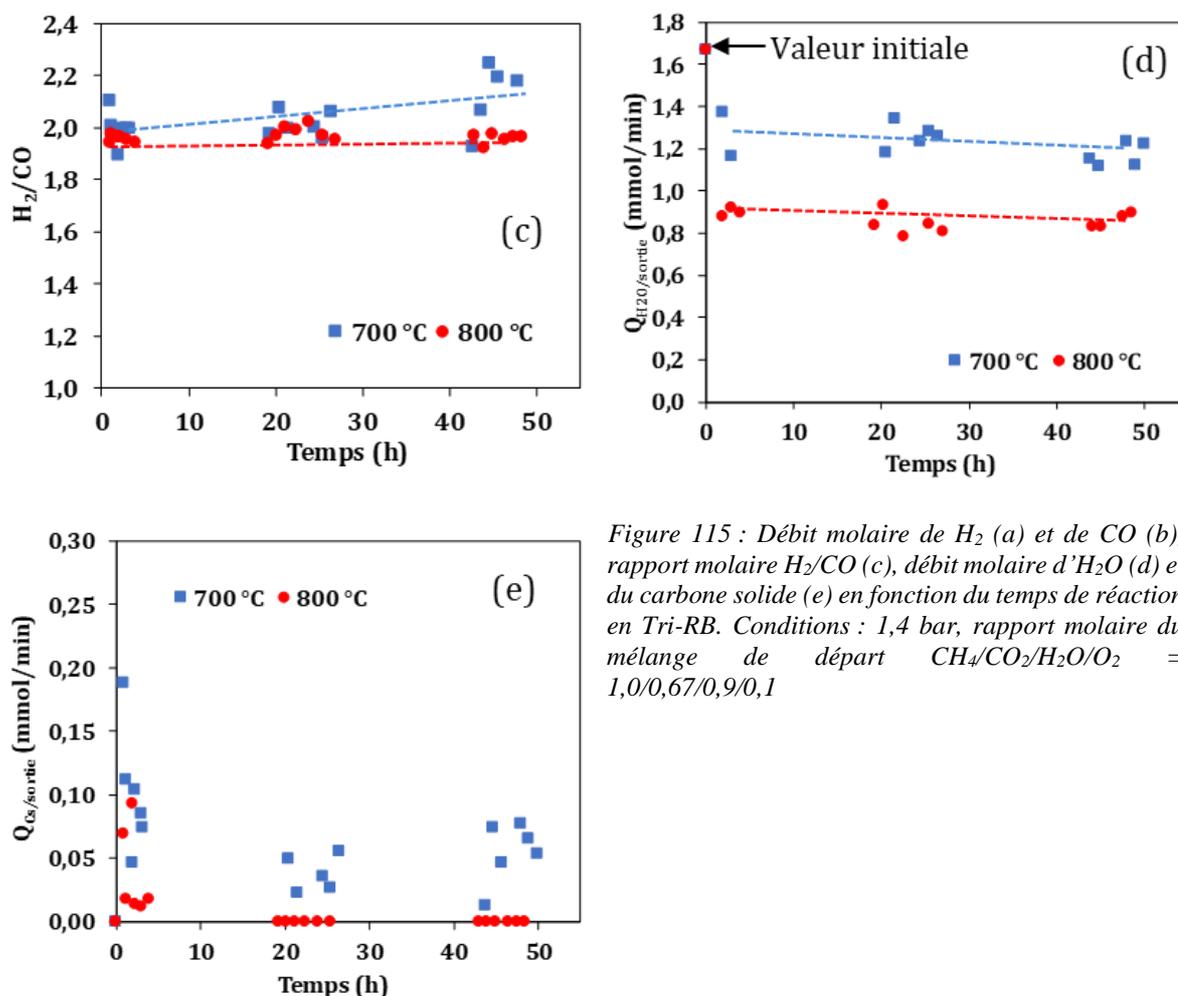


Figure 115 : Débit molaire de H_2 (a) et de CO (b), rapport molaire H_2/CO (c), débit molaire d' H_2O (d) et du carbone solide (e) en fonction du temps de réaction en Tri-RB. Conditions : 1,4 bar, rapport molaire du mélange de départ $CH_4/CO_2/H_2O/O_2 = 1,0/0,67/0,9/0,1$

Les Figure 114 et Figure 115 montrent l'effet important de la température en Tri-RB. Comme attendu, l'augmentation de la température s'accompagne par une augmentation de la conversion de CH_4 et de conversion de CO_2 (Figure 114). La conversion initiale de CH_4 et de CO_2 augmente respectivement de 60 et 20% à 85 et 35% quand la température augmente de 700 à 800 °C. Au cours de la réaction, ces conversions baissent légèrement (< 3% pour la conversion du méthane) signifiant une bonne stabilité catalytique. Une consommation plus importante d'eau est aussi observée à 800 °C par rapport à celle à 700 °C (Figure 115 d). Quant aux produits, les profils du débit d' H_2 et de CO en sortie du réacteur sont stables avec un rapport molaire H_2/CO élevé autour de 2. Ce dernier est favorable pour la production d' H_2 mais aussi pour d'autres procédés tels que la synthèse Fisher-Tropsch. Le rapport molaire H_2/CO semble être plus élevé à 700 °C qu'à 800 °C. Cela est expliqué par la réaction RWGS qui est favorisée à haute température. La réaction RWGS transforme H_2 et CO_2 en CO et H_2O . Finalement, des quantités non négligeables de carbone solide sont observés à 700 °C, alors que ce sous-produit est formé à des quantités plus faibles à 800 °C ce qui est un excellent résultat pour la stabilité catalytique du catalyseur. Ce résultat est bien accord avec celui de l'étude de Jiang et al. [49] ; ce dernier portant sur les catalyseurs $Ni/Mg_xTi_{1-x}O$ en tri-reformage du méthane.

La Figure 116 montre les photos des catalyseurs utilisés après Tri-RB à 700 °C (a) et à 800 °C (b). Le catalyseur après le test à 700 °C contient encore des particules revêtues du carbone solide de couleur noire, alors que celui après le test à 800 °C ne contient plus de ces particules. Cela confirme l'absence (ou la formation à très faibles quantités) de carbone solide pendant le test à 800 °C. Une température élevée (800 °C, mais qui est encore en-dessous de la température habituellement utilisée pour le vaporeformage dans l'industrie qui est autour de 900 °C) et une atmosphère légèrement en excès en

vapeur d'eau et en CO_2 permettent donc d'éviter la formation du carbone solide. Cela est confirmé à nouveau par l'analyse ATG (Figure 117 (b)). Le pic de combustion de carbone solide est presque nul pour le catalyseur utilisé après le test à $800\text{ }^\circ\text{C}$.

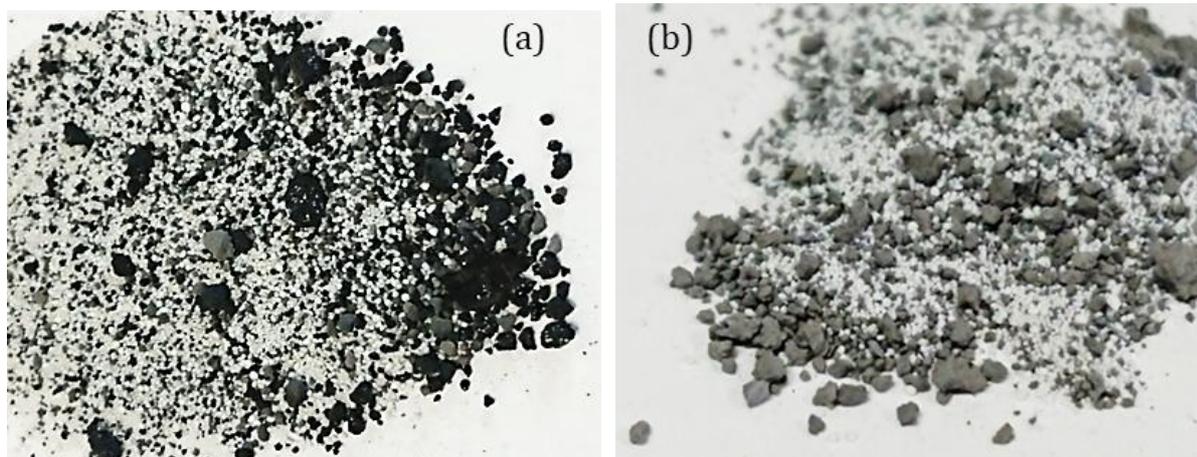


Figure 116 : Catalyseurs utilisés après Tri-RB à 1,4 bar et (a) à $700\text{ }^\circ\text{C}$ et (b) à $800\text{ }^\circ\text{C}$, rapport molaire du mélange de départ $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=1/0,67/0,9/0,1$

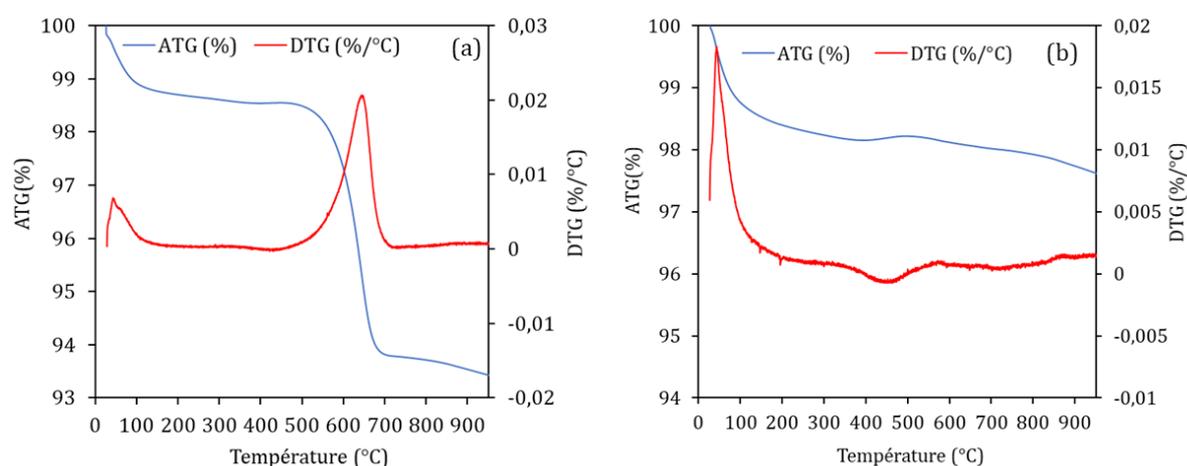


Figure 117 : Profils ATG, DTG des catalyseurs utilisés après Tri-RB à 1,4 bar, rapport molaire du mélange de départ $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2=1/0,67/0,9/0,1$ et à $700\text{ }^\circ\text{C}$ (a), $800\text{ }^\circ\text{C}$ (b)

La Figure 118 montre les courbes TOF moyen de CH_4 et de CO_2 qui illustrent à nouveau l'impact important de la température de réaction sur le Tri-RB pour la transformation du méthane, mais aussi pour la transformation du dioxyde de carbone. Finalement, la Figure 119 montre que le bilan de matière est presque parfaitement bouclé à $800\text{ }^\circ\text{C}$ ce qui illustre la pertinence de l'identification et la quantification des produits de la réaction.

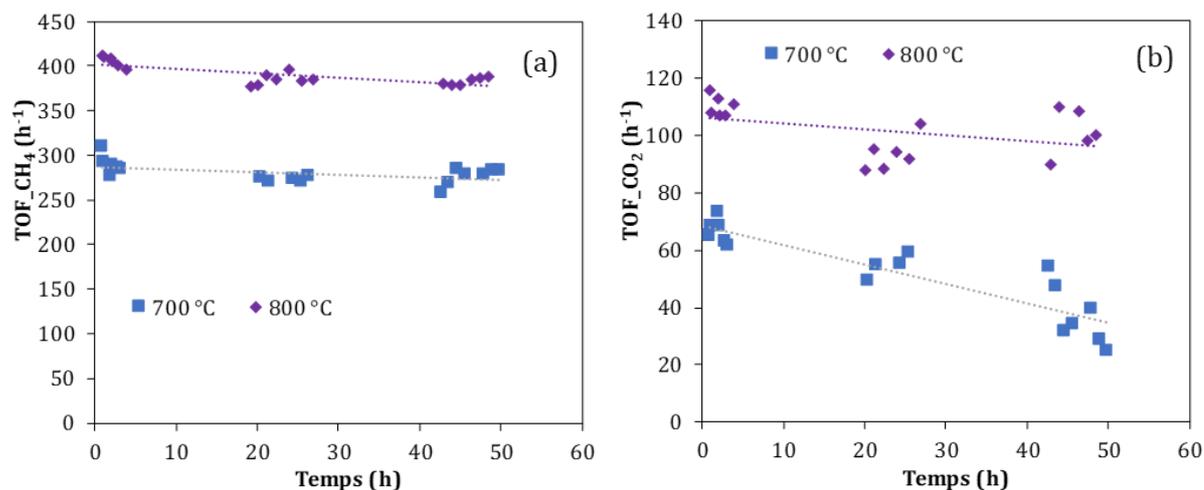


Figure 118 : TOF moyen de CH₄ (a) et de CO₂ (b) obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 en Tri-RB à 1,4 bar, au rapport molaire du mélange de départ CH₄/CO₂/H₂O/O₂=1/0,67/0,9/0,1 et aux différentes températures de réaction

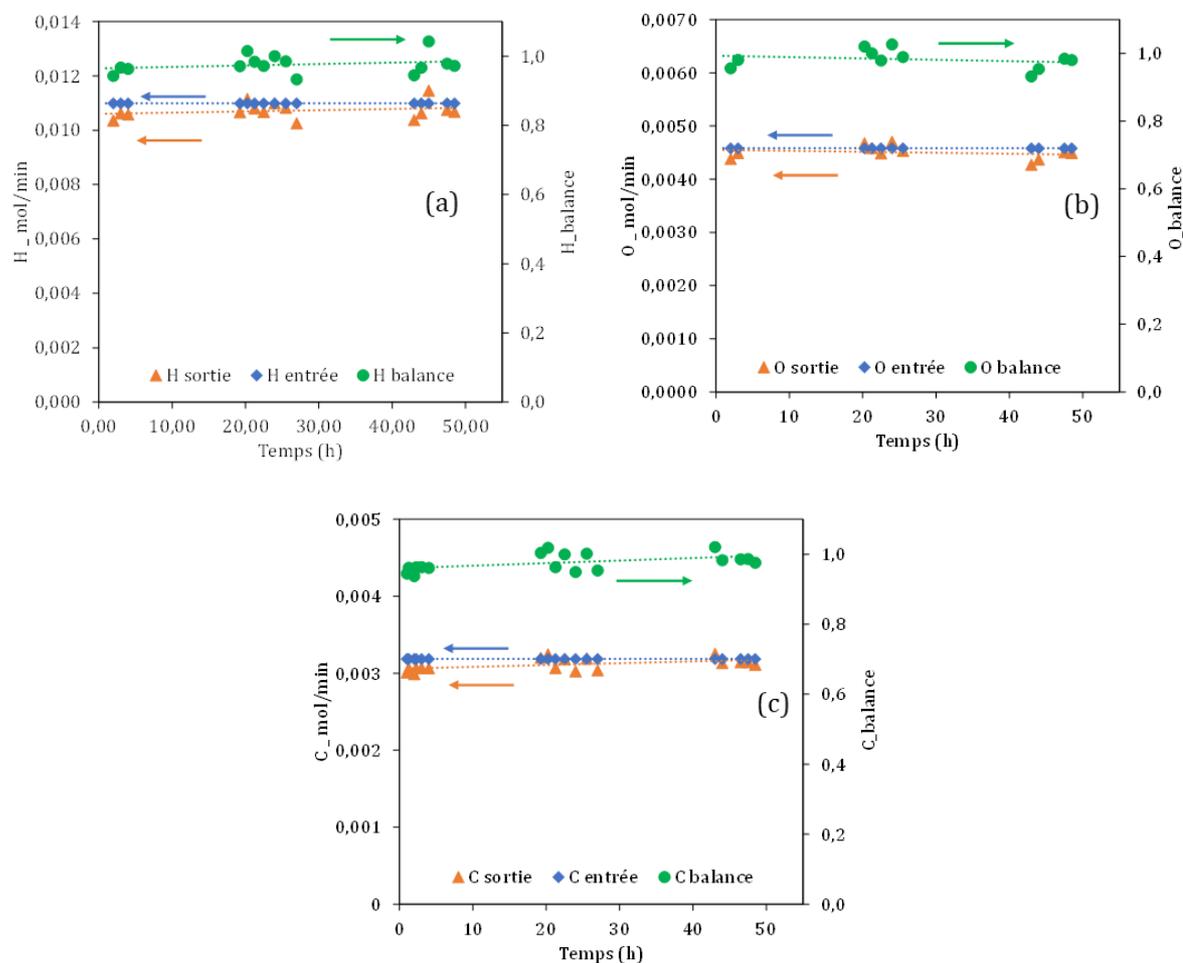


Figure 119 : Bilan de matière obtenu avec le catalyseur 5Ni/HAP1,67 en Tri-RB à 800 °C, 1,4 bar, au rapport molaire du mélange de départ CH₄/CO₂/H₂O/O₂ = 1,0/0,67/0,9/0,1

L'analyse MET-EDX des catalyseurs usés a été réalisé. Après le test à 700 °C, l'analyse MET a permis de repérer des filaments de carbone sur la surface du catalyseur (Figure 105). Après le test à 800 °C, l'analyse MET montre que le carbone solide est absent comme illustré par la Figure 120 a. L'analyse

EDX sur la surface des particules de support (illustration par la Figure 120 b) et sur les particules de nickel (illustration par la Figure 120 c) confirme l'absence du carbone.

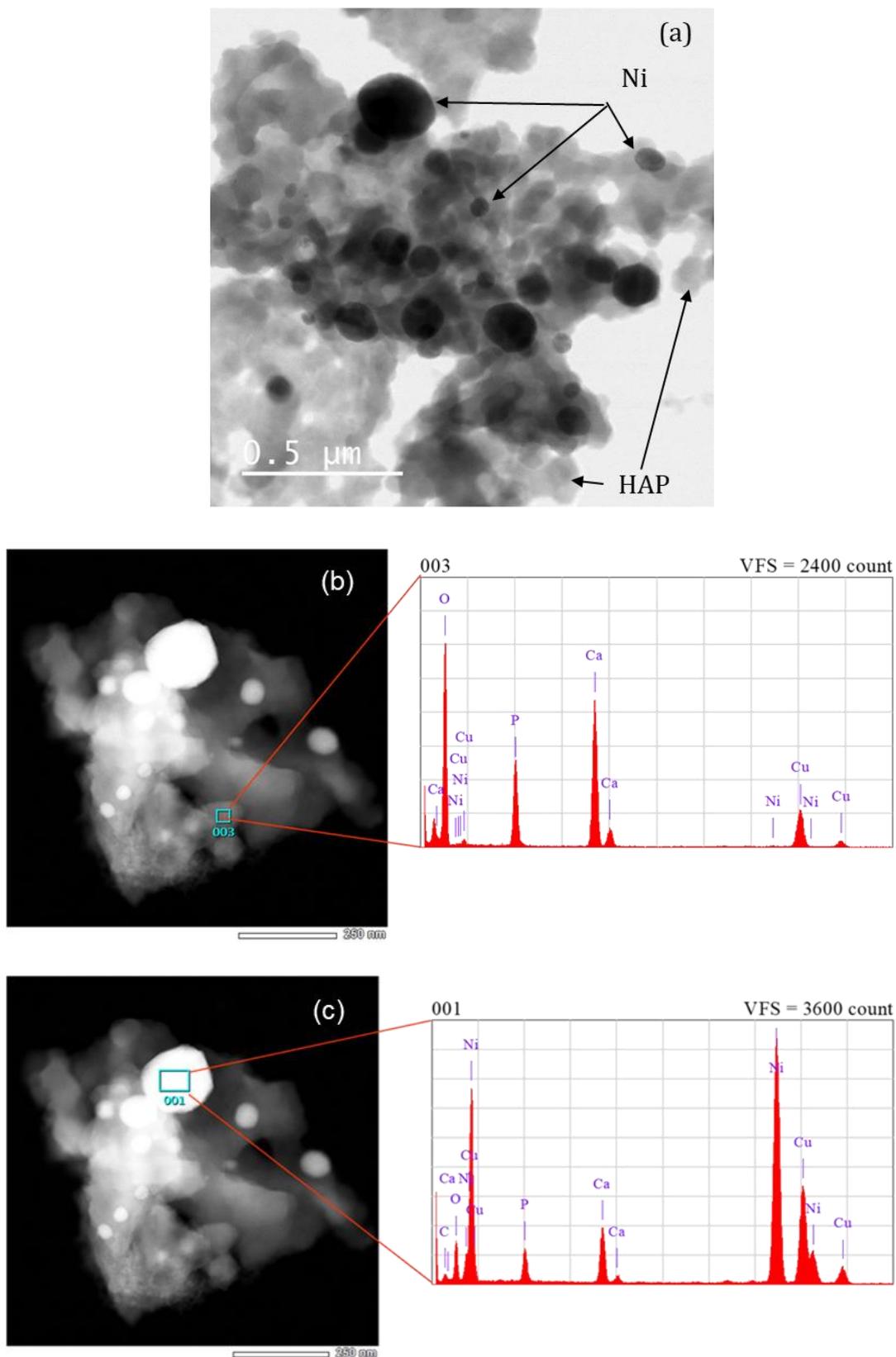


Figure 120 : Images MET du catalyseur usé après Tri-RB à 1,4 bar, $CH_4/CO_2/H_2O/O_2=1/0,67/0,9/0,1$ et à 800 °C et résultats EDX

L'influence de la température de réaction sur l'évolution de la taille des particules à base de nickel est montrée sur la Figure 121. Après les tests catalytiques, une nouvelle population de particules de taille de 80-90 nm à 170-180 nm a été formée et elle est plus importante après le test à 800 °C qu'après le test à 700 °C. Cela met en évidence que le frittage thermique a eu lieu ce qui explique la légère désactivation catalytique du catalyseur.

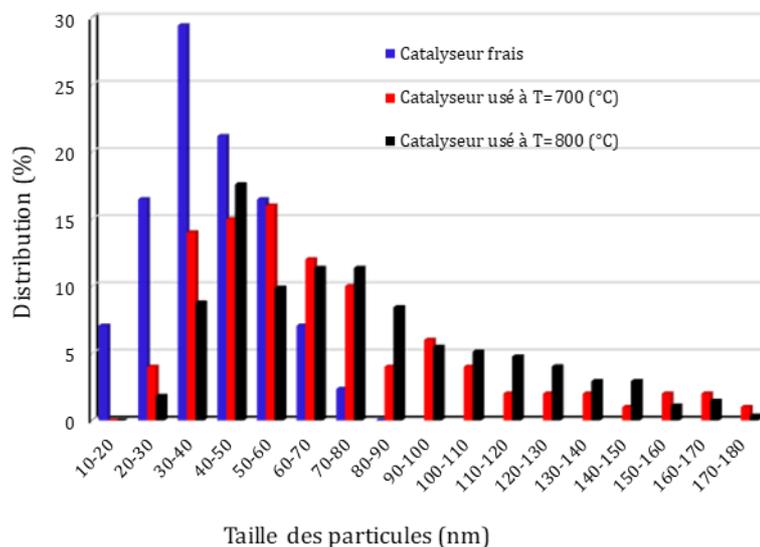


Figure 121 : Distribution de taille des particules à base de nickel des catalyseurs frais et usés après le Tri-RB à 700-800 °C avec une composition de gaz à l'entrée $CH_4/CO_2/H_2O/O_2=1/0,67/0,9/0,1$

5.5. Conclusions

Dans ce chapitre, le procédé Tri-RB a été étudié utilisant le catalyseur 5Ni/HAP1,67. L'influence du rapport molaire S/C et O/C et de la température de réaction a été investiguée.

Pour le bi-reformage du biogaz (BRB) qui représente le reformage d'un biogaz sans oxygène, le rapport molaire S/C joue un rôle important sur la performance catalytique. L'augmentation du rapport S/C (de 0,3 à 1,2) entraîne une augmentation significative de la conversion de CH_4 , mais aussi une diminution de la conversion de CO_2 . La diminution de la conversion de CO_2 est liée à la compétition entre le reformage à la vapeur d'eau et le reformage à sec du méthane. Le rapport S/C influe aussi sur la formation du carbone solide. Au rapport S/C=0,3, le carbone solide du type C_β et C_γ est formé, alors qu'aux rapports $S/C \geq 0,6$, seul le carbone solide du type C_γ est présent. Le rapport S/C permet aussi de contrôler le rapport H_2/CO entre 1,5 à 2, ce qui n'est pas le cas du procédé RSB.

L'influence du rapport molaire S/C (0,6 et 0,9) dans le tri-reformage a été étudiée à 700 °C et à 1,4 bar avec un mélange de gaz d'entrée dont le rapport molaire est de $CH_4/CO_2/O_2 = 1,0/0,67/0,1$. L'augmentation du rapport S/C de 0,6 à 0,9 entraîne une augmentation de la conversion de CH_4 , et une augmentation de la production de H_2 et de CO . Par contre, une diminution de la conversion de CO_2 a été observé. Aux conditions employées, la formation du carbone solide et le frittage thermique des particules à base de nickel ont lieu, causant une désactivation catalytique légère.

Pour le Tri-RB, qui représente le reformage d'un biogaz contenant de l'oxygène, l'impact de la teneur en oxygène a été étudié à 700 °C et 1,4 bar en variant le rapport O/C de zéro à 0,1 et en fixant le rapport molaire de la charge d'entrée $CH_4/CO_2/H_2O/N_2=1,0/1,1/0,6/0,5$. Dans cette étude, la concentration de l'oxygène est inférieure de 5% (en mole). L'augmentation de la concentration de l'oxygène de départ entraîne un effet positif sur la conversion de CH_4 mais négatif sur la conversion de

CO₂. Cela est dû à la compétition entre les trois agents oxydants pour reformer le méthane. L'ajout d'oxygène contribue surtout à une diminution de la formation du carbone solide.

Finalement, le Tri-RB a été réalisé à 700 et 800 °C avec un mélange ayant le rapport molaire CH₄/CO₂/H₂O/O₂ = 1,0/0,67/0,9/0,1. L'augmentation de la température de réaction de 700 à 800 °C entraîne une augmentation importante de conversion de CH₄ et de CO₂, et surtout une amélioration de la stabilité catalytique. En effet, à 800 °C, le carbone solide est pratiquement éliminé ce qui contribue fortement à diminuer la désactivation catalytique. Cette dernière est plutôt liée au grossissement des particules à base de nickel qui reste à optimiser, en améliorant l'interaction métal-support par exemple.

A l'issue de cette étude, il apparaît que le tri-reformage est efficace pour convertir le biogaz en gaz de synthèse. Le problème de la formation de coke, qui est la raison principale de la désactivation catalytique rencontrée en RSB a été résolu. Pour confirmer ces résultats catalytiques en vue d'un futur déploiement à l'échelle pilote industrielle, des tests de longues durées sont indispensables et font l'objet d'étude du chapitre 6.