

**ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES**

Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé

**THÈSE** présentée par :

**Myriam FREY**

soutenue le : 03 mai 2016

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**

Discipline/ Spécialité : Chimie / Génie Chimique

**Développement et optimisation de réacteurs structurés à base de mousses cellulaires pour l'intensification de la valorisation de CO<sub>2</sub> en méthane**

**THÈSE dirigée par :**

**Mme ROGER Anne-Cécile**  
**M. EDOUARD David**

Professeur, ICPEES – Université de Strasbourg  
Maître de conférences, LAGEP – Université Lyon 1

**RAPPORTEURS :**

**Mme MAUGE Françoise**  
**M. FONGARLAND PASCAL**

Directeur de recherche, LCS – Caen  
Professeur, IRCELyon – Université Lyon 1

---

**AUTRES MEMBRES DU JURY :**

**M. BENGOUER Alain**  
**M. LOUIS Benoît**

Ingénieur, CEA-Liten – Grenoble  
Chargé de recherche, Institut de Chimie – Strasbourg



Développement et optimisation de réacteurs structurés à  
base de mousses cellulaires pour l'intensification de la  
valorisation de CO<sub>2</sub> en méthane

Frey Myriam

2015



# Table des matières

<b>Table des matières</b>	<b>i</b>
<b>Table des figures</b>	<b>v</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>ix</b>
<b>Remerciements</b>	<b>xiii</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>1</b>
1.1 Contexte . . . . .	1
1.1.1 Les émissions de CO <sub>2</sub> . . . . .	1
1.1.2 Valorisation de CO <sub>2</sub> . . . . .	5
1.1.3 La transition énergétique . . . . .	6
1.1.4 Le Power-to-Gas . . . . .	8
1.2 Méthanation de CO <sub>2</sub> . . . . .	10
1.2.1 Historique . . . . .	10
1.2.2 Les catalyseurs de méthanation de CO <sub>2</sub> . . . . .	11
1.2.3 Réacteurs et procédés de méthanation . . . . .	13
1.3 Les milli-réacteurs structurés . . . . .	18
1.3.1 Principe . . . . .	18
1.3.2 Mousses cellulaires de carbure de silicium (SiC) . . . . .	19
1.3.3 Réacteur utilisé pour l'étude . . . . .	20
1.4 Objectifs de la thèse . . . . .	22
<b>2 Catalyseurs</b>	<b>25</b>
2.1 Caractérisation et tests catalytiques : procédure expérimentale	27
2.1.1 Techniques de caractérisations utilisées . . . . .	27
2.1.2 Déroulement des tests catalytiques en lit fixe . . . . .	29
2.1.2.1 Montage réactionnel . . . . .	29
2.1.2.2 Procédure expérimentale . . . . .	30
2.2 Catalyseurs sous forme de poudre . . . . .	31
2.2.1 Synthèse . . . . .	31
2.2.1.1 Compositions massiques théoriques et nomenclature des catalyseurs utilisés . . . . .	31

2.2.1.2	Synthèse du support catalytique CZ par voie pseudo sol-gel . . . . .	32
2.2.1.3	Imprégnation de la phase active . . . . .	33
2.2.2	Caractérisations . . . . .	33
2.2.2.1	Diffraction des rayons X . . . . .	33
2.2.2.2	Surface spécifique par la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET) et densité apparente . . . . .	35
2.2.2.3	Réduction à température programmée d'hydrogène (TPR-H <sub>2</sub> ) . . . . .	36
2.2.2.4	Désorption à température programmée d'hydrogène (TPD-H <sub>2</sub> ) . . . . .	37
2.2.3	Tests catalytiques . . . . .	40
2.2.3.1	Etude de la phase active à déposer à partir d'un support de référence : la cérine-zircone . . . . .	40
2.2.3.2	Effet de la présence de cérine-zircone . . . . .	41
2.2.3.3	Effet de la VVH sur l'activité catalytique . . . . .	41
2.2.4	Conclusion . . . . .	42
2.3	Catalyseurs sous forme de mousse . . . . .	43
2.3.1	Synthèse . . . . .	44
2.3.1.1	Nanofibres de carbone . . . . .	45
2.3.1.2	Enduction de cérine-zircone . . . . .	50
2.3.1.3	Nanofibres de cérine-zircone . . . . .	56
2.3.1.4	Imprégnation de la phase active . . . . .	60
2.3.2	Caractérisations . . . . .	61
2.3.2.1	Nomenclature et Compositions massiques théoriques des échantillons étudiés . . . . .	61
2.3.2.2	Diffraction des rayons X . . . . .	63
2.3.2.3	Surface spécifique par la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET) . . . . .	65
2.3.3	Tests catalytiques . . . . .	66
2.3.3.1	Mousses vs poudres . . . . .	66
2.3.3.2	Influence de la teneur en cérine-zircone . . . . .	66
2.3.3.3	Influence des nanofibres de carbone . . . . .	69
2.3.3.4	Nanofibres de carbone enduites de cérine-zircone et nanotubes de cérine-zircone . . . . .	69
2.3.3.5	Variation du VVH . . . . .	72
2.3.4	Conclusion . . . . .	73
2.4	Conclusion . . . . .	73
<b>3</b>	<b>Milli-réacteur structuré : caractérisation, optimisation et tests catalytiques</b> 77	
3.1	Etude hydrodynamique . . . . .	78
3.1.1	Principe de la méthode . . . . .	78
3.1.2	Caractérisation des échantillons étudiés . . . . .	80
3.1.3	Résultats et discussion . . . . .	82

---

3.1.4	Conclusion	85
3.2	Tests catalytiques (réacteur sans hublot)	86
3.2.1	Mise au point	86
3.2.1.1	Montage réactionnel	86
3.2.1.2	Limitations de transferts de chaleur et de matière	87
3.2.1.3	Conversion visée	89
3.2.1.4	Pré-activation du catalyseur	91
3.2.2	Tests catalytiques	92
3.2.2.1	Conditions expérimentales	93
3.2.2.2	Résultats des tests catalytiques	93
3.2.3	Conclusion	95
3.3	Tests catalytiques & imagerie thermique	96
3.3.1	Principe de fonctionnement de la caméra thermique	96
3.3.2	Mise au point	97
3.3.2.1	Montage réactionnel	97
3.3.2.2	Ajustements des paramètres expérimentaux	98
3.3.3	Procédure expérimentale	102
3.3.4	Résultats et discussion	104
3.3.4.1	Bilan matière	104
3.3.4.2	Étude thermique	105
3.3.4.3	Étude complémentaire à plus haute température (sans hublot)	112
3.3.5	Conclusion	115
3.4	Conclusion	115
<b>4</b>	<b>Etude de supports de catalyseurs à base de mousses cellulaires de différentes conductivités</b>	<b>117</b>
4.1	Enduction des mousses	118
4.1.1	Enduction de la cérine-zircone	119
4.1.1.1	Mousses d'alumine	119
4.1.1.2	Mousses d'aluminium	119
4.1.2	Enduction de la phase active	121
4.2	Tests catalytiques	122
4.2.1	Tests suivis par thermographie IR	122
4.2.1.1	Bilan matière	122
4.2.1.2	Bilan thermique	123
4.2.2	Étude complémentaire à plus haute température (sans hublot)	126
4.2.3	Changement d'échelle	127
4.2.3.1	Mise au point	128
4.2.3.2	Résultats des Tests catalytiques	131
4.3	Conclusion	136
<b>5</b>	<b>Etude cinétique</b>	<b>139</b>

5.1	Mise au point . . . . .	139
5.1.1	Montage réactionnel . . . . .	139
5.1.2	Limitations de transfert de matière et de chaleur . . . . .	141
5.1.3	Stabilisation/Vieillessement du catalyseur . . . . .	147
5.1.4	Déroulement des tests catalytiques . . . . .	148
5.2	Modèles cinétiques proposés . . . . .	149
5.2.1	Modèle simple de type loi de puissance . . . . .	149
5.2.1.1	Hypothèses de départ . . . . .	149
5.2.1.2	Calcul de $\beta$ et détermination graphique des paramètres . . . . .	150
5.2.2	Modèles basés sur le mécanisme réactionnel . . . . .	154
5.2.3	Hypothèses de départ . . . . .	154
5.2.4	Méthanation de $\text{CO}_2$ . . . . .	155
5.2.4.1	Mécanismes proposés dans la littérature . . . . .	155
5.2.4.2	Comparaison des lois proposées et des résultats expérimentaux . . . . .	159
5.2.5	Réaction inverse du gaz à l'eau . . . . .	160
5.2.5.1	Mécanismes proposés dans la littérature . . . . .	160
5.2.5.2	Comparaison des lois proposées et des résultats expérimentaux . . . . .	161
5.2.6	Détermination des paramètres cinétiques des lois retenues	162
5.3	Conclusion . . . . .	166
<b>6</b>	<b>Conclusion générale et perspectives</b>	<b>169</b>
<b>A</b>	<b>Protocoles expérimentaux : dépôt de washcoat et de la phase active sur les mousses cellulaires de SiC</b>	<b>175</b>
A.1	Traitement thermique des mousses de $\text{SiC-}\beta$ . . . . .	175
A.2	Croissance des nanofibres de carbone (NFC) . . . . .	175
A.3	Enduction de cérine-zircone . . . . .	176
A.3.1	Dépôt sur des mousses de $\text{SiC-}\beta$ ou des nanofibres de carbone ancrées sur des mousses de $\text{SiC-}\beta$ . . . . .	176
A.3.2	Nanotubes de cérine-zircone . . . . .	177
A.4	Imprégnation de la phase active . . . . .	178
<b>B</b>	<b>Tests catalytiques réalisés à grande échelle au CEA-Liten</b>	<b>179</b>

# Table des figures

1.1	Concentrations des principaux GES de l'an 0 à 2005 . . . . .	2
1.2	Évolution des teneurs en GES émis de 1970 à 2010 (FOLU = Forestry and Other Land Use) . . . . .	2
1.3	Répartition (%) des émissions de GES dans l'UE en 2012 (hors UTCF <sup>2</sup> ) par sources . . . . .	3
1.4	Profils représentatifs de l'évolution des GES pour le XXI <sup>e</sup> siècle et au-delà (5 <sup>e</sup> rapport d'évaluation du GIEC) . . . . .	4
1.5	Représentation schématique des différentes voies de valorisation de CO <sub>2</sub> . . . . .	6
1.6	Exemples de scénarios du mix énergétique à l'horizon 2050 pour l'UE	7
1.7	Modélisation de la production par rapport à la demande sur trois jours d'été d'après le scénario Ademe à l'horizon 2050 en France .	8
1.8	Vue globale, sur une année, du déficit et du surplus de production en France d'après le scénario Ademe à l'horizon 2050 . . . . .	8
1.9	Capacité et durée de stockage de l'électricité en fonction du procédé utilisé (STEP = Station de Transfert d'Énergie par Pompage) (Capacité tenant compte des technologies disponibles actuellement)	9
1.10	Schématisme du concept Power-to-Gas . . . . .	9
1.11	Historique des applications de la réaction de méthanation (Jap = Japon - Ger = Allemagne) . . . . .	11
1.12	Aperçu des différents types de procédés de méthanation décrits dans la littérature ; Stade de développement : c - commercial, d - démonstrateur/pilote, r - recherche . . . . .	14
1.13	Procédé Lurgi . . . . .	15
1.14	Procédé Linde . . . . .	15
1.15	Schéma simplifié du procédé de Bi-gas . . . . .	16
1.16	Représentation schématique de la procédure de synthèse des mousses de SiC . . . . .	19
1.17	Dimensions caractéristiques des mousses étudiées . . . . .	20
1.18	Réacteur à plaques développé au sein de l'institut lors de précédents travaux . . . . .	21
1.19	Dessin du milli-réacteur structuré utilisé lors de ces travaux de thèse	22
2.1	Représentation schématique d'un catalyseur (support catalytique et de la phase active) déposé sur le support de catalyseur . . . . .	25
2.2	Schéma du bâti catalytique en lit fixe . . . . .	29
2.3	Schéma des étapes de la synthèse pseudo sol-gel . . . . .	32
2.4	Diffractogrammes de poudre des catalyseurs utilisés . . . . .	34

TABLE DES FIGURES

2.5	Profils TPR-H <sub>2</sub> des différents catalyseurs étudiés sous forme de poudre et leurs supports respectifs . . . . .	37
2.6	Profils TPD-H <sub>2</sub> des différents catalyseurs sous forme de poudre étudiés et leurs supports respectifs . . . . .	38
2.7	Résultats des tests catalytiques réalisés sur les échantillons Ni/CZ <sub>p</sub> , Ni+Ru/CZ <sub>p</sub> , Ru/CZ <sub>p</sub> et Ru-CZ <sub>p</sub> en fonction de la température, sous pression atmosphérique et une VVH de 43 000 h <sup>-1</sup> . . . . .	42
2.8	Résultats des tests catalytiques réalisés sur les échantillons Ni+Ru/CZ <sub>p</sub> et Ni+Ru/SiC <sub>p</sub> en fonction de la température, sous pression atmosphérique et une VVH de 43 000 h <sup>-1</sup> . . . . .	43
2.9	Résultats des tests catalytiques réalisés sur l'échantillon Ni+Ru/CZ <sub>p</sub> en fonction de la température, sous pression atmosphérique et pour des VVH de 10 000 et 43 000 h <sup>-1</sup> . . . . .	44
2.10	Procédure de synthèse de nanofibres de carbone . . . . .	45
2.11	Clichés MEB : effet de la durée de synthèse . . . . .	46
2.12	Clichés MEB : effet de la teneur en nickel (sans pré-traitement) . . . . .	47
2.13	Prise en masse des mousses de SiC-β en fonction du nombre d'imprégnations et de la concentration de la solution d'enduction . . . . .	52
2.14	Cliché MEB des échantillons après enduction (a) et (b) avec la solution à 0,94 M et (c) et (d) la solution à 0,47 M . . . . .	53
2.15	Diffractogramme de poudre des mousses imprégnées, d'une CZ et du SiC-β . . . . .	54
2.16	ATG de la résine séchée à l'étude sous air ou sous hélium : perte de masse (a) et dérivée de la perte de masse/température (b) en fonction de la température . . . . .	54
2.17	Cliché MEB des échantillons après enduction (a) et (b) avec la solution à 0,94 M et (c) et (d) avec la solution à 0,47 M . . . . .	56
2.18	Cliché MEB des échantillons après enduction avec la solution à 0,094 M . . . . .	57
2.19	Clichés MEB avec un dépôt de 1 % de cérine-zircone avant (a) et après (b) oxydation des nanofibres de carbone . . . . .	58
2.20	Clichés MEB avec un dépôt de 2,7 % de cérine-zircone et (a), (b) avant et (c) (d) après oxydation des nanofibres de carbone . . . . .	59
2.21	Diffractogramme de poudre après calcination à 200°C (A), calcination à 200°C suivie d'un traitement thermique sous Ar à 400°C (B) et calcination à 200°C suivie d'un traitement thermique sous Ar à 500°C (C) . . . . .	61
2.22	Spectre IR : (a) du SiC-β, (b) de l'échantillon C, (c) du nitrate de nickel, (d) nanofibres de carbone ancrées sur mousse de SiC-β et (e) NiO et RuO <sub>2</sub> . . . . .	62
2.23	Diffractogrammes de poudre des différents catalyseurs sous forme de mousse testés en lit fixe . . . . .	63

2.24	Activité catalytique des échantillons $\text{SiC}_p$ , $\text{SiC}_{2f}$ , $27\text{CZ}_f$ et le mélange 30%(Ni+Ru/ $\text{CZ}_p$ )-70%SiC en fonction de la température, sous pression atmosphérique et une VVH de 10 000 h <sup>-1</sup> . . . . .	67
2.25	Activité catalytique des échantillons $\text{SiC}_f$ , 15NFC <sub>f</sub> , 1 CZ <sub>f</sub> et 27 CZ <sub>f</sub> en fonction de la température, sous pression atmosphérique et une VVH de 10 000 h <sup>-1</sup> . . . . .	68
2.26	Activité catalytique des échantillons 15NFC <sub>f</sub> , 1CZ/15NFC <sub>f</sub> , 6CZ/15NFC <sub>f</sub> , 27 CZ <sub>f</sub> et 1 CZ <sub>f</sub> , en fonction de la température, sous pression atmosphérique et une VVH de 10 000 h <sup>-1</sup> . . . . .	70
2.27	Activité catalytique des échantillons 15NFC <sub>f</sub> , NTCZA <sub>f</sub> et NTCZB <sub>f</sub> en fonction de la température, sous pression atmosphérique et une VVH de 10 000 h <sup>-1</sup> . . . . .	70
2.28	Clichés MEB de (a) 6CZ/15NFC <sub>f</sub> et (b) 1CZ/15NFC <sub>f</sub> . . . . .	72
2.29	Activité catalytique de l'échantillon $\text{SiC}_{2f}$ en fonction de la température, sous pression atmosphérique et pour des VVH de 2 800, 12 000 et 43 000 h <sup>-1</sup> . . . . .	73
3.1	Exemple de courbes de distribution des temps de séjour dans le cas d'un volume mort ou d'un court-circuit . . . . .	79
3.2	Représentation schématique du montage utilisé pour l'étude hydrodynamique . . . . .	80
3.3	Clichés MEB des échantillons recouverts de NFC . . . . .	81
3.4	Courbes de distribution des temps de séjour . . . . .	83
3.5	Temps de séjour théoriques en fonction des temps de séjour expérimentaux . . . . .	84
3.6	Dispersion axiale . . . . .	85
3.7	Schéma du bâti catalytique avec le RMS (sans hublot) . . . . .	87
3.8	Simulation de la procédure de réduction utilisée lors des tests catalytiques réalisés dans le RMS . . . . .	91
3.9	Activité catalytique en fonction de la température pour les différentes procédures de pré-activation étudiées . . . . .	92
3.10	Variation de la teneur en nickel et ruthénium : activité catalytique en fonction de la température, sous pression atmosphérique et un flux réactionnel de 2 L h <sup>-1</sup> (xNi+Ru/86 mg cm <sup>-3</sup> CZ/SiC) . . . . .	94
3.11	Variation de la teneur en cérium-zircone : : activité catalytique en fonction de la température, sous pression atmosphérique et un flux réactionnel de 2 L h <sup>-1</sup> (19 mg cm <sup>-3</sup> Ni+Ru/yCZ/SiC) . . . . .	95
3.12	Représentation schématique de la thermométrie infrarouge . . . . .	97
3.13	Schéma du bâti catalytique avec le RMS muni d'un hublot . . . . .	99
3.14	Ajustement de l'émissivité avec un autocollant d'émissivité . . . . .	99
3.15	Ajustement de l'émissivité avec une surface partiellement noircie . . . . .	100
3.16	Calibration de la caméra IR, 400 s avant le début du test . . . . .	100

TABLE DES FIGURES

---

3.17	Influence de la stabilisation des débitmètres sur les mesures effectuées avec la caméra IR ( $N_2$ vers flux réactionnel 65,6% $H_2$ /18,0% $N_2$ /16,4% $CO_2$ ) . . . . .	101
3.18	Modifications apportées au montage réactionnel . . . . .	102
3.19	Influence de la composition du flux de gaz sur les mesures effectuées avec la caméra IR . . . . .	103
3.20	Positionnement des deux échantillons de mousse, du thermocouple (TC) sur un thermographe IR sans ( $t=0$ s) et avec ( $t=20$ s) des points chauds (HS) . . . . .	103
3.21	Composition du flux de gaz ( $16CZ_f$ $2 L h^{-1}$ ) . . . . .	104
3.22	Conversion de $CO_2$ . . . . .	105
3.23	Exemple de thermographes IR obtenu avec les températures absolues (a) et relatives (b), (c), (e) et (f) . . . . .	106
3.24	Thermographes infrarouge de $16CZ_f$ (avec x et y en pixels) . . . . .	108
3.25	Thermographes infrarouge de $1CZ/16NFC_f$ (avec x et y en pixels) . . . . .	109
3.26	$\Delta T$ moyen de la zone catalytique . . . . .	110
3.27	Thermographe infrarouge de $1CZ/16NFC_f$ et $16CZ_f$ pour des flux de chaleur générés proches : au cours de la réaction (Avec x et y en pixels) . . . . .	111
3.28	Conversion de $CO_2$ et sélectivités en $CH_4$ et $CO$ en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique pour une pression de 1 bar . . . . .	114
4.1	Enduction de CZ sur une mousse d'alumine . . . . .	119
4.2	Effet du pré-traitement sur la qualité d'ancrage en fonction de sa durée et de la concentration des solution d'acides : 3,0% $HCl$ et/ou 4,6% $HNO_3$ en rouge et 37% $HCl$ et/ou 65% $HNO_3$ en violet . . . . .	121
4.3	Enduction de CZ sur une mousse d'aluminium : Masse de washcoat déposé au fil des étapes d'enduction . . . . .	121
4.4	Conversion de $CO_2$ pour les différents échantillons à $2 L h^{-1}$ . . . . .	122
4.5	Thermographes infrarouges à $2 L h^{-1}$ en début de réaction et à $t=2000$ s . . . . .	124
4.6	Évolution de la température moyenne en fonction du temps à $2 L h^{-1}$ . . . . .	124
4.7	Résultat des tests catalytiques réalisés dans le réacteur sans hublot à $2 L h^{-1}$ en fonction du support de catalyseur utilisé ( $SiC$ , alumine et aluminium) . . . . .	127
4.8	Schéma du pilote . . . . .	128
4.9	Conversion de $CO_2$ et sélectivité en $CH_4$ à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression et de la température . . . . .	129
4.10	Schéma du réacteur . . . . .	131
4.11	Conversion de $CO_2$ à 5 bar et $3000 h^{-1}$ en fonction du temps de réaction . . . . .	132
4.12	Vue d'ensemble en fonction des différents paramètres étudiés . . . . .	134

4.13	Productivité en $\text{CH}_4$ , $\Delta T_{\text{max}}$ et $\frac{\Delta T_{\text{max}}}{Q}$ pour les différents paramètres étudiés . . . . .	135
5.1	Schéma d'un grain de catalyseur représentant les étapes élémentaires d'une réaction de catalyse hétérogène . . . . .	142
5.2	Conversion en fonction du débit à pression atmosphérique, 300 °C et une VVH de 45 000 h <sup>-1</sup> . . . . .	145
5.3	Conversion de $\text{CO}_2$ en fonction du temps pour la procédure de vieillissement et un test catalytique en isotherme à 300 °C . . . . .	148
5.4	Détermination de l'énergie apparente d'activation . . . . .	151
5.5	Détermination des ordres de réaction partiels . . . . .	152
5.6	Détermination des facteurs préexponentiels . . . . .	153
5.7	Mécanismes réactionnels proposant la dissociation de $\text{CO}_2$ en CO . . . . .	156
5.8	Étape limitante (edv) du mécanisme proposé par Aldana <i>et al.</i> . . . . .	158
5.9	Vitesse de la réaction de méthanation en fonction des pressions partielles d' $\text{H}_2$ et de $\text{CO}_2$ . . . . .	159
5.10	Voie des carbonyles et des carbonates . . . . .	161
5.11	Vitesse de la réaction inverse gaz à l'eau en fonction des pressions partielles d' $\text{H}_2$ et de $\text{CO}_2$ . . . . .	162
5.12	Estimation des ordres de grandeur des constantes cinétiques . . . . .	164
5.13	Comparaison du modèle aux valeurs expérimentales : conditions stœchiométriques . . . . .	165
5.14	Courbes de parité . . . . .	166
A.1	Procédure de synthèse des nanofibres de carbone . . . . .	176
A.2	Procédure d'enduction de la cérine-zircone . . . . .	177
B.1	Conversion de $\text{CO}_2$ (non normé) : vue d'ensemble en fonction des différents paramètres étudiés . . . . .	179
B.2	Conversion de $\text{CO}_2$ normalisée à 10h de fonctionnement : vue d'ensemble en fonction des différents paramètres étudiés avant et après normalisation . . . . .	180

## Liste des tableaux

1.1	Aperçu de procédés commerciaux actuellement disponibles pour la méthanation de $\text{CO}_2$ et de CO applicable au $\text{CO}_2$ . . . . .	17
1.2	Pojets actuels de méthanation de $\text{CO}_2$ au stade pilote ou commercial . . . . .	17

LISTE DES TABLEAUX

---

1.3	Hublots disponibles commercialement dans la gamme IR : 7-13 $\mu\text{m}$	21
2.1	Compositions massiques théoriques des catalyseurs poudre étudiés	32
2.2	Taille des cristallites ( $D$ ) du support et des phases actives et paramètre de maille ( $a$ ) du support . . . . .	34
2.3	Diamètres des mésopores ( $D_{\text{pores}}$ ), volumes des mésopores ( $V_{\text{pores}}$ ), surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) et densité apparente ( $d_{\text{app}}$ ) des catalyseurs sous forme de poudre et leur support de départ. ( <i>nd</i> : non détecté)	35
2.4	TPR- $\text{H}_2$ : consommations théoriques et expérimentales d'hydrogène, réductibilité estimée du support . . . . .	38
2.5	TPD- $\text{H}_2$ : quantité d'hydrogène désorbé, surface métallique, dispersion et diamètre moyen des particules de phase active . . . . .	40
2.6	Rappel des conditions expérimentales, prises en masse et pertes relatives après test d'ancrage aux US . . . . .	46
2.7	Prise en masse avant et après test d'ancrage . . . . .	55
2.8	Composition massique théorique des échantillons sous forme de mousse testés en lit fixe . . . . .	62
2.9	Résultats DRX : taille des cristallites ( $D$ ) calculées à partir des raies : (220), (400), (422) et (333), et paramètres de maille ( $a$ ) . . . . .	64
2.10	BET : diamètres des mésopores ( $D_{\text{pores}}$ ), volumes des mésopores ( $V_{\text{pores}}$ ) et surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) . . . . .	65
2.11	Masse de phase active ( $m_{\text{Ni+Ru}}$ ), sélectivités en $\text{CH}_4$ ( $S_{\text{CH}_4}$ ), $\text{CO}$ ( $S_{\text{CO}}$ ) et $\text{C}_2\text{H}_6$ ( $S_{\text{C}_2\text{H}_6}$ ) et productivité en méthane ( $P_{\text{CH}_4}$ ) . . . . .	67
2.12	Masse de phase active et sélectivités en $\text{CH}_4$ , $\text{CO}$ et $\text{C}_2\text{H}_6$ . . . . .	68
2.13	Masse de phase active ( $m_{\text{Ni+Ru}}$ ), sélectivités en $\text{CH}_4$ ( $S_{\text{CH}_4}$ ), $\text{CO}$ ( $S_{\text{CO}}$ ) et $\text{C}_2\text{H}_6$ ( $S_{\text{C}_2\text{H}_6}$ ) et productivité en méthane ( $P_{\text{CH}_4}$ ) . . . . .	71
3.1	Dimensions des différents échantillons : diamètre de fenêtre $a$ ( $\mu\text{m}$ ), diamètre de cellule $\varphi$ ( $\mu\text{m}$ ), taille de pont $d_s$ ( $\mu\text{m}$ ) et porosité $\varepsilon$ . . . . .	80
3.2	Quantité de chaleur produite et $\Delta T_{\text{ad}}$ pour des conversions de $\text{CO}_2$ allant de 5 à 15 % et une sélectivité en $\text{CH}_4$ de l'ordre de 98 % . . . . .	90
3.3	Composition massique théorique des échantillons utilisés en thermographie IR . . . . .	96
3.4	Bilan matière à $t(\approx 2000 \text{ s})$ et résultats des analyses BET ( $S_{\text{BET}}$ et $D_{\text{Pores}}$ )	105
3.5	Flux de chaleur généré au cours de la réaction ( $Q$ ), $\sum_{i=0}^n \Delta T_i$ , $\Delta T$ moyen et écart-type des $\Delta T_{\text{pixel}}$ à $t=2000 \text{ s}$ . . . . .	112
3.6	Bilan matière en fonction de la conversion et résultats des analyses BET ( $S_{\text{BET}}$ et $D_{\text{Pores}}$ ) . . . . .	113
4.1	Bilan matière et flux de chaleur ( $Q$ ) à $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , $2 \text{ L h}^{-1}$ et $t=2000 \text{ s}$ . . . . .	122

4.2	Conversion de CO <sub>2</sub> (X <sub>CO<sub>2</sub></sub> ) Flux de chaleur généré au cours de la réaction (Q), écart-type des $\Delta T_{\text{pixel}}$ et $\sum_{i=0}^n \Delta T_i$ à t=2000 s pour les trois types de mousses étudiées . . . . .	125
4.3	Conditions expérimentales des tests à grande échelle . . . . .	132
5.1	Pertes de charge théoriques en fonction du diamètre de réacteur et rapports $\frac{H_{\text{lit}}}{d_p}$ , $\frac{H_{\text{lit}}}{d_t}$ et $\frac{d_t}{d_p}$ correspondants . . . . .	142
5.2	Grandeurs utilisées pour les calculs de limitations de transfert de matière et de chaleur, en conditions stœchiométriques, à 577 K, avec une masse de catalyseur (m <sub>cat</sub> ) de 220 mg ayant une masse volumique apparente (ρ <sub>app</sub> ) de 2,05 g cm <sup>-3</sup> . . . . .	144
5.3	Composition du flux de gaz réactionnel pour les tests catalytiques réalisés pour l'étude cinétique . . . . .	148
5.4	Détail des étapes élémentaires d'après le mécanisme proposé par Peebles <i>et al.</i> . . . . .	157
5.5	Détail des étapes élémentaires d'après le mécanisme proposé par Xu et Froment . . . . .	157
5.6	Détail des étapes élémentaires d'après le mécanisme proposé par Aldana <i>et al.</i> . . . . .	159
5.7	Détail des étapes élémentaires d'après le mécanisme proposé par Xu et Froment . . . . .	161
5.8	Paramètres cinétiques calculés avec le Solveur . . . . .	165



# Remerciements

Je remercie tous ceux qui m'ont permis de réaliser cette thèse au sein de l'Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé.

Je tiens en premier lieu à remercier mes deux directeurs de thèse, le Professeur Anne-Cécile Roger et le Docteur David Edouard, pour leurs précieux conseils, leurs compétences scientifiques, la confiance qu'ils m'ont accordée au cours de ces trois années de thèse, ainsi que les compétences que j'ai pu acquérir à leur côté.

Je remercie les membres du jury Françoise Maugé, Pascal Fongarland, Alain Bengaouer et Benoît Louis pour avoir accepté de juger ce travail.

Un grand merci à Yvan Zimmerman pour sa bonne humeur (ainsi que ses mains magiques !) et ses enseignements quant à certains aspects techniques de ma thèse, sans lesquels je n'aurais pas pu acquérir des bases assez solides pour mener à bien une partie de mes travaux de thèse.

Parmi l'équipe technique je souhaite particulièrement remercier Thierry Roméro et Michel Wolf qui ont joué un rôle primordial dans la mise au point et la réalisation du milli-réacteur, qui est le point central de cette thèse, et qui m'ont apporté leur aide tout au long de mes travaux.

Je remercie également Sébastien Thomas pour ses compétences scientifiques, l'aide et les précieux conseils qu'il m'a apportés pour l'étude cinétique que j'ai eu à mener au cours de ces travaux de thèse, ainsi que pour sa patience.

Je suis également reconnaissante envers le reste des membres du pôle technique. Chacun m'a aidé à sa manière au cours de mes travaux de thèse : notamment Fabrice Vigneron pour son aide concernant les montages réalisés durant mes premiers mois de thèse au R5N1, Pierre Bernhardt pour ses conseils en matière d'XPS et surtout ses nombreux boîtiers de contrôle ou de mesure « maison » bien pratiques pour mes mesures DTS et de suivi de température, Thierry Dintzer pour ses conseils pratiques et techniques en DRX, Sécou Sall pour l'ATG et l'IR du solide, Alain Rach qui trouve toujours ce dont on a besoin dans ses fonds de tiroirs.

Je suis reconnaissante envers le Professeur Alain Kiennemann qui m'a fait découvrir et prendre goût à la catalyse hétérogène lors de ses enseignements au cours de mon M1 et sans qui mon chemin n'aurait jamais croisé celui de l'ICPEES.

## REMERCIEMENTS

---

Je tiens également à remercier Claire Courson et Ksénia Parkhomenko pour leur accueil chaleureux au sein de l'équipe et leurs conseils qui m'ont aidé sur certains aspects de ma thèse.

Merci à mes collègues, post-doc, doctorants et stagiaires, que j'ai croisés ou côtoyés au cours de ces trois années de thèse, qui ont égayé mon quotidien au cours de cette thèse : Audrey, Dmitry, Moïses, Francesca, Qinqin, Qian, Marcia, Ingrid, Fabien, Marina, Pauline, Thomas, Sadio, Sarah, Sergei, Valentin. . . ainsi qu'à mes stagiaires Matthieu, Marie et Lucas. Je souhaite particulièrement remercier Charlotte, Laetitia et Kilian pour les excellents moments que nous avons partagés au laboratoire et en dehors au cours du bout de chemin que nous avons fait ensemble.

Merci à l'équipe administrative, en particulier Francine pour sa bonne humeur et ses petites histoires qui égaient notre quotidien.

Je tiens tout particulièrement à remercier les membres de l'équipe Nanomatériaux, Catalyse et Interfaces au R5N2 qui m'ont chaleureusement accueillie lors des premiers mois de ma thèse et m'ont permis d'utiliser leurs équipements, apporté leur aide et leur expertise en matière de croissance de nanofibres, en particulier : Lai, Jean-Mario, « petit » Cuoug et Housseinou.

Je souhaite remercier pour leur soutien financier : l'Agence Nationale de la Recherche, par le biais du projet ANR2010JCJC90401 SIMI9 'Millimatrix', la Région Alsace, ainsi que le CNRS pour son financement par le biais d'« Emergence CO2 2014 » (projet CAMICOM).

Je remercie également le CEA-Liten, notamment Alain Bengaouer et Geneviève Geffraye, pour leur collaboration au sein du projet CAMICOM et de m'avoir permis de réaliser des tests à plus grande échelle avec leurs équipements.

Pour finir, je remercie ma famille et mes amis pour le soutien qu'ils m'ont apporté au cours de ces trois années. Je remercie particulièrement Cédric pour son soutien, sa patience, surtout durant les derniers mois de thèse.

# Introduction

## 1.1 Contexte

### 1.1.1 Les émissions de CO<sub>2</sub>

Les premières vagues de « révolutions industrielles » ont débuté vers la fin du XVIII<sup>e</sup> siècle en Grande-Bretagne et se sont étendues à d'autres pays d'Europe, tels que la Belgique, la France ou la Suisse au début du XIX<sup>e</sup> siècle, puis à l'Allemagne, aux États-Unis, au Japon et à la Russie vers la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. Depuis le début de cette ère industrielle, une forte augmentation de la teneur des gaz à effet de serre (GES) dans l'atmosphère, due à une augmentation des émissions d'origine anthropique, a été observée (figure 1.1)<sup>1</sup>.

Les principaux GES d'origine anthropique considérés sont ceux couverts par le protocole de Kyoto et dont la durée de vie dans l'atmosphère et l'impact sur l'effet de serre sont importants : CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O et des gaz fluorés (PFC, HFC, SF<sub>6</sub> et NF<sub>3</sub>). La répartition mondiale des GES en 2010<sup>2</sup> (figure 1.2) montre que CO<sub>2</sub> représente la plus grande part des émissions (76 %). Les émissions mondiales de ces GES ont augmenté d'environ 80 % entre 1970 et 2010, atteignant jusqu'à 49 GtCO<sub>2</sub>-éq/an (figure 1.2). Durant cette période, les teneurs en CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub>O ont diminué, tandis que les parts en CO<sub>2</sub> et en gaz fluorés ont augmenté.

---

1. IPCC, 2007 : *Climate Change 2007 - The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. (Éds. : S. SOLOMON, D. QIN, M. MANNING, N. CHEN, M. MARQUIS, K. B. AVERYT, M. TIGNOR, H. MILLER), Cambridge University press, Cambridge (UK) et New York (US), 2007, p. 996.

2. IPCC, 2014 : *Climate Change 2014 - Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. (Éds. : COREWRITINGTEAM, R. K. PACHAURI, L. MEYER), IPCC, Geneva, 2014, p. 151.

## 1. INTRODUCTION

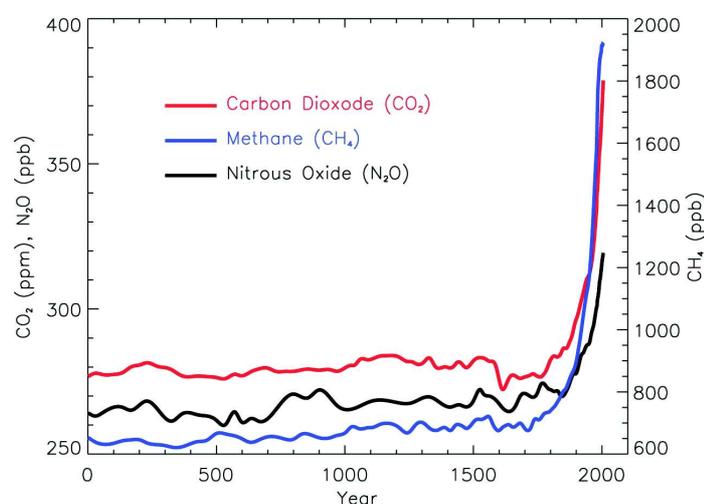


Figure 1.1 Concentrations des principaux GES de l'an 0 à 2005<sup>1</sup>

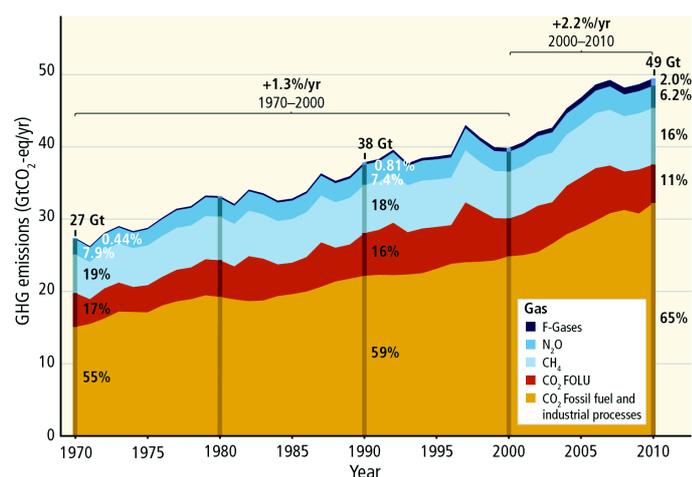
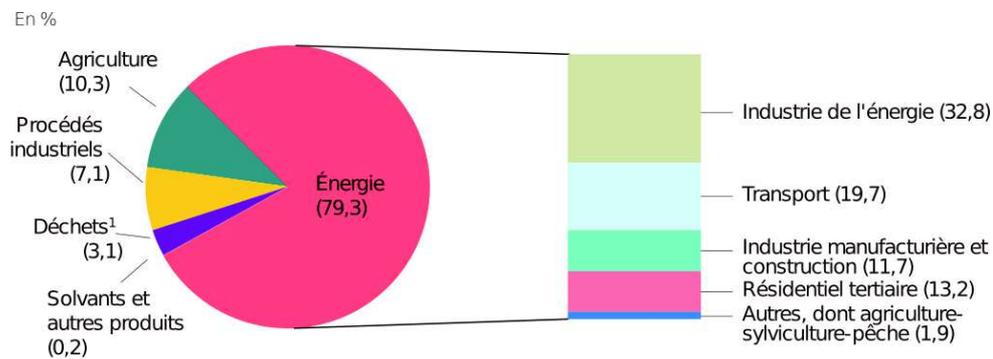


Figure 1.2 Évolution des teneurs en GES émis de 1970 à 2010 (FOLU = Forestry and Other Land Use)<sup>2</sup>

La répartition des émissions de GES par secteur dans l'Union Européenne (UE), présentée en figure 1.3<sup>3</sup>, montre que la majorité de ces émissions anthropiques sont liées à la production d'énergie. En effet, cette dernière est principalement produite à partir de ressources fossiles (pétrole, charbon, gaz), qui représentent 82 % du mix énergétique primaire mondial et 74 % dans le cas de l'UE<sup>3</sup>.

Différents traités internationaux ont été ratifiés pour éviter ou limiter

3. F.-X. DUSSUD, F. WONG, J. DUVERNOY, R. MOREL, Repères : Chiffres clés du climat - France et Monde, 2015.



1. Hors incinération des déchets avec récupération d'énergie  
 2. Utilisation des terres, leur changement et la forêt (UTCF).

Figure 1.3 Répartition (%) des émissions de GES dans l'UE en 2012 (hors UTCF<sup>2</sup>) par sources<sup>3</sup>

l'émission des GES anthropiques qui sont dangereux pour l'environnement ou ont un impact sur le climat. C'est le cas du protocole de Kyoto. A l'issue de la signature du protocole de Kyoto en 1997, les pays signataires se sont engagés à réduire d'au moins 5 % les émissions globales sur la période de 2008-2012 par rapport à 1990 parmi les 38 d'entre eux les plus industrialisés<sup>3</sup>. Une seconde période d'engagement du protocole de Kyoto, permettant d'assurer la transition entre la fin de la première période et l'entrée en vigueur du nouvel accord global en 2020 défini lors de la COP21, a été adoptée par certains pays. Les pays de l'UE ont par exemple un objectif visant à réduire de l'ordre de 20 % les émissions d'ici à 2020<sup>4</sup>. Les accords de la COP21, quant à eux, viseront à diminuer les émissions de GES afin de limiter le réchauffement climatique en-dessous de 2 °C d'ici à 2100<sup>5</sup> par rapport à l'ère pré-industrielle (1850-1900).

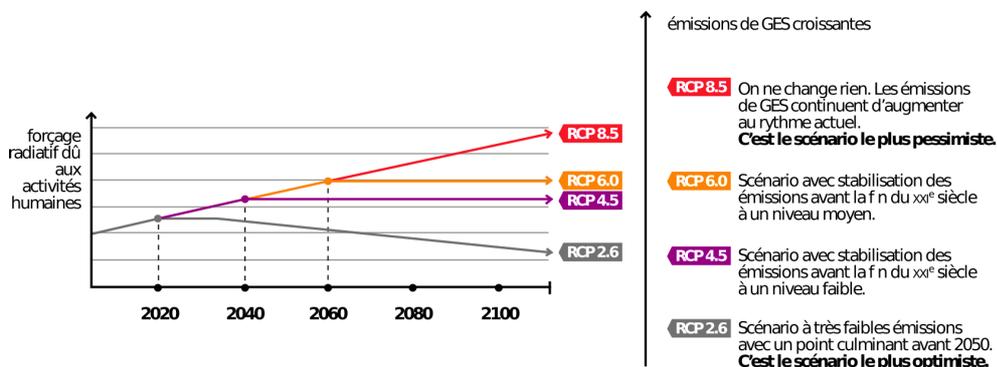
Les différents scénarios présentés dans le 5<sup>e</sup> rapport d'évaluation du GIEC<sup>2</sup>, présentés en figure 1.4, montrent la projection des profils de température et d'émissions de CO<sub>2</sub> entre 2010 et 2100 d'après quatre scénarios différents, allant du plus optimiste au plus pessimiste. Pour le scénario le plus pessimiste, c'est-à-dire si les émissions de GES continuent d'augmenter au rythme actuel, l'augmentation des GES entraînerait une augmentation moyenne de la température de 3,7 °C. Les scénarios RCP4.5 et 2.6, quant à eux, conduisent à une augmentation moyenne de 1,8 et 1,0 °C, ce qui est en accord avec les objectifs fixés lors de la COP21. Ces deux scénarios nécessitent une diminution des émissions de GES.

Parmi les différentes GES, le CO<sub>2</sub> est le plus présent ainsi que l'un des plus persistants dans l'atmosphère, avec une durée de vie d'une centaine d'années.

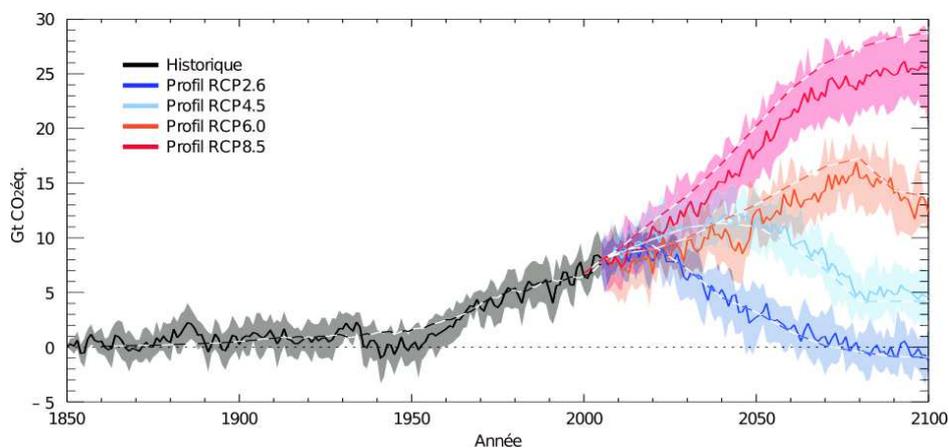
4. European Commission (website) - 2e période d'engagement du protocole de Kyoto (2013-2020), 2016, [http://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/progress/kyoto%5C\\_2/index%5C\\_fr.htm](http://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/progress/kyoto%5C_2/index%5C_fr.htm).

5. European Commission (website) - Paris Agreement, 2016, [http://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/future/index%5C\\_en.htm](http://ec.europa.eu/clima/policies/international/negotiations/future/index%5C_en.htm).

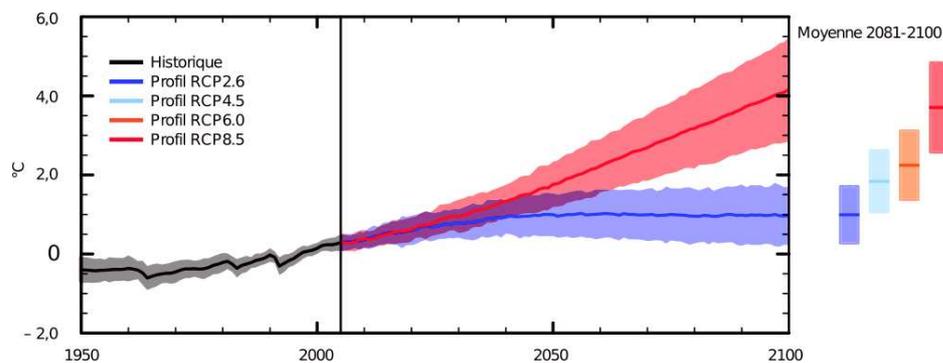
# 1. INTRODUCTION



(a) Description des scénarios du 5<sup>e</sup> rapport d'évaluation du GIEC



(b) Projection des émissions liées aux énergies fossiles d'après les quatre scénarios d'évolution des GES du GIEC



(c) Projection de l'augmentation de la température moyenne en surface d'après les quatre scénarios d'évolution des GES du GIEC

Figure 1.4 Profils représentatifs de l'évolution des GES pour le XXI<sup>e</sup> siècle et au-delà (5<sup>e</sup> rapport d'évaluation du GIEC<sup>2</sup>)

Différentes voies coexistent pour limiter les émissions de CO<sub>2</sub>.

La première, qui est la voie la plus logique, est la diminution des émissions de CO<sub>2</sub> lorsque cela est possible. Par exemple, les émissions liées au secteur de l'énergie en utilisant des énergies renouvelables (EnR) ou la biomasse, qui a en théorie un bilan carbone nul, à la place des ressources fossiles. C'est cette voie qui a conduit aux différentes politiques de transitions énergétiques.

Une seconde voie est le captage et le stockage du CO<sub>2</sub> produit : de nature biologique par le biais de la reforestation ou de nature géologique par injection de CO<sub>2</sub>, préalablement purifié, dans des couches géologiques perméables<sup>6</sup>. Ce CO<sub>2</sub> capté et stocké peut également être valorisé dans des procédés en tant que matière première.

### 1.1.2 Valorisation de CO<sub>2</sub>

La capture et l'utilisation de CO<sub>2</sub> comme matière première dans des procédés industriels est connue depuis la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle<sup>7</sup>, notamment pour la synthèse d'acide salicylique (1869), la synthèse de NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> par Solvay (1882)<sup>8</sup> ou encore la production d'urée à partir d'ammoniac et de CO<sub>2</sub> (1922)<sup>9</sup>. Depuis les années 1970, CO<sub>2</sub> est également utilisé, à l'échelle industrielle, pour ses propriétés physiques, notamment pour la récupération assistée d'hydrocarbures (EOR : Enhanced Oil Recovery)<sup>10</sup> ou en tant que gazéifiant pour des boissons gazeuses. Cependant, la plupart de ces procédés utilisés à grande échelle utilisent du CO<sub>2</sub> naturel ou captif (spécifiquement produit pour l'utilisation désirée) et non d'origine anthropique<sup>11</sup>.

Les différentes voies de valorisation de CO<sub>2</sub> (figure 1.5)<sup>12</sup> peuvent être rassemblées en trois voies principales. La première (a) rassemble les utilisations de CO<sub>2</sub> pour ses propriétés physico-chimiques (solvant, fluide, gazéifiant) et qui n'impliquent pas sa conversion chimique. Les deux autres voies rassemblent les différents types de conversions (chimique, biochimique, pétrochimique et électrochimique) de CO<sub>2</sub> en tant que matière première avec un co-réactif pour former des produits chimiques à valeur ajoutée (b) ou un produit énergétique (carburant) permettant de stocker chimiquement un surplus d'énergie (c) provenant par exemple de sources renouvelables.

6. F. LECOMTE, P. BROUTIN, E. LEBAS, *Le captage du CO<sub>2</sub> : des technologies pour réduire les émissions à effet de serre*, Paris, Technip, 2009, p. 204.

7. M. ARESTA, A. DIBENEDDETTO, A. ANGELINI. *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2013, 2,

8. E. SOLVAY, « Manufacture of soda by the ammonia process », US263981 A, 1882.

9. C. BOSCH, W. MEISER, « Process of manufacturing urea », US1429483 A, 1922.

10. P. JARAMILLO, W. M. GRIFFIN, S. T. MCCOY. *Environ. Sci. Technol.* 2009, 43, 8027–32.

11. G. KERLERO DE ROSBO, L. RAKOTOJAONA, J. de BUCY, D. CLODIC, A. C. ROGER, *Valorisation chimique du CO<sub>2</sub> : Etat des lieux - Quantification des bénéfices énergétiques et environnementaux et évaluation économique de trois voies chimiques*, Rapport Public, ENEA Consulting et EReIE, Ademe, 2014, p. 148.

12. A. A. OLAJIRE. *J. CO<sub>2</sub> Util.* 2013, 3-4, 74–92.

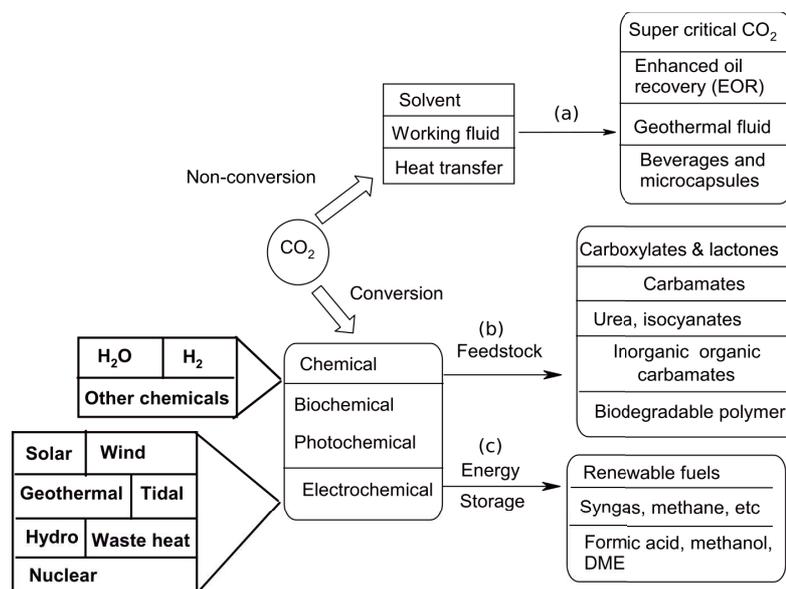


Figure 1.5 Représentation schématique des différentes voies de valorisation de CO<sub>2</sub><sup>12</sup>

### 1.1.3 La transition énergétique

La transition énergétique est l'une des réponses de nombreux pays, notamment de l'UE, pour atteindre les objectifs fixés par les différents accords internationaux (Kyoto phases 1 et 2, COP21) en vue de réduire les émissions de GES et limiter ainsi le réchauffement climatique qui en découle. La politique de l'UE consiste, d'une part, à réduire la consommation d'énergie et, d'autre part, à remplacer les sources d'énergies fossiles par des sources d'EnR. Ceci concerne principalement le solaire, l'éolien et la biomasse puisque l'hydraulique est, pour la plupart des pays de l'UE, déjà développé au maximum de sa capacité. Ainsi, les différents scénarios projetant l'évolution du mix énergétique à l'horizon 2050 (figure 1.6)<sup>13</sup> montrent tous une croissance de la part des EnR au détriment du nucléaire et des énergies carbonées d'origine fossile. La commission européenne prévoit donc dans tous ses scénarios une dominance des EnR atteignant 55 à 75 % à l'horizon 2050.

L'éolien (terrestre ou maritime) et le solaire sont des énergies intermittentes qui sont imprévisibles à moyen et long terme. Les courbes de production d'EnR, dont la productivité est maximale durant la journée, sont souvent différentes des courbes de consommation<sup>14</sup>. Ce décalage nécessite, à l'heure actuelle, la présence d'une source d'énergie modulable ou d'un système de stockage/déstockage afin de distribuer le surplus d'énergie lors des fortes

13. « Description of scenarios in Energy Roadmap 2050 - Annex 1 Scenarios - assumptions and results », 2011.

14. *Analyse du rôle du transport de gaz naturel dans l'économie de l'hydrogène en France*, Rapport technique, E-cube Strategy Consultants - GRTgaz, 2013, p. 16.

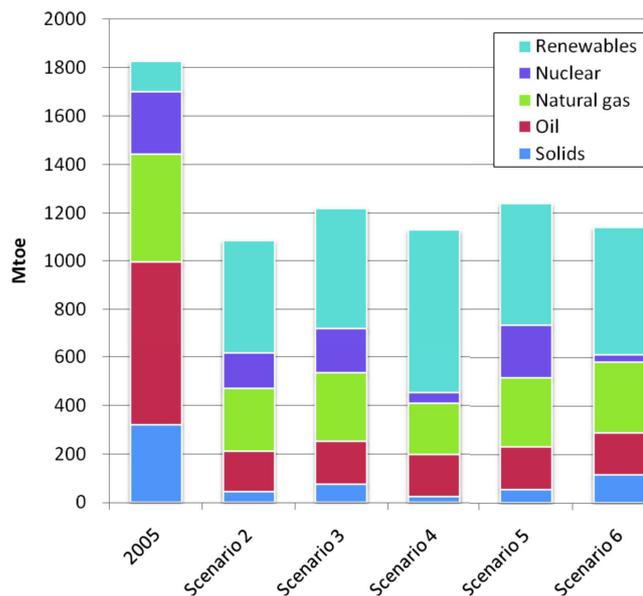


Figure 1.6 Exemples de scénarios du mix énergétique à l'horizon 2050 pour l'UE<sup>13</sup>

demandes. De plus, l'augmentation de la part des EnR dans le mix énergétique va induire des surplus d'énergie plus importants, de plus longue durée et plus fréquents (figure 1.7). Il est donc indispensable de déployer des moyens de stockage/déstockage suffisants et efficaces afin de palier les surplus et déficits d'énergie qui seront engendrés par l'augmentation de la part des EnR.

Parmi les différents moyens de stockage disponibles à l'heure actuelle (figure 1.9) le volant d'inertie et les batteries (stockage électrochimique) permettent un stockage de courte durée, de l'ordre de quelques minutes à quelques heures, et ont une capacité inférieure au GWh. Le STEP, un système de pompage-turbinage, permet une capacité de stockage plus importante, de plus longue durée et suffisante pour maintenir l'équilibre du système actuel<sup>15</sup>, mais il sera insuffisant pour la part d'EnR allant de 55 à 75 % prévue à l'horizon 2050. Une modélisation des déficits et surplus d'énergie au cours d'une année réalisée par E-CUBE consultants (figure 1.8), dans le cas de la France et d'après les scénarios ADEME à l'horizon 2050<sup>15</sup>, montre que les surplus de production pourraient atteindre près de 75 TWh an<sup>-1</sup>. D'après la figure 1.9, le stockage d'énergie sous forme chimique, par l'hydrogène et surtout le méthane, présente le plus grand potentiel et devrait permettre de répondre aux besoins de stockage à l'horizon 2050. C'est dans cette optique que le concept émergent de Power-to-Gas se situe.

15. EE-CONSULTANT, HESPUL, SOLAGRO, *Etude portant sur l'hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l'électricité excédentaire*, Rapport Public, Ademe-GRTgaz-GrDF, 2014, p. 238.

## 1. INTRODUCTION

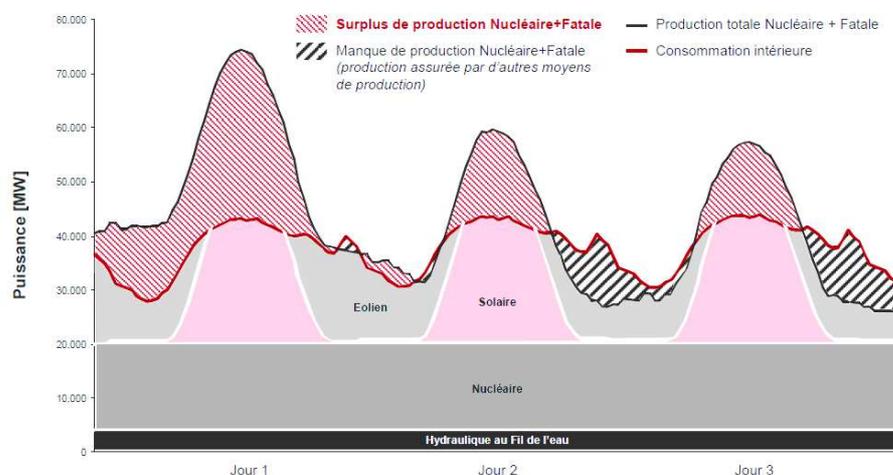


Figure 1.7 Modélisation de la production par rapport à la demande sur trois jours d'été d'après le scénario Ademe à l'horizon 2050 en France<sup>14</sup>

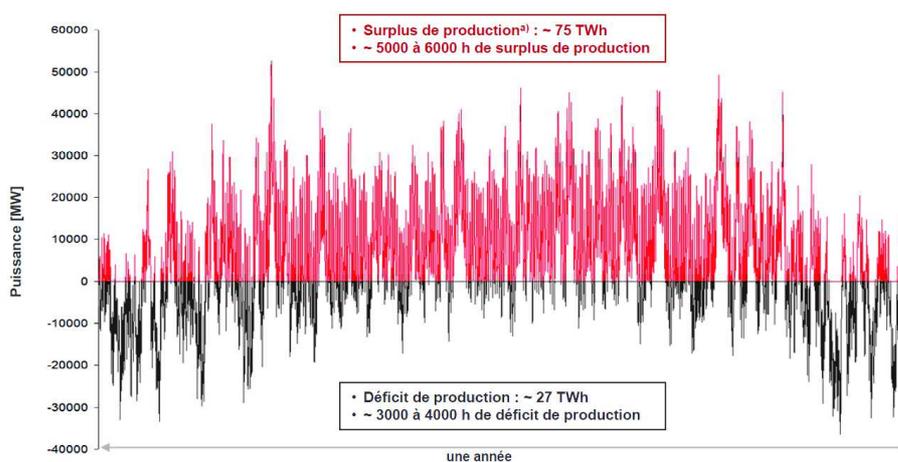


Figure 1.8 Vue globale, sur une année, du déficit et du surplus de production en France d'après le scénario Ademe à l'horizon 2050<sup>14</sup>

### 1.1.4 Le Power-to-Gas

Le principe du Power-to-Gas (figure 1.10) consiste à utiliser le surplus d'énergie provenant des EnR afin de produire de l'hydrogène et du méthane qui, après purification, peuvent être directement injectés dans les réseaux de gaz. L'hydrogène, produit par électrolyse de l'eau, peut être injecté dans la limite de 2 à 20% en volume selon les caractéristiques du réseau de gaz<sup>15</sup>. L'hydrogène excédentaire permet de réaliser l'hydrogénation de CO<sub>2</sub> en méthane qui peut être injecté en totalité dans les réseaux de gaz naturel

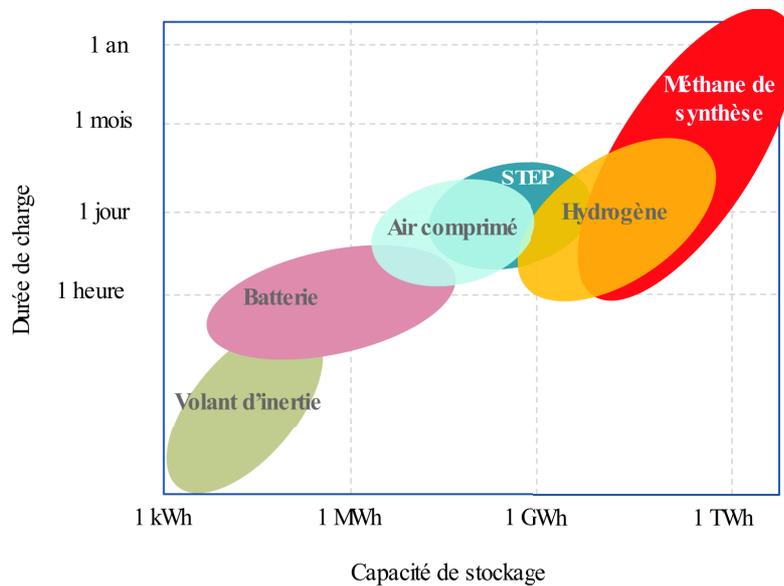


Figure 1.9 Capacité et durée de stockage de l'électricité en fonction du procédé utilisé<sup>15</sup> (STEP = Station de Transfert d'Énergie par Pompage)

existants.

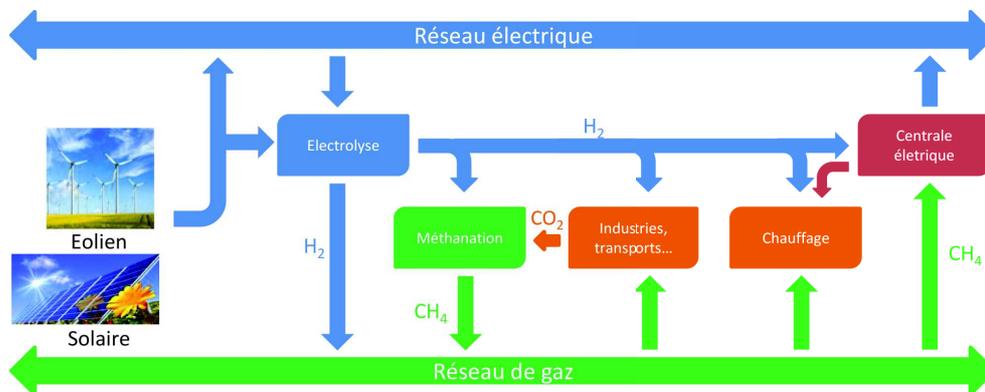


Figure 1.10 Schématisation du concept Power-to-Gas

Le Power-to-Gas permet donc à la fois de diminuer les émissions de CO<sub>2</sub> et de contribuer au maintien de l'équilibre d'un système d'énergie, avec une capacité accrue de stockage/déstockage en fonction de la demande, en raison de l'accroissement de la part des EnR. De plus, parmi les différentes voies d'hydrogénation de CO<sub>2</sub>, la méthanation est la réaction la plus favorisée thermodynamiquement et permettra donc d'avoir la meilleure efficacité énergétique en comparaison aux autres voies, telles que celles conduisant à la production d'hydrocarbures plus lourds ou d'alcools<sup>15</sup>.

## 1.2 Méthanation de CO<sub>2</sub>

### 1.2.1 Historique

La réaction de méthanation a été découverte par Sabatier et Senderens en 1902<sup>16,17</sup>, qui se sont intéressés à l'hydrogénation de CO<sub>2</sub> (1) et de CO (2) en présence de nickel ou de cobalt.



La réaction de méthanation de CO est utilisée industriellement depuis le début du XX<sup>e</sup> siècle dans le but de purifier des gaz, notamment pour les procédés de la synthèse d'ammoniac ou plus récemment d'hydrogène pour les piles à combustible à membrane échangeuse d'ions<sup>18,19</sup> (figure 1.11<sup>20</sup>). Divers métaux étaient utilisés pour réaliser cette réaction. Les plus étudiés étaient le ruthénium et le nickel. Cependant, les catalyseurs n'étaient pas optimisés pour la production de méthane et formaient généralement des hydrocarbures plus longs (C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub>)<sup>21</sup>.

A partir des années 1960, des études visant à optimiser les catalyseurs de méthanation de CO à partir de syngas (CO/H<sub>2</sub>) ont regagné de l'intérêt<sup>22</sup> et se sont intensifiées suite à la crise pétrolière des années 1970 où des procédés de méthanation à partir de syngas obtenu via la gazéification du charbon (Coal-to-Gas) ont été développés<sup>23</sup>.

Quelques études ont émergé dans les années 1980 pour la méthanation de CO<sub>2</sub> provenant de gaz de houille (gaz de cokerie, gaz de haut-fourneau et gaz de convertisseur à l'oxygène)<sup>24,25</sup>. Cependant, en raison de l'effort nécessaire pour purifier ces gaz<sup>26</sup>, peu de procédés ont atteint le stade commercial. C'est à partir des années 1980-1990, suite à la nécessité de réduire les émissions de CO<sub>2</sub> et l'accroissement de la demande en stockage d'énergie, qu'un regain d'attention s'est porté sur la méthanation de CO<sub>2</sub> de la part des instituts de recherche et des industries pour le Power-to-Gas.

16. P. SABATIER, J.-B. SENDERENS. *Comptes Rendus l'Académie des Sci.* **1902**, 134, 689–691.

17. P. SABATIER, J.-B. SENDERENS. *Comptes Rendus l'Académie des Sci.* **1978**, 134, 514–516.

18. G. D. WEATHERBEE. *J. Catal.* **1984**, 87, 352–362.

19. H. HILLER, R. REIMERT, H.-M. STÖNNER, *Product gas treatment*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2006**, p. 20.

20. S. RÖNSCH, J. SCHNEIDER, S. MATTHISCHKE, M. SCHLÜTER, M. GÖTZ, J. LEFEBVRE, P. PRABHAKARAN, S. BAJOHR. *Fuel* **2016**, 166, 276–296.

21. F. OCAMPO, « Développement de catalyseurs pour la réaction de méthanation du dioxyde de carbone », thèse de doct., Strasbourg, **2011**.

22. J. KOPYSCINSKI, T. J. SCHILDHAUER, S. M. BIOLLAZ. *Fuel* **2010**, 89, 1763–1783.

23. H. HARMS, B. HÖHLEIN, A. SKOV. *Chemie Ing. Tech.* **1980**, 52, 504–515.

24. G. D. WEATHERBEE, C. H. BARTHOLOMEW. *J. Catal.* **1981**, 68, 67–76.

25. K. KALTENMAIER, « Untersuchungen zur Kinetik der Methanisierung von CO<sub>2</sub>-reichen Gasen bei höheren Drücken », thèse de doct., Universität Karlsruhe (TH), **1988**, p. 151.

26. H. HILLER, R. REIMERT in *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2006**, chap. Gas Produc, p. 10.

## 1.2. Méthanation de CO<sub>2</sub>

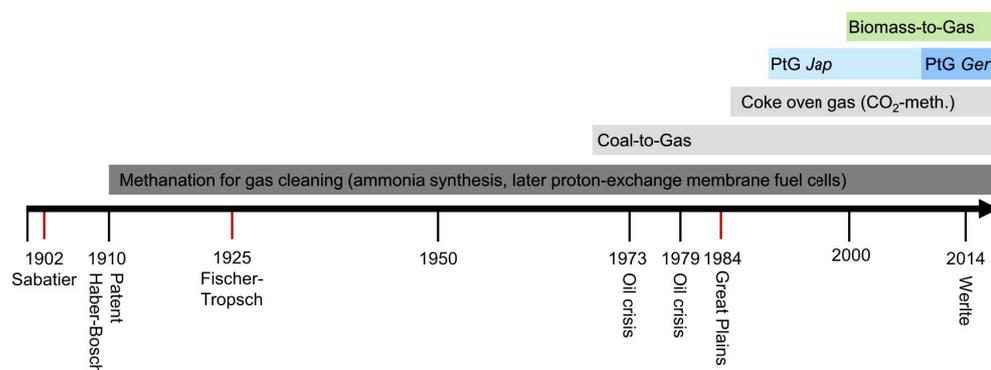
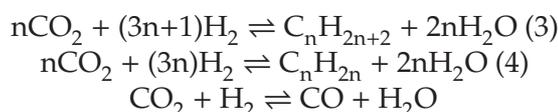


Figure 1.11 Historique des applications de la réaction de méthanation<sup>20</sup> (Jap = japon - Ger = Allemagne)

### 1.2.2 Les catalyseurs de méthanation de CO<sub>2</sub>

L'hydrogénation de CO ou CO<sub>2</sub> en méthane nécessite un catalyseur afin d'accélérer la cinétique de cette réaction. Des produits secondaires peuvent être formés lors de la réaction de méthanation, tels que des alcanes (3), des alcènes (4) ou CO par la réaction inverse du gaz à l'eau (5). Le catalyseur jouera donc également un rôle essentiel vis-à-vis de la sélectivité de la réaction.



La plupart des travaux présentés dans la littérature pour la méthanation de CO<sub>2</sub> utilisent des métaux de transition du groupe VIII, jouant le rôle de phase active, tels que le fer<sup>27</sup>, le rhodium<sup>28,29</sup>, le ruthénium<sup>30,31</sup>, le cobalt<sup>30,32</sup> ou le nickel<sup>33-40</sup>, qui sont dispersés sur un support. Les travaux publiés dans la littérature sur ces métaux montrent tous que le méthane est l'hydrocarbure

27. W. MAKOWSKI, R. DZIEMBAJ. *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, 353–367.
28. A. BEULS, C. SWALUS, M. JACQUEMIN, G. HEYEN, A. KARELOVIC, P. RUIZA. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *113-114*, 2–10.
29. F. OCAMPO, B. LOUIS, L. KIWI-MINSKER, A. C. ROGER. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *392*, 36–44.
30. S. SHARMA, Z. HU, P. ZHANG, E. W. MCFARLAND, H. METIU. *J. Catal.* **2011**, *278*, 297–309.
31. S.-i. FUJITA, N. TAKEZAWA. *Chem. Eng. J.* **1997**, *68*, 63–68.
32. Y. ZHANG, G. JACOBS, D. E. SPARKS, M. E. DRY, B. H. DAVIS. *Catal. Today* **2002**, *71*, 411–418.
33. C. H. BARTHOLOMEW, R. B. PANNELL. *J. Catal.* **1980**, *65*, 390–401.
34. A. E. AKSOYLU, Z. MISIRLI, Z. I. ÖNSAN. *Appl. Catal. A Gen.* **1998**, *168*, 385–397.
35. F.-W. CHANG, M.-S. KUO, M.-T. TSAY, M.-C. HSIEH. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *247*, 309–320.
36. F. OCAMPO, B. LOUIS, A. C. ROGER. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, *369*, 90–96.
37. H. SONG, J. YANG, J. ZHAO, L. CHOU. *Chinese J. Catal.* **2010**, *31*, 21–23.
38. M. CAI, J. WEN, W. CHU, X. CHENG, Z. LI. *J. Nat. Gas Chem.* **2011**, *20*, 318–324.
39. G. ZHI, X. GUO, Y. WANG, G. JIN, X. GUO. *Catal. Commun.* **2011**, *16*, 56–59.
40. S. TADA, T. SHIMIZU, H. KAMEYAMA, T. HANEDA, R. KIKUCHI. *Int. J. Hydrogen Energy* **2012**, *37*, 5527–5531.

formé majoritairement. Des hydrocarbures à chaînes plus longues peuvent également être présents sous forme de traces (en général des C<sub>2</sub>). Suivant le couple métal-support utilisé, une quantité variable et non négligeable de CO peut être formée par la réaction inverse du gaz à l'eau. C'est notamment le cas en présence de platine et de palladium<sup>41,42</sup>, des métaux du groupe VIII qui ne sont généralement pas utilisés pour la méthanation de CO<sub>2</sub> en raison de leur mauvaise sélectivité en méthane au profit de CO.

Weatherbee *et al*<sup>18</sup> ont comparé l'activité catalytique du nickel, du cobalt, du ruthénium et du fer vis-à-vis de la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub>. Dans leurs conditions catalytiques et lorsque le métal est supporté sur SiO<sub>2</sub>, un classement des différentes phases métalliques a été établi où l'activité spécifique décroît suivant l'ordre : Co > Ru > Ni > Fe ; tandis que l'ordre pour la sélectivité est : Ru > Ni > Co > Fe. Le fer produit majoritairement CO et des hydrocarbures allant du C<sub>2</sub> au C<sub>5</sub>, tandis que le cobalt, en fonction du support utilisé, produit également une quantité plus importante de CO que le nickel ou le ruthénium et une quantité non négligeable d'hydrocarbures à plus longue chaîne (C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub>)<sup>21</sup>. Les catalyseurs à base de nickel ou ruthénium sont donc les plus utilisés dans la littérature<sup>43</sup>.

Les supports que l'on trouve dans la littérature sont majoritairement des oxydes (TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiC)<sup>18,39,44</sup> ou des oxydes mixtes<sup>29,38,39,45,46</sup>. Le choix du support est déterminant pour optimiser l'activité catalytique et la sélectivité du catalyseur afin d'avoir une bonne dispersion de la phase active et une interface métal-support favorable à la méthanation de CO<sub>2</sub>.

Solymosi<sup>41</sup> et Vance<sup>47</sup> ont notamment comparé l'effet des supports Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub> avec du rhodium ou du nickel et ont constaté un effet du support donnant l'ordre suivant : TiO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub>. D'après les auteurs, cette différence est expliquée par une interaction métal-support, plus forte pour les matériaux ayant une meilleure activité catalytique. Cette interaction influencerait les liaisons des espèces chimisorbées avec le support et augmenterait donc la réactivité du catalyseur.

La zircone (ZrO<sub>2</sub>), par exemple, est utilisée pour ses propriétés acido-basiques et sa capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub><sup>48</sup>. Les supports à base de cériine (CeO<sub>2</sub>) sont intéressants de par leurs propriétés redox, qui leur confèrent une forte mobilité d'oxygène, et leur capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub>. Cette mobilité

---

41. F. SOLYMOSI, A. ERDŐHELYI. *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 471–474.

42. C. D. LEITENBURG, A. TROVARELLI, J. KAŠPAR. *J. Catal.* **1997**, *166*, 98–107.

43. W. WEI, G. JINLONG. *Front. Chem. Sci. Eng.* **2011**, *5*, 2–10.

44. M. a. a. AZIZ, a. a. JALIL, S. TRIWAHYONO, A. AHMAD. *Green Chem.* **2015**, *17*, 2647–2663.

45. H. HABAZAKI, T. YOSHIDA, M. YAMASAKI, M. KOMORI, K. SHIMAMURA, E. AKIYAMA, A. KAWASHIMA, K. HASHIMOTO. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1998**, *114*, 261–266.

46. H. TAKANO, K. IZUMIYA, N. KUMAGAI, K. HASHIMOTO. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 8171–8176.

47. C. K. VANCE, C. H. BARTHOLOMEW. *Appl. Catal.* **1983**, *7*, 169–177.

48. M. YAMASAKI, H. HABAZAKI, K. ASAMI, K. IZUMIYA, K. HASHIMOTO. *Catal. Commun.* **2006**, *7*, 24–28.

permet au support de rapidement se transformer en Ce<sup>4+</sup> ou Ce<sup>3+</sup> dans des conditions réductrices ou oxydantes, créant ainsi de lacunes d'oxygène<sup>49</sup>. Dans le cas des oxydes mixtes de cérine-zircone, les ions Zr<sup>4+</sup> qui substituent partiellement les ions Ce<sup>3+</sup> dans la maille cubique à face centrée de la cérine permettent d'amplifier ce phénomène de mobilité d'oxygène<sup>49,50</sup> en facilitant la réduction de Ce<sup>4+</sup> en Ce<sup>3+</sup> et en préservant les lacunes d'oxygène. La présence de zircone permet également de limiter le phénomène de frittage souvent observé sur des catalyseurs à base de cérine en améliorant la résistance thermique du matériau et de limiter ou éviter la formation de carbone à la surface du catalyseur<sup>21,51-53</sup>.

Parmi les différents catalyseurs présentés dans la littérature, nous avons choisi d'utiliser des catalyseurs à base de cérine-zircone. L'utilisation de cet oxyde mixte, de par ses propriétés redox, devrait d'une part favoriser l'activation de CO<sub>2</sub> et la stabilité du catalyseur en limitant la formation de carbone qui est l'une des causes de désactivation des catalyseurs de méthanation. Parmi les différentes phases actives décrites dans la littérature, le nickel et le ruthénium, qui sont les plus fréquemment utilisés, seront étudiés. Ces deux phases actives présentent, selon le support utilisé, des sélectivités comparables et permettent d'atteindre des conversions à l'équilibre thermodynamique. Le ruthénium est actif à plus basse température que le nickel. Le nickel présente néanmoins l'avantage d'être environ 120 fois moins coûteux que le ruthénium<sup>20</sup> (à masse équivalente).

### 1.2.3 Réacteurs et procédés de méthanation

La réaction de méthanation de CO<sub>2</sub> est une réaction fortement exothermique, dont la somme des coefficients stœchiométriques est négative ( $\Delta\nu=-2$ ). D'après le principe de Le Chatelier, cette réaction est favorisée à basse température et à haute pression. Il est cependant indispensable d'apporter de l'énergie afin d'assurer l'activation du catalyseur qui permet d'augmenter la cinétique de la réaction.

En raison de cette forte exothermicité, il est primordial d'avoir un procédé permettant d'évacuer efficacement la chaleur de réaction afin de maintenir des températures de réaction favorables thermodynamiquement, de préserver une sélectivité optimale et de prévenir une désactivation prématurée du catalyseur par frittage.

Trois types de réacteur sont décrits parmi les différents procédés bi-phasiques (gaz/solide) de méthanation de CO ou CO<sub>2</sub><sup>20</sup> (figure 1.12) : les

49. P. FORNASIERO, M. GRAZIANI, J. KAS. *Catal. Today* **1999**, *50*, 285–298.

50. M. DATURI, N. BION, J. SAUSSEY, J.-C. LAVALLEY, C. HEDOUIN, T. SEGUELONG, G. BLANCHARD. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 252–255.

51. J. KAŠPAR, P. FORNASIERO, N. HICKEY. *Catal. Today* **2003**, *77*, 419–449.

52. R. RAZZAQ, C. LI, N. AMIN, S. ZHANG, K. SUZUKI. *Energy & Fuels* **2013**, *27*, 6955–6961.

53. Q. PAN, J. PENG, T. SUN, D. GAO, S. WANG, S. WANG. *Fuel Process. Technol.* **2014**, *123*, 166–171.

lits fixes, les lits fluidisés et les lits structurés. Seuls les deux premiers sont actuellement utilisés à grande échelle au stade commercial ou de démonstrateur.

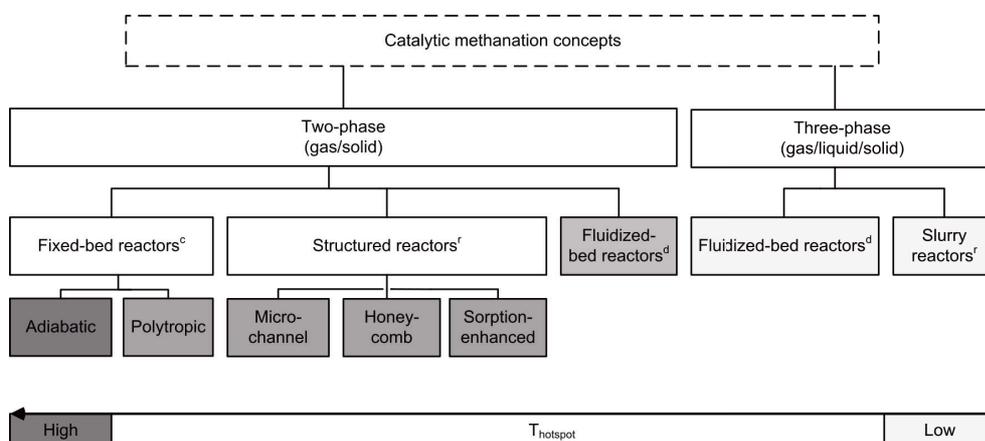


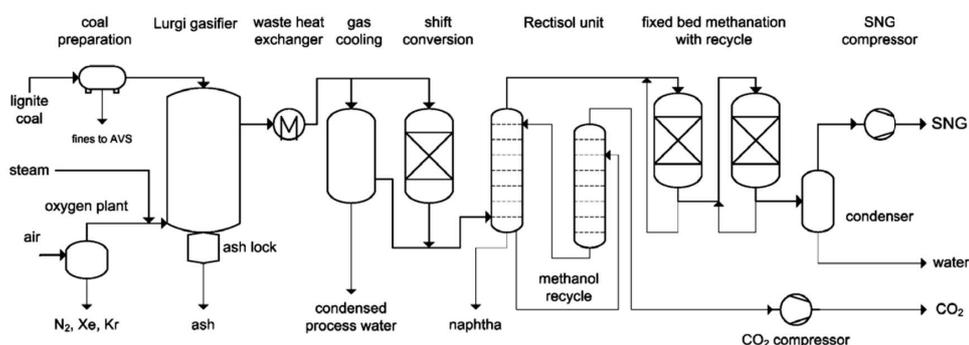
Figure 1.12 Aperçu des différents types de procédés de méthanation décrits dans la littérature ; Stade de développement : c - commercial, d - démonstrateur/pilote, r - recherche<sup>20</sup>

La capacité d'évacuation de la chaleur au sein d'un lit fixe est mauvaise pour des réactions fortement exothermiques. Afin de pouvoir contrôler la température du lit et éviter ainsi un emballement thermique, l'utilisation de ce type de réacteurs nécessite souvent de travailler avec un mélange réactionnel dilué et de limiter la conversion. La plupart des procédés utilisent donc des réacteurs adiabatiques en cascade avec un refroidissement intermédiaire ou des réacteurs avec un système de refroidissement interne. Un second inconvénient majeur de ce type de réacteurs est la perte de charge non négligeable au sein de ce type de lits.

L'un des premiers procédés utilisant des réacteurs à lit fixe est le procédé Lurgi (figure 1.13), actuellement exploité par Air Liquide, développé dans les années 1970 notamment pour la gazéification de la biomasse. L'unité de méthanation du procédé est composée de deux réacteurs adiabatiques avec un recyclage de gaz et un système de refroidissement intermédiaire. D'autres procédés décrits dans la littérature, tels que TREMP (Topsøe Recycle Energy-efficient Methanation) d'Haldor Topsøe ou encore HICOM de British Gas and Conoco (technologie reprise par Johnson Matthey), utilisent des procédés similaires, avec trois à quatre réacteurs adiabatiques au lieu de deux<sup>54</sup>.

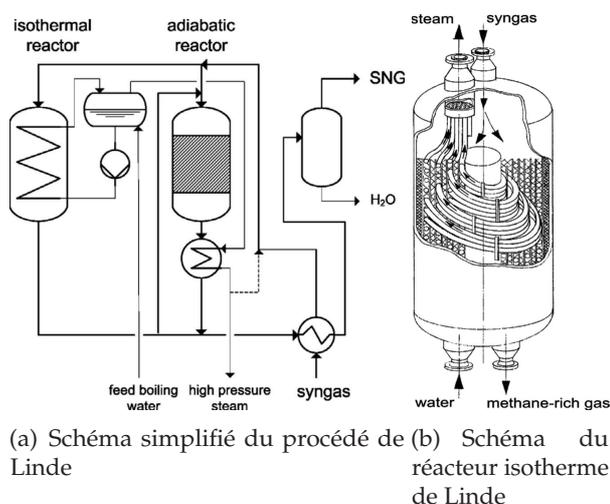
Le procédé développé par l'Imperial Chemical Industries (ICI), dont le concept a été repris pour le procédé Vesta de Clariant and Foster Wheeler, utilise également des réacteurs adiabatiques, mais en plus grand nombre,

54. *Le Stockage d'énergie. Conversion d'énergie en gaz combustible*. (Éd. : C. BOUALLOU), Presses des Mines, collection technologie, Paris, 2015, p. 267.

Figure 1.13 Procédé Lurgi<sup>22</sup>

quatre à sept suivant le procédé, afin de ne pas avoir à recycler le gaz, et avec un système de refroidissement par la vapeur entre chaque réacteur.

La compagnie Linde a, quant à elle, développé un procédé de méthanation intégrant un réacteur à lit fixe avec un échangeur de chaleur interne, permettant ainsi une meilleure évacuation de la chaleur générée au cours de la réaction, suivi par un réacteur adiabatique (figure 1.14)<sup>55</sup>.



(a) Schéma simplifié du procédé de Linde (b) Schéma du réacteur isotherme de Linde

Figure 1.14 Procédé Linde<sup>55</sup>

Le lit fluidisé, quant à lui, permet d'avoir une température homogène au sein du lit en raison de la grande surface d'échange entre le solide et le fluide, contrairement au lit fixe qui présente un gradient de température. Ce type de réacteur nécessite cependant un apport régulier de catalyseur car ce dernier se désagrège à cause du frottement permanent des particules entre elles (attrition physique). Les particules les plus fines, entraînées par le fluide, peuvent alors

55. L. R. LINDE. *Berichte aus Tech. und Wiss.* 1977, 41, 3–11.

quitter le lit et polluer l'aval du procédé. De plus, le contrôle de la vitesse du gaz est primordial pour les procédés utilisant ce type de lit afin d'assurer un contact solide/fluide favorable et avoir un échange de chaleur efficace.

Parmi les procédés décrits dans la littérature utilisant des lit fluidisé, on peut citer le procédé Synthane du Bureau des Mines (US department of the Interior), le procédé Bi-Gas développé dans les années 1960 par Bituminous Coal Research Inc. et testé à l'échelle du laboratoire<sup>22</sup> (figure 1.15) ou encore le procédé COMFLUX développé par Thyssengas GmbH à la fin des années 1970 à l'échelle d'une unité pilote commerciale. Ces différents procédés sont similaires et sont constitués d'un lit fluidisé avec un échangeur de chaleur interne.

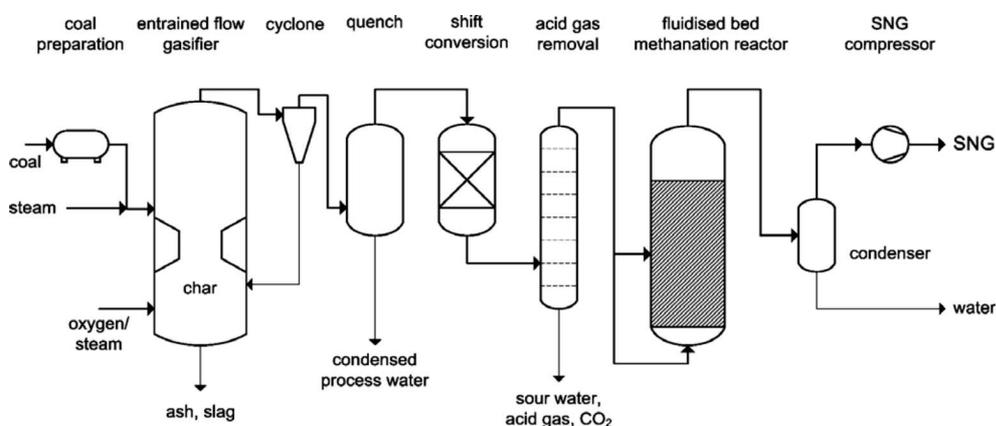


Figure 1.15 Schéma simplifié du procédé de Bi-gas<sup>22</sup>

Parmi les différents procédés développés et présentés ci-dessus, les procédés de méthanation de  $\text{CO}_2$  proposés commercialement, décrits dans le tableau 1.1, ou au stade de pilotes développés dans le cadre du Power-to-Gas, décrits dans le tableau 1.2, sont majoritairement composés de lits fixes adiabatiques ou réfrigérés.

Plus récemment, des procédés utilisant des lits structurés ont été décrits dans la littérature. Cependant, ils sont encore au stade de développement dans le cas de la méthanation de  $\text{CO}_2$ . Un démonstrateur utilisant un lit structuré en nid d'abeille (honeycomb) dans le cadre du projet DemoSNG pour la méthanation de  $\text{CO}$  a néanmoins été développé par le KIT (Karlsruhe Institute of Technology). Parmi les lits structurés, on peut trouver les lits de type *Static Mixer*, les lits composés de monolithes (honeycomb, mousses cellulaires, etc...) ou de réseaux fibreux, des microréacteurs ou des réacteurs à plaques.

Tableau 1.1 Aperçu de procédés commerciaux actuellement disponibles pour la méthanation de CO<sub>2</sub> et de CO applicable au CO<sub>2</sub><sup>20</sup>

Fournisseur	Principe	Nom du procédé
Air Liquide (Lurgi)	2 réacteurs adiabatiques à lit fixe avec recyclage de gaz et refroidissement intermédiaire	Lurgi - méthanation
Haldor Topsøe	3–4 réacteurs adiabatiques à lit fixe avec recyclage de gaz et refroidissement intermédiaire	TREMP
Clariant et Foster Wheeler	3 réacteurs à lit fixe avec addition de vapeur et sans recyclage de gaz	Vesta
Johnson Matthey	3 réacteurs adiabatiques à lit fixe avec recyclage de gaz et refroidissement intermédiaire	HICOM
Linde	1 réacteur isotherme à lit fixe avec un échangeur interne de chaleur	Réacteur isotherme Linde
Outotec	Réacteur à lit fixe à étages avec refroidissement intermédiaire	Outotec méthanation
Etogas	Réacteur à lit fixe ou a plaques avec refroidissement à la vapeur	Etogas méthanation
MAN	1 réacteur isotherme à lit fixe avec système refroidissement à base de sel liquide	MAN méthanation

Tableau 1.2 Projets actuels de méthanation de CO<sub>2</sub> au stade pilote ou commercial<sup>20</sup>

Nom du projet	Localisation	Capacité (kW)	Nom du procédé	Etat
Hashimoto CO <sub>2</sub> recycling plant (IMR)	Sendai (Japon)	n.s.	IMR	Installation pilote 1996 (non opérationnel)
PtG Installation ALPHA Bad Hersfeld (ZSW, IWES)	Bad Hersfeld (Allemagne)	25	Etogas/ZSW	Installation pilote 2012
PtG Installation ALPHA Morbach (Juwi AG, ZSW, Etogas, Etogas)	Morbach (Allemagne)	25 kW	Etogas/ZSW	Installation pilote 2011
PtG Installation ALPHA Stuttgart (ZSW, Etogas)	Stuttgart (Allemagne)	25	Etogas/ZSW	Installation pilote 2009
PtG Installation test Stuttgart (ZSW, IWES, Etogas)	Stuttgart (Allemagne)	250	Etogas/ZSW	Installation pilote 2012
PtG Installation test Rapperswil (Erdgas Obersee AG, Etogas, HSR)	Rapperswil (Suisse)	25	Etogas/ZSW	Installation pilote 2014
E-Gas/PtG Installation BETA (ZSW, Audi, Etogas, EWE, IWES)	Werlte (Allemagne)	6300	MAN	Installation commerciale 2013
Jupiter 1000	Fos sur Mer (France)	1000	n.s.	Installation pilote (construction prévue 2017)

n.s. : non spécifié ; PtG : Power-to-Gas

L'avantage des lits structurés est qu'ils permettent une meilleure évacuation de la chaleur, présentent une surface exposée plus importante ( $\text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ) et génèrent une faible perte de charge par rapport aux réacteurs à lits fixes en raison de leur morphologie<sup>56,57</sup>.

Les microréacteurs, qui font partie de cette famille, présentent des avantages supplémentaires tels qu'un rapport surface sur volume très élevé ( $5000\text{--}10\,000 \text{m}^2 \text{m}^{-3}$ ), des transferts de masse et de chaleur intensifiés et un meilleur contrôle des conditions réactionnelles<sup>58–61</sup>. Les microréacteurs présentent néanmoins certains inconvénients : le dépôt du catalyseur et son remplacement lorsqu'il est désactivé est plus complexe, le coût de fabrication de ce type de réacteurs, notamment ceux faits par lithographie, est bien plus important que celui des lits fixes ou fluidisés<sup>20,62</sup>. Une alternative aux microréacteurs « conventionnels » existe néanmoins : les milli-réacteurs structurés (MRS) dont le développement est récent.

### 1.3 Les milli-réacteurs structurés

#### 1.3.1 Principe

Les milli-réacteurs structurés sont composés d'une structure hôte métallique de dimension millimétrique, remplie avec une mousse cellulaire de dimensions micrométriques, recouverte ou non d'une structure nanométrique (nanofibres, nanotubes). Ce type de réacteur permet d'obtenir des propriétés en matière d'intensification proche des microréacteurs, sans les inconvénients de ces derniers. En effet, la structure du réacteur étant macroscopique, sa fabrication sera moins coûteuse puisque des techniques d'usinage « classiques » pourront être utilisées. Le principal avantage de ce type de réacteur structuré réside dans sa conception de type Lego<sup>®</sup> qui va permettre de réaliser un dépôt *ex situ* de la phase active, permettant ainsi un meilleur contrôle de son dépôt, ainsi que de remplacer plus facilement le catalyseur lorsqu'il est désactivé<sup>63</sup>.

---

56. D. EDOUARD, S. IVANOVA, M. LACROIX, E. VANHAECKE, C. PHAM, C. PHAM-HUU. *Catal. Today* **2009**, *141*, 403–408.

57. J. RICHARDSON, Y. PENG, D. REMUE. *Appl. Catal. A Gen.* **2000**, *204*, 19–32.

58. L. GIANI, G. GROPPI, E. TRONCONI. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4993–5002.

59. J. RICHARDSON, D. REMUE, J.-K. HUNG. *Appl. Catal. A Gen.* **2003**, *250*, 319–329.

60. G. HETSRONI, M. GUREVICH, R. ROZENBLIT. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2005**, *48*, 3793–3803.

61. G. KOLB. *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* **2013**, *65*, 1–44.

62. Y. LIU, « Réacteurs microstructurés pour les applications catalytiques », thèse de doct., Université de Strasbourg, **2011**, p. 220.

63. C. PHAM-HUU, N. KELLER, M. J. LEDOUX, I. JANOWSKA, D. EDOUARD, V. KELLER-SPITZER, T. ROMERO, L. YU, « Reacteur chimique avec superstructure nanometrique », PCT/FR2008/001643, **2009**.

### 1.3.2 Mousses cellulaires de carbure de silicium (SiC)

Parmi les différents matériaux sous forme de mousses cellulaires, on distingue deux familles : les mousses métalliques et les mousses céramiques. Les mousses métalliques présentent de meilleures conductivités thermiques que les céramiques. Les céramiques, quant à elles, ont généralement des surfaces spécifiques bien plus importantes (quelques  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$  à quelques dizaines de  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) que les mousses métalliques (proche de 0), ce qui permet un dépôt de catalyseur plus important avec une meilleure tenue.

Les mousses céramiques les plus utilisées dans la littérature en raison de leur inertie chimique sont l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) et le SiC- $\beta$ . Au sein de la famille des céramiques, le SiC- $\beta$  est un matériau qui présente une excellente conductivité thermique, de l'ordre de  $120 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (matériau dense, polycristallin, température ambiante)<sup>64</sup>. Celle-ci est même supérieure à certaines mousses métalliques en FeCrAlY par exemple, dont la conductivité thermique est de l'ordre de  $16 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (matériau dense, polycristallin, température ambiante)<sup>65</sup>.

Les mousses de SiC- $\beta$  qui seront utilisées dans ces travaux, fournies par la société SiCat, sont synthétisées d'après le procédé de synthèse à mémoire de forme développé par Ledoux *et al*<sup>66</sup>. Le principe de la synthèse est schématisé en figure 1.16<sup>67</sup>. Une mousse de polyuréthane, jouant le rôle de squelette et de source de carbone, est recouverte avec un mélange de résine phénolique et de silicium micronisé. Cette préparation est dans un premier temps séchée à l'étuve, puis la synthèse de SiC- $\beta$  est réalisée par un traitement thermique sous flux de gaz inerte.

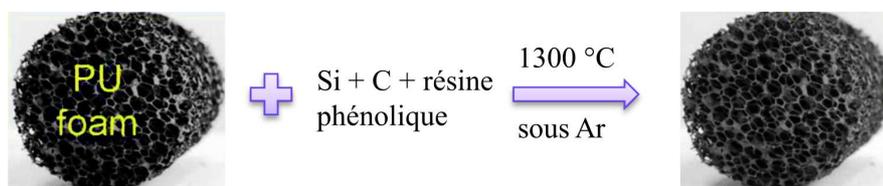


Figure 1.16 Représentation schématique de la procédure de synthèse des mousses de SiC<sup>67</sup>

La mousse de SiC ainsi synthétisée conserve la morphologie initiale de la mousse de polyuréthane. Sa morphologie peut être modélisée par un

64. R. MORELL, Kaye&Laby. Tables of Physical and Chemical Constants. (2.3.7. Thermal conductivities), 1995.

65. E. BIANCHI, T. HEIDIG, C. G. VISCONTI, G. GROPPI, H. FREUND, E. TRONCONI. *Catal. Today* 2013, 216, 121–134.

66. J.-M. LEDOUX, J.-L. GUILLE, S. HANTZER, D. DUBOTS, « Process for the production of silicon carbide with a large specific surface area and use for high-temperature catalytic reactions », US4914070 A, 1990.

67. M. LACROIX, « Optimisation et caractérisation d'un nouveau support catalytique à base de mousses alvéolaires de  $\beta$ -SiC\_ application à la synthèse de Fischer-Tropsch. », thèse de doct., Université Louis Pasteur, 2008, p. 267.

empilement de dodécaèdres réguliers, c'est-à-dire un polyèdre composé de douze faces pentagonales (figure 1.17)<sup>68</sup>. Les dimensions caractéristiques des mousses sont donc définies par les dimensions caractéristiques de ce dodécaèdre qui correspond à une cellule de diamètre  $\phi$ . Les fenêtres de dimension  $a$  correspondent aux faces ouvertes et les ponts de diamètre  $d_s$  aux arêtes creuses de section triangulaire.

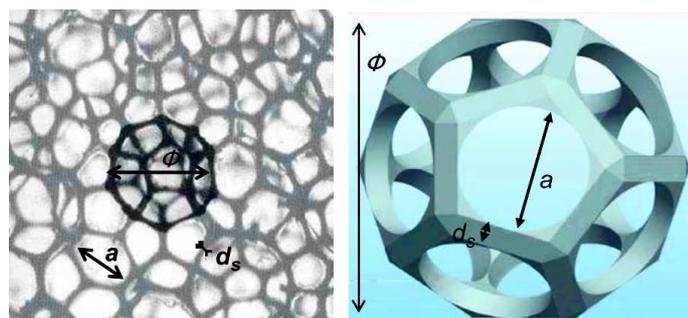


Figure 1.17 Dimensions caractéristiques des mousses étudiées<sup>68</sup>

### 1.3.3 Réacteur utilisé pour l'étude

Le réacteur utilisé pour l'étude à l'échelle du micropilote est basé sur un milli-réacteur structuré développé au sein de notre institut (figure 1.18) pour l'intensification de procédés catalytiques tels que la déshydratation de méthanol pour la production de diméthyléther<sup>69,70</sup>, la déshydrogénation oxydante de l'éthane, l'ammonoxidation du propane<sup>71</sup> et la synthèse Fischer-Tropsch<sup>72</sup>.

Ce dernier a été modifié et optimisé pour l'intensification de la réaction de méthanation et les besoins des travaux de thèse. La nouvelle structure hôte métallique (figure 1.19) est composée de deux parties : une partie basse permettant d'accueillir la mousse cellulaire et une partie haute fermant le réacteur. Il n'y a plus qu'une seule plaque de mousse et non un empilement de plaques. Les dimensions de la chambre réactionnelle sont de : 18 mm x 5 mm x 24 mm (2,16 cm<sup>3</sup>).

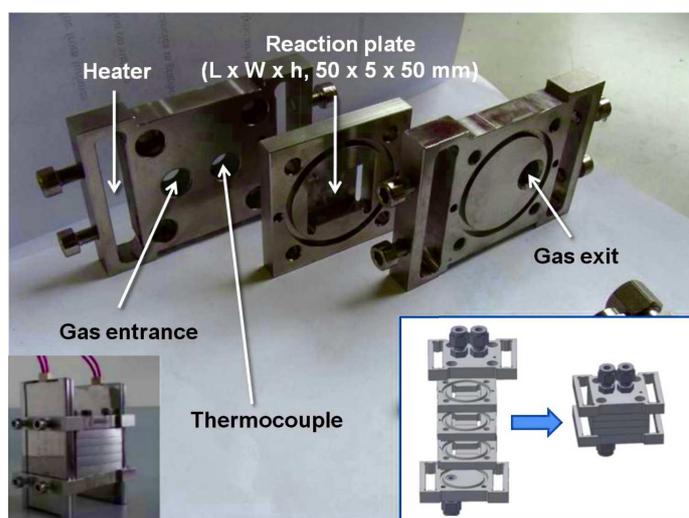
68. T. T. HUU, M. LACROIX, C. PHAM HUU, D. SCHWEICH, D. EDOUARD. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64*, 5131–5142.

69. S. IVANOVA, E. VANHAECKE, S. LIBS, B. LOUIS, C. PHAM-HUU, M. LEDOUX, « Deshydratation du méthanol en diméthyl éther employant des catalyseurs à base d'une zeolithe supportee sur du carbure de silicium », PCT/FR2007/002017, **2008**.

70. Y. LIU, S. PODILA, D. L. NGUYEN, D. EDOUARD, P. NGUYEN, C. PHAM, M. J. LEDOUX, C. PHAM-HUU. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *409-410*, 113–121.

71. T. NGUYEN, L. BUREL, D. NGUYEN, C. PHAM-HUU, J. MILLET. *Appl. Catal. A Gen.* **2012**, *433-434*, 41–48.

72. M. LACROIX et al. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, *397*, 62–72.

Figure 1.18 Réacteur à plaques développé au sein de l'institut lors de précédents travaux<sup>62</sup>Tableau 1.3 Hublots disponibles commercialement dans la gamme IR : 7-13  $\mu\text{m}$ <sup>73,74</sup>

Composition	Domaine spectral ( $\mu\text{m}$ ) <sup>a</sup>	Compatibilité avec les conditions de test
BaF <sub>2</sub>	0,20-10	Non (Solubilité 0.2g/100g H <sub>20</sub> )
KBr	0,25-20	Non (Solubilité 53,5g/100g H <sub>20</sub> )
CaF <sub>2</sub>	0,15-9	Non (Domaine spectral trop restreint)
NaCl	0,3-15	Non (Solubilité 35,7g/100g H <sub>20</sub> )
ZnSe	0,6-20	Oui (Faible solubilité 0.001g/100g H <sub>20</sub> )
Germanium	2-17	Non (Transmission proche de 0 à 200°C)
KCl	0,3-18	Non (Solubilité 34,7g/100g H <sub>20</sub> )

<sup>a</sup> : domaine spectrale requis pour la caméra IR 7-13 $\mu\text{m}$

Une seconde partie haute munie d'un hublot commercial a également été usinée afin de pouvoir observer la surface de la mousse avec une caméra infrarouge pendant la réaction. Ceci permettra de réaliser des mesures de température ciblées à la surface du matériau catalytique (figure 1.19) en vue d'une étude thermique. Parmi les différents matériaux pouvant servir de hublot (tableau 1.3<sup>73,74</sup>), seul le ZnSe est à la fois compatible avec le milieu réactionnel et le domaine spectral restreint de la caméra IR. L'utilisation de ce type de fenêtre va limiter les conditions expérimentales à des températures inférieures à 250°C, car au-delà de cette température le ZnSe déposé par CVD se dégraderait.

Les entrées et sorties de gaz se font par la partie basse afin de permettre l'observation du lit catalytique pour l'étude thermique. Le système de chauffage, composé précédemment de plaques chauffantes en contact avec

73. Product Catalogue - Rainbow optics, 2012.

74. Crystran - Optical Windows (Website), <http://www.crystran.co.uk/windows>.

deux faces du réacteur a été remplacé par un bain thermostaté à circulation qui permet à la fois un chauffage plus homogène et une évacuation de la chaleur générée plus efficace par rapport au système utilisé initialement.

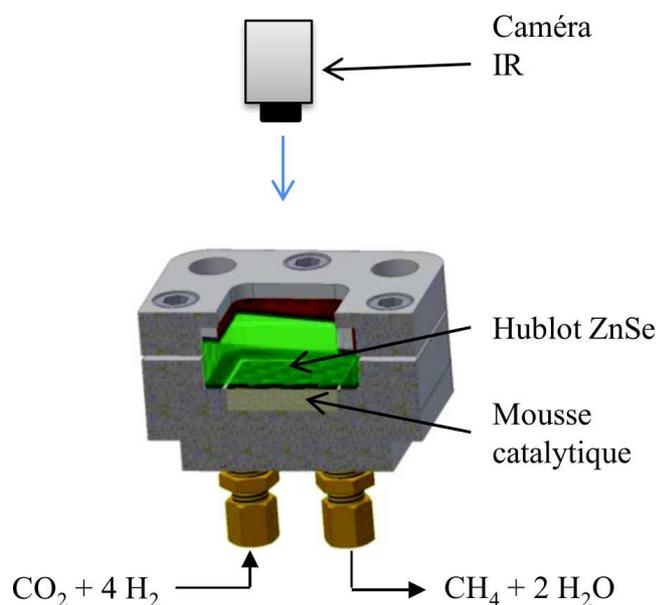


Figure 1.19 Dessin du milli-réacteur structuré utilisé lors de ces travaux de thèse

### 1.4 Objectifs de la thèse

L'objectif de cette thèse est de développer et d'optimiser un réacteur structuré à base de mousses cellulaires en vue d'intensifier la réaction fortement exothermique de méthanation de  $\text{CO}_2$ . Afin d'atteindre cet objectif, les travaux ont été scindés en trois axes principaux.

Le premier axe est centré autour de la catalyse. La limite de température imposée par le hublot nécessitera le développement de catalyseurs suffisamment actifs à  $250^\circ\text{C}$ . Des tests catalytiques en lit fixe seront dans un premier temps réalisés sur des catalyseurs sous forme de poudre afin de déterminer la phase active et le support de catalyseur à déposer sur les mousses cellulaires afin d'atteindre une activité catalytique suffisante. Des méthodes d'enduction seront ensuite développées et optimisées afin de déposer le catalyseur choisi sur les mousses cellulaires et ensuite procéder à des tests catalytiques en lit fixe sur des cylindres de mousses. Ces tests vont permettre de sélectionner les catalyseurs sous forme de mousses destinés au réacteur structuré.

Le second axe est, quant à lui, centré sur le milli-réacteur, c'est-à-dire la caractérisation, l'optimisation et les tests catalytiques effectués dans ce

réacteur.

Dans un premier temps, une étude hydrodynamique du réacteur sera menée. D'abord avec un réacteur rempli avec une mousse nue, afin de vérifier l'absence de courts-circuits ou de volumes morts. Ensuite avec une mousse recouverte par un washcoat, afin de déterminer si la présence d'une couche de catalyseur peut influencer sur l'hydrodynamique du réacteur en induisant des courts-circuits, des volumes morts ou une modification des valeurs de dispersion axiale. Dans un second temps, des tests catalytiques, en milli-réacteur sans hublot, seront réalisés avec l'un des catalyseurs choisis en lit fixe dans le but de vérifier et d'affiner les conditions de test. Pour finir, une étude thermique du réacteur à l'aide d'une caméra infrarouge sera menée avec pour objectif : la détection de gradients de température ou de points chauds. Différents supports, céramique et métallique, seront étudiés afin de montrer l'influence de leur conductivité thermique sur leur capacité à évacuer la chaleur générée par la réaction et caractériser puis modéliser les transferts de chaleur au sein du réacteur. Des tests catalytiques seront réalisés à plus grande échelle, en collaboration avec le CEA-Liten (Grenoble), pour compléter l'étude et observer l'efficacité de ce type de lits pour la réaction de méthanation de  $\text{CO}_2$  à plus grande échelle.

Le dernier axe est centré sur la cinétique de la réaction de méthanation de  $\text{CO}_2$ . Une étude cinétique sera donc menée sur le catalyseur de méthanation choisi. Elle sera réalisée en lit fixe sous forme de poudre, la cinétique intrinsèque n'étant pas influencée par la morphologie à l'échelle macroscopique du catalyseur.



# Catalyseurs

L'utilisation du milli-réacteur muni d'un hublot en ZnSe pour l'étude thermique (figure 1.19 p.22), réalisée par thermographie infrarouge, limite la température de travail à 220-250 °C, le hublot en ZnSe étant instable au-delà de cette température. Afin d'avoir suffisamment d'activité catalytique et d'atteindre une conversion de l'ordre de 15 à 20 % à 250 °C pour générer suffisamment de chaleur au cours de la réaction, l'utilisation d'un catalyseur suffisamment actif à cette température est indispensable. Ce chapitre, divisé en trois parties, décrira donc la mise au point de ce catalyseur.

La première partie présentera les différentes techniques de caractérisations et procédures utilisées lors des tests catalytiques.

La seconde partie décrira les préparations, les caractérisations et les tests catalytiques réalisés sur des catalyseurs sous forme de poudre afin de sélectionner le meilleur catalyseur (couple phase active/support catalytique) à déposer sur le support mousse (figure 2.1). Dans ce chapitre, le support de catalyseur est une mousse cellulaire en Carbone de Silicium ( $\text{SiC-}\beta$ ), choisie pour sa bonne conductivité thermique au sein de la famille des céramiques.

Dans un premier temps, trois phases actives seront étudiées afin de choisir celle qui permettra d'atteindre les valeurs de conversions visées à 250 °C :

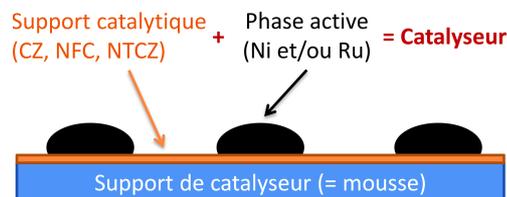


Figure 2.1 Représentation schématique d'un catalyseur (support catalytique et de la phase active) déposé sur le support de catalyseur

- le nickel, qui est peu coûteux et présente de bonnes sélectivités en méthane ;
- le ruthénium, bien que plus coûteux, qui présente également de bonnes sélectivités en méthane et est réductible à plus faible température (150 °C)<sup>1,2</sup> ;
- du nickel dopé au ruthénium, permettant de faciliter la dissociation de l'hydrogène sur la phase active et d'augmenter la réductibilité du catalyseur.

Dans un second temps, la phase active retenue sera imprégnée sur du SiC- $\beta$  et sur une cérine-zircone stœchiométrique (CZ) afin d'estimer l'activité catalytique sans et avec un support catalytique. Ce type de support catalytique, déjà étudié lors de précédents travaux au sein de notre équipe a montré d'excellents résultats, que ce soit en matière d'activité ou de sélectivité, pour la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub> avec des résultats souvent meilleurs que ceux présentés dans la littérature<sup>3</sup>. Les supports à base de cérine possèdent une forte mobilité d'oxygène, leur conférant ainsi des propriétés redox intéressantes. De plus, la présence de zircone permettra de limiter le phénomène de frittage au niveau du support, d'augmenter la mobilité d'oxygène dans la structure CZ et donc le processus de formation de lacunes d'oxygène, rendant le matériau plus réductible. L'utilisation de CZ devrait donc permettre de limiter la formation de carbone, l'une des causes de désactivation des catalyseurs de méthanation.

Pour finir, la dernière partie présentera dans un premier temps les méthodes développées pour le dépôt de catalyseurs sur des mousses de SiC- $\beta$ . Les mousses utilisées ont des surfaces spécifiques faibles, de l'ordre de 20-25 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Afin d'améliorer l'ancrage du catalyseur, différents traitements seront réalisés : traitement thermique ou croissance de nanofibres de carbone (NFC). Une procédure d'enduction de la CZ (washcoat) sur ces mousses avec et sans nanofibres sera détaillée, ainsi que les procédures d'imprégnation de la phase active choisie, adaptées aux différentes combinaisons de supports (SiC « nu », CZ enduit sur SiC, NFC ancrées sur SiC, NFC enduits de CZ et ancrées sur SiC, nanotubes de CZ sur SiC). Enfin, des tests catalytiques en lit fixe seront réalisés sur ces différentes combinaisons de supports imprégnés avec la phase active. Ces tests vont permettre de sélectionner le ou les catalyseurs sous forme de mousse destinés au réacteur structuré et de définir les conditions de test optimales pour atteindre l'objectif fixé.

---

1. S. SHARMA, Z. HU, P. ZHANG, E. W. MCFARLAND, H. METIU. *J. Catal.* **2011**, 278, 297-309.

2. S. TADA, O. J. OCHIENG, R. KIKUCHI, T. HANEDA, H. KAMEYAMA. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39, 1-11.

3. F. OCAMPO, « Développement de catalyseurs pour la réaction de méthanation du dioxyde de carbone », thèse de doct., Strasbourg, **2011**.

## 2.1 Caractérisation et tests catalytiques : procédure expérimentale

### 2.1.1 Techniques de caractérisations utilisées

#### Brunauer-Emmet-Teller (BET)

La technique de Brunauer-Emmet-Teller permet de déterminer la surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ), le volume et diamètre des pores par des mesures d'adsorption-désorption d'azote à  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  à l'aide d'un Micromeritics ASAP 2420, sur l'échantillon dégazé préalablement sous vide à  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### La diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet de déterminer les différentes phases cristallines, les paramètres de maille et la taille des cristallites, des catalyseurs et leurs supports respectifs. Un Bruker D8 Advance, équipé d'une source au cuivre et d'un détecteur LynxEye muni d'un filtre de nickel, ne laissant passer que les rayonnements  $K\alpha$  du cuivre, a été utilisé. L'analyse est effectuée sur une gamme de  $2\theta$  allant de  $10^{\circ}$  à  $100^{\circ}$ , avec un pas de  $0,0120^{\circ}$  et un temps de mesure de 5 s par pas.

La taille des cristallites a été déterminée à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer<sup>4</sup> :

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2.1)$$

avec  $k$  la constante de Scherrer ( $k=0,9$ ),  $\lambda$  la radiation  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda=0,15418\text{ nm}$ ),  $\beta$  l'élargissement à mi-hauteur des raies de diffraction (en radian) et  $\theta$  l'angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).

#### La réduction à température programmée (TPR- $\text{H}_2$ )

L'analyse par TPR- $\text{H}_2$  permet l'étude de la réductibilité des différentes espèces oxydées présentes dans le matériau. L'appareil utilisé est un Micromeritics AutoChem II. Une masse d'environ 100 mg de catalyseur est chauffée de la température ambiante à  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  (rampe de température :  $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ ) et est maintenue à  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 1h30 sous un mélange 10 %  $\text{H}_2/\text{Ar}$  ( $50\text{ mL min}^{-1}$ ). Le profil de consommation d'hydrogène en fonction de la température ainsi obtenu permet de déterminer la température de réduction de ces espèces, un paramètre important pour déterminer les conditions de pré-réduction du catalyseur lors des tests catalytiques. Le taux de réduction du support (support catalytique et/ou support de catalyseur) est calculé selon l'équation (2.2), suivant l'hypothèse que la phase active ( $\text{NiO}$  et/ou  $\text{RuO}_2$ ) est

---

4. H. P. KLUG, L. E. ALEXANDER, *X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*, John Wiley et Sons, 2nd, 1974, p. 992.

intégralement réduite et l'hydrogène consommé restant est consommé pour la réduction du support (catalytique et/ou de catalyseur).

$$\%_{red} = \frac{H_{2consommé\ expérimental} - H_{2consommé\ théorique\ phaseactive}}{H_{2consommé\ théorique\ support}} \times 100 \quad (2.2)$$

### La désorption à température programmée d'hydrogène (TPD-H<sub>2</sub>)

L'analyse par TPD-H<sub>2</sub>, effectuée à l'aide d'un Micromeritics AutoChem II, permet de déterminer la surface et la dispersion du nickel métallique (Ni<sup>0</sup>). Le catalyseur (300 mg) est pré-réduit à 400 °C pendant 1h (rampe de température : 2 °C min<sup>-1</sup>), sous un flux 10%H<sub>2</sub>/Ar (50 mL min<sup>-1</sup>), puis est laissé 1h30 à cette température sous argon (50 mL min<sup>-1</sup>) pour désorber l'hydrogène ayant été physisorbé. La température est ramenée à 50 °C et des pulses de 10%H<sub>2</sub>/Ar sont envoyés sur le catalyseur à l'aide d'une boucle de 0,5 mL, l'argon étant le gaz vecteur (50 mL min<sup>-1</sup>). Le système est purgé pendant 30 minutes sous argon (50 mL min<sup>-1</sup>) avant de procéder à la désorption à température programmée qui est conduite jusqu'à 900 °C (rampe de température : 15 °C min<sup>-1</sup>). Cette analyse permet d'accéder à la quantité d'hydrogène chimisorbé sur le nickel et/ou ruthénium métallique de surface ainsi qu'à sa surface métallique calculée d'après l'équation (2.3).

$$S_{Ni^0} = \nu n_{H_2} N_A a_m \quad (2.3)$$

avec  $n_{H_2}$  le nombre de moles d'hydrogène chimisorbé sur le nickel de surface,  $N_A$  le nombre d'Avogadro (mol<sup>-1</sup>),  $a_m$  l'aire occupée par un atome de surface, calculée en utilisant les plans cristallins (111), (100) et (110) d'une structure cubique à face centrée dans les proportions 1 : 1 : 1 (6,51 Å<sup>2</sup> pour Ni, 6,35 Å<sup>2</sup> pour Ru, une moyenne pondérée par la composition pour Ni dopé avec Ru)<sup>5</sup> et  $\nu$  la stœchiométrie de chimisorption. La stœchiométrie H<sub>adsorbé</sub>/Ni et H<sub>adsorbé</sub>/Ru étant de 1 : 1<sup>5</sup>,  $\nu$  vaut donc 2 pour les deux phases actives étudiées.

### Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une analyse ATG, réalisée sous air de la température ambiante à 1000 °C avec une rampe de 10 °C min<sup>-1</sup> permet d'accéder au pourcentage massique de NFC synthétisées sur les mousses de SiC-β.

### Test d'ancrage

Un test d'ancrage réalisé sur les mousses enduites permet d'évaluer l'accroche du dépôt sur le support mousse. Les mousses sont plongées dans

---

5. *Handbook of Heterogeneous Catalysis, t. 1*, (éds. : G. ERTL, H. KNÖZINGER, F. SCHÜTH, J. WEITKAMP), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2nd, 2008, p. 3865.

## 2.1. Caractérisation et tests catalytiques : procédure expérimentale

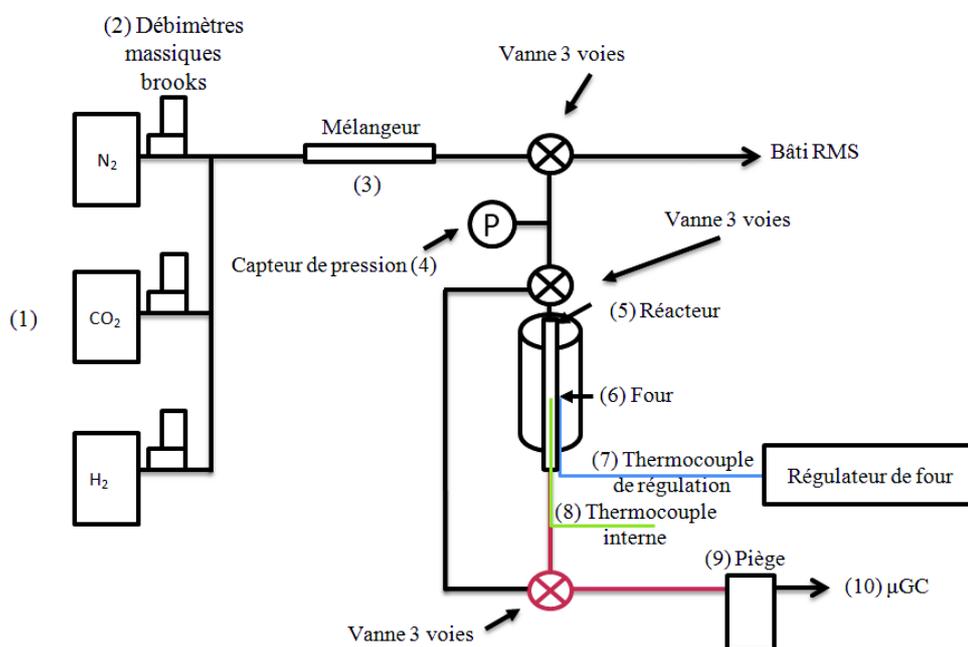


Figure 2.2 Schéma du bâti catalytique en lit fixe

une solution eau/éthanol (1 :1), dans un bain à ultra-sons pendant 15 min à 45 KHz et la perte de masse est déterminée par pesée.

### La microscopie électronique à balayage (MEB)

Des clichés MEB, ont été réalisés avec un microscope JEOL FEG 6700F travaillant avec une tension d'accélération comprise entre 3 et 9 kV. Les dimensions caractéristiques (diamètre des pores  $a$ , diamètre des cellules  $\Phi$  et taille des ponts  $ds$ ) des mousses de SiC- $\beta$  peuvent être mesurées à partir d'une série de clichés. Cette technique permet également d'estimer l'homogénéité des washcoats (CZ et NFC) sur les mousses et de mesurer la taille des NFC.

### 2.1.2 Déroulement des tests catalytiques en lit fixe

#### 2.1.2.1 Montage réactionnel

Le montage réactionnel utilisé pour les tests catalytiques en lit fixe est présenté en figure 2.2. Il est composé des éléments suivants :

- bouteilles de gaz des différents réactifs (1) ;
- des débitmètres massiques Brooks, qui permettent de réguler le flux des différents gaz en entrée par le biais d'un contrôleur de débit Brooks 0254 (2) ;

- un mélangeur afin d'homogénéiser le mélange réactionnel en amont du réacteur (3) ;
- un capteur de pression placé en amont du lit catalytique (4)
- un réacteur tubulaire (5), placé dans un four (6) dont la température est régulée par un thermocouple externe (7) en contact avec la paroi du réacteur et un second thermocouple (8) placé dans le réacteur afin de surveiller la température du lit catalytique ;
- un piège réfrigéré afin de condenser l'eau formée au cours de la réaction (9) ;
- une ligne chauffante, entourant les conduites de gaz, entre la sortie du réacteur et le piège ;
- un micro-chromatographe (Agilent M200H, détecteur TCD) équipé de deux colonnes : tamis moléculaire de 5Å (séparation de H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et CO) et poraplot U (séparation de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) (10).

### 2.1.2.2 Procédure expérimentale

Les tests catalytiques ont été menés à différentes Vitesses Volumétriques Horaires (VVH en h<sup>-1</sup>) qui sont calculées suivant l'équation (2.4).

$$VVH = \frac{Q}{V} \quad (2.4)$$

avec  $Q$  le débit de réactifs en L h<sup>-1</sup>,  $V$  le volume apparent du lit en L. Dans le cas des poudres,  $V$  est calculé selon l'équation (2.5), avec  $\rho$  la masse volumique apparente du catalyseur en g L<sup>-1</sup> et  $m$  la masse de catalyseur en g. Dans le cas des mousses,  $V$  est directement calculé à partir des dimensions du cylindre de mousse introduit dans le réacteur tubulaire.

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (2.5)$$

Les catalyseurs frais étant sous forme d'oxyde (NiO) et la phase active étant le métal réduit (Ni<sup>0</sup>), le catalyseur doit dans un premier temps être réduit pour être activé. Le catalyseur est donc pré-activé sous un mélange H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (36 :10) avec un flux total de 46 mL min<sup>-1</sup>, à 400 °C (rampe de température : 2 °C min<sup>-1</sup>) pendant 6 h. Le test catalytique est effectué avec le mélange de réactifs : H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (36 :9 :10), sous un flux total allant de 55 mL min<sup>-1</sup> à 25 mL min<sup>-1</sup>, l'azote jouant le rôle d'étalon interne.

Les conversions (X) ont été calculées par deux méthodes différentes, par étalon interne et par bilan carbone, à partir des aires de pics (A) obtenues par chromatographie et selon les équations (2.6), (2.7) et les sélectivités (S) ont également été calculées à partir des aires de pics (A) selon l'équation (2.8).

$$\text{Par étalon interne : } X_{\text{CO}_2}(\%) = \left(1 - \frac{A_{\text{CO}_2} A_{\text{N}_2 \text{initial}}}{A_{\text{N}_2} A_{\text{CO}_2 \text{initial}}}\right) \times 100 \quad (2.6)$$

## 2.2. Catalyseurs sous forme de poudre

$$\text{Par bilan carbone : } X_{\text{CO}_2}(\%) = \left(1 - \frac{A_{\text{CO}_2}}{A_{\text{CO}_2} + A_{\text{CH}_4} + A_{\text{CO}} + 2A_{\text{C}_2\text{H}_6}}\right) \times 100 \quad (2.7)$$

$$\text{Sélectivités : } S_{\text{produit}}(\%) = \left(1 - \frac{A_{\text{CH}_4}}{A_{\text{produit}} + A_{\text{CH}_4} + A_{\text{CO}} + 2A_{\text{C}_2\text{H}_6}}\right) \times 100 \quad (2.8)$$

Lors des tests catalytiques, l'activité en fonction de la température est déterminée par une analyse en ligne de la phase gaz avec une série d'injections aux températures suivantes : 150, 200, 250, 300, 350 et 400 °C.

La phase liquide obtenue est analysée à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (Agilent 6890N) muni d'une colonne SolGelWax (séparation d'alcools, esters, aldéhydes, cétones, aromatiques, hydrocarbures). Pour tous les tests présentés dans cette thèse, aucune trace d'alcools, d'hydrocarbures liquides ou solubles dans l'eau, d'ester etc... n'a été détectée dans les différentes phases liquides obtenues. Ceci valide donc la définition des sélectivités selon l'équation (2.8).

## 2.2 Catalyseurs sous forme de poudre

L'objectif de cette partie est de sélectionner une phase active (Ni, Ru ou Ni+Ru) et d'estimer l'activité catalytique sans et avec support catalytique (CZ) pour la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub>.

Les différentes phases actives étudiées sont imprégnées sur une CZ. Les travaux réalisés par Ocampo<sup>6</sup> ont montré que pour les catalyseurs à base de CZ, l'activité était optimale à partir d'une charge de nickel de 10 % massique. Cette teneur sera donc retenue pour synthétiser le catalyseur à base de nickel (Ni/CZ<sub>p</sub>). Le ruthénium étant plus actif, une quantité moins importante, fixée à 3 % massique (3Ru/CZ<sub>p</sub>), est imprégnée. Des catalyseurs au nickel dopé au ruthénium, permettant de faciliter la dissociation de l'hydrogène sur la phase active et d'augmenter la réductibilité du catalyseur, ont également été étudiés (Ni+Ru/CZ<sub>p</sub>). Le catalyseur 3Ru-CZ<sub>p</sub>, quant à lui, est réalisé par le biais d'une synthèse pseudo sol-gel en « one pot » afin d'étudier l'influence de ce type de synthèse comparé à une imprégnation de la phase active sur une CZ également synthétisée par voie pseudo sol-gel. Pour finir, la phase active retenue est imprégnée sur du SiC (Ni+Ru/SiC<sub>p</sub>) afin d'évaluer l'activité catalytique sans support catalytique CZ.

### 2.2.1 Synthèse

#### 2.2.1.1 Compositions massiques théoriques et nomenclature des catalyseurs utilisés

Les compositions massiques théoriques et les nomenclatures des différents catalyseurs étudiés sous forme de poudre sont présentés dans le tableau 2.1.

6. F. OCAMPO, B. LOUIS, A. C. ROGER. *Appl. Catal. A Gen.* **2009**, 369, 90–96.

## 2. CATALYSEURS

Tableau 2.1 Compositions massiques théoriques des catalyseurs poudre étudiés

Catalyseur	%Ni	%Ru	%CZ	%SiC
 Ni + Ru/SiC <sub>p</sub>	10	0,1	/	89,9
 Ni/CZ <sub>p</sub>	10	/	90	/
 3Ru/CZ <sub>p</sub>	/	3	97	/
 3Ru-CZ <sub>p</sub>	/	3	97	/
 Ni + Ru/CZ <sub>p</sub>	10	0,1	89,9	/

indice « p » : le catalyseur est sous forme de poudre

« / » : la phase active est déposée par imprégnation

« - » : le catalyseur est synthétisé en « one-pot » par pseudo sol-gel.

### 2.2.1.2 Synthèse du support catalytique CZ par voie pseudo sol-gel

La synthèse du support  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$  (CZ) a été réalisée en utilisant la méthode dite « pseudo sol-gel », également connue comme celle des « propionates » ou des « résines » (figure 2.3)<sup>7-12</sup>. Les sels métallo-organiques sont dissous séparément dans l'acide propionique à chaud, afin d'obtenir une concentration de  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  et générer ainsi les propionates métalliques désirés. Les précurseurs utilisés ici sont l'acétate de cérium (III) et l'acétylacétonate de zirconium (IV) (et de l'acétylacétonate de ruthénium pour la synthèse de Ru-CZ<sub>p</sub>). Les deux solutions sont ensuite mélangées et chauffées 2 h sous reflux ( $141 \text{ }^\circ\text{C}$  :  $T_{\text{eb}}$  acide propionique à pression atmosphérique) dans un ballon équipé d'un réfrigérant à boules, générant ainsi des propionates mixtes. Une distillation sous vide progressif permet d'évaporer le solvant et d'obtenir par oligomérisation une résine mixte. La résine est ensuite solidifiée à l'aide d'azote liquide afin de faciliter sa récupération, puis elle est calcinée à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 6 h (rampe  $2 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ ).

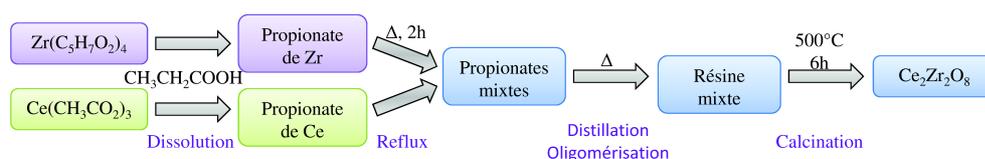


Figure 2.3 Schéma des étapes de la synthèse pseudo sol-gel

7. C. PETIT, A. KADDOURI, S. LIBS, A. KIENNEMANN, J. REHSRINGER, P. POIX. *J. Catal.* **1993**, *140*, 328–334.

8. A. ROGER, C. PETIT, A. KIENNEMANN. *J. Catal.* **1997**, *167*, 447–459.

9. G. SINQUIN, C. PETIT, J. HINDERMAN, A. KIENNEMANN. *Catal. Today* **2001**, *70*, 183–196.

10. J. C. VARGAS, S. LIBS, A. C. ROGER, A. KIENNEMANN. *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 417–425.

11. F. ROMERO-SARRIA, J. C. VARGAS, A. C. ROGER, A. KIENNEMANN. *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 149–153.

12. B. KOUBAISSY, A. PIETRASZEK, A. ROGER, A. KIENNEMANN. *Catal. Today* **2010**, *157*, 436–439.

### 2.2.1.3 Imprégnation de la phase active

Le dépôt de la phase active, le nickel, le ruthénium ou du nickel dopé au ruthénium, a été réalisé par le biais d'une imprégnation par capillarité. Les supports, l'oxyde mixte CZ synthétisé par voie pseudo sol-gel ou du SiC- $\beta$  provenant de mousses broyées, ont été tamisés et la fraction comprise entre 150-200  $\mu\text{m}$  a été conservée pour l'imprégnation de la phase active. Les sels précurseurs, le nitrate de nickel ou l'acétylacétonate de ruthénium, sont dissous dans un volume minimal d'éthanol, afin de s'approcher du volume poreux du support, et sont mélangés au support. Le mélange est homogénéisé par agitation manuelle, séché à l'étuve, puis calciné à 500 °C pendant 6 h sous air avec une rampe de température de 5 °C min<sup>-1</sup>.

### 2.2.2 Caractérisations

#### 2.2.2.1 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes obtenus (figure 2.4) pour les catalyseurs à base de CZ présentent tous les raies caractéristiques d'une structure cubique à face centrée (cfc) : (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2) et (4 0 0) ( $\text{Ce}_{0,4}\text{Zr}_{0,6}\text{O}_2$ ), fiche JCPD n°00-038-1439), généralement observée pour des oxydes mixtes de CZ riches en cérine<sup>13</sup>. De plus, aucune ségrégation de phases n'est observée, indiquant que toute la zircone est insérée dans la maille de cérine formant ainsi une solution solide homogène.

Le diffractogramme de poudre obtenu pour le catalyseur à base de SiC- $\beta$  présente également les raies caractéristiques d'une structure cfc (SiC- $\beta$ , fiche JCPD n°00-001-1119).

Les catalyseurs imprégnés de nickel ou de nickel dopé au ruthénium présentent des raies de plus faible intensité observées aux angles  $2\theta$  de 37°, 43° et 63°, et sont attribuées à l'oxyde de nickel de structure cfc (NiO, fiche JCPD n°01-089-7131).

Le catalyseur 3Ru/CZ<sub>p</sub> présente également des raies de plus faible intensité aux angles  $2\theta$  de 28°, 35°, 40°, 41°, 54°, 66°, 67° et 84° qui sont attribuées à l'oxyde de ruthénium ayant une structure tétraédrique ( $\text{RuO}_2$ , fiche JCPD n°01-070-2662).

La teneur en ruthénium dans les catalyseurs au nickel dopé avec ce dernier est trop faible pour être détectée par diffraction des rayons X.

Pour le catalyseur 3Ru-CZ<sub>p</sub> synthétisé par sol-gel, aucune raie de diffraction correspondant à l'oxyde de ruthénium n'est détectée. Cela pourrait être dû soit à l'incorporation du ruthénium dans la maille de CZ, soit à une taille des cristallites de  $\text{RuO}_2$  inférieure à la limite de détection de l'appareil, laissant supposer une dispersion plus importante lors d'une synthèse en « one pot » comparé à l'incorporation de la phase active ultérieure par imprégnation. Une

13. A. E. NELSON, K. H. SCHULZ. *Appl. Surf. Sci.* **2003**, 210, 206–221.

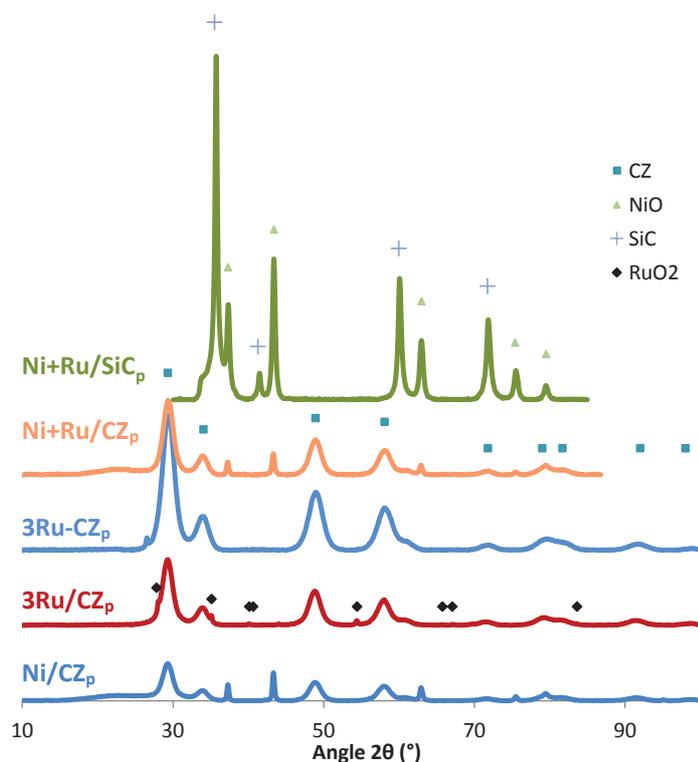


Figure 2.4 Diffractogrammes de poudre des catalyseurs utilisés

mesure de la surface métallique par TPD-H<sub>2</sub> permettra de confirmer cette hypothèse.

Tableau 2.2 Taille des cristallites ( $D$ ) du support et des phases actives et paramètre de maille ( $a$ ) du support

Catalyseur / support	$D_{\text{support}}$ (nm)	$D_{\text{Ni}^0}$ (nm)	$D_{\text{RuO}_2}$ (nm)	$a_{\text{support}}$ (Å)	
—	CZ <sub>p</sub>	6,6	/	/	5,270
◆	Ni/CZ <sub>p</sub>	6,7	47,5	/	5,271
✱	Ni+Ru/CZ <sub>p</sub>	6,7	27,7	nd	5,263
■	3Ru/CZ <sub>p</sub>	6,8	/	33,4	5,269
+	3Ru-CZ <sub>p</sub>	5,5	/	nd	5,235
—	/SiC <sub>p</sub>	26,1	/	/	4,355
▲	Ni+Ru/SiC <sub>p</sub>	31,2	24,9	nd	4,352

Les tailles des cristallites de la phase active et du support, calculées par l'équation de Debye-Scherrer (2.1), sont présentées tableau 2.2. Les tailles des cristallites de CZ des catalyseurs imprégnés et de leur support, comprises entre 6,6 et 6,8 nm, ne sont pas modifiées par l'imprégnation. Le catalyseur 3Ru-CZ<sub>p</sub> présente des tailles de cristallites de CZ de 5,5 nm. Le catalyseur à base de SiC-β présente, quant à lui, des tailles de cristallites de SiC-β bien plus

## 2.2. Catalyseurs sous forme de poudre

importantes que la CZ : 31,2 nm. Les cristallites d'oxyde de nickel sont de 47,5 nm pour le catalyseur Ni/CZ<sub>p</sub> et de 27,7 et 24,9 nm respectivement pour Ni+Ru/CZ<sub>p</sub> et Ni+Ru/SiC<sub>p</sub>. La co-imprégnation de ruthénium et de nickel semble donc permettre une meilleure dispersion des cristallites d'oxyde de nickel.

Les paramètres de maille, calculés à partir d'une moyenne des paramètres de maille en utilisant les raies les mieux définies et pondérée par leurs aires respectives, sont présentés tableau 2.2. Les catalyseurs à base de CZ imprégnés et leurs supports catalytique correspondants présentent des paramètres de maille proches, allant de 5,263 à 5,271 Å. Le catalyseur 3Ru-CZ synthétisé par voie pseudo sol-gel a un paramètre de maille de 5,235 Å qui est plus petit que celui du support seul (5,270 Å). Le rayon des ions Ru<sup>2+</sup> (0,62 Å, coordination cubique) étant inférieur à celui des ions Zr<sup>4+</sup> (0,84 Å, coordination cubique) et Ce<sup>4+</sup> (1,11 Å, coordination cubique), la diminution du paramètre de maille laisse supposer une incorporation partielle de Ru<sup>2+</sup> dans la maille du support catalytique.

### 2.2.2.2 Surface spécifique par la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET) et densité apparente

Les résultats des analyses BET, réalisées sur les catalyseurs, sont reportés dans le tableau 2.3. Les surfaces spécifiques varient de 33 à 51 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> pour les catalyseurs à base de CZ imprégnée. Le catalyseur SiC<sub>p</sub> présente une surface spécifique très faible : 18 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Le catalyseur 3Ru-CZ<sub>p</sub> a, quant à lui, la surface spécifique la plus importante avec 92 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. Les diamètres et volumes de pores sont compris respectivement entre 3,0 et 4,3 nm et 0,01 et 0,06 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> pour les catalyseurs à base de CZ. Ces valeurs sont plus élevées pour le catalyseur à base de SiC-β avec un diamètre de pores de 17,3 nm et un volume de pores de 0,19 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>.

Tableau 2.3 Diamètres des mésopores ( $D_{\text{pores}}$ ), volumes des mésopores ( $V_{\text{pores}}$ ), surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) et densité apparente ( $d_{\text{app}}$ ) des catalyseurs sous forme de poudre et leur support de départ. (nd : non détecté)

catalyseur/support	$D_{\text{pores}}$ (nm)	$V_{\text{pores}}$ (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	SSA (m <sup>2</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	$d_{\text{app}}$
 CZ <sub>p</sub>	3,9	0,02	47	2,01
 Ni/CZ <sub>p</sub>	3,4	0,02	37	2,04
 Ni+Ru/CZ <sub>p</sub>	4,3	0,05	33	1,87
 3Ru/CZ <sub>p</sub>	2,4	0,01	51	1,97
 3Ru-CZ <sub>p</sub>	3,0	0,06	92	1,53
 SiC <sub>p</sub>	26,0	0,23	18	0,9
 Ni+Ru/SiC <sub>p</sub>	17,8	0,13	6	1,41

Les densités apparentes des catalyseurs et leurs supports respectifs ont également été mesurées et sont présentées dans le tableau 2.3. Elles sont

d'environ 2 pour les catalyseurs à base de CZ, hormis pour le catalyseur 3Ru-CZ intégralement synthétisé par voie sol-gel qui est de 1,5, probablement en raison de sa porosité plus élevée ( $0,06 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ). La densité apparente du SiC- $\beta$  est quand à elle de 0,9. Elle augmente pour atteindre une valeur de 1,4 lorsque le SiC- $\beta$  est imprégné avec la phase active, mais reste cependant toujours inférieure à celle des catalyseurs à base de CZ en raison de la taille et du volume de pores du SiC- $\beta$  bien plus importants.

### 2.2.2.3 Réduction à température programmée d'hydrogène (TPR- $\text{H}_2$ )

Les profils de consommation d'hydrogène en fonction de la température obtenus pour les différents catalyseurs étudiés sont présentés figure 2.5. Le support catalytique CZ, présente une zone de réduction vers 550-600 °C qui est attribuée à la réduction de la cérine ( $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ )<sup>14</sup>. Pour le catalyseur Ni/CZ<sub>p</sub>, une zone de réduction plus importante entre 300 et 500 °C attribuée à la réduction de l'oxyde de nickel ( $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^0$ )<sup>6,15</sup> et d'une partie de la cérine est observée. Une seconde zone de réduction est présente entre 150 et 300 °C pour le catalyseur Ni+Ru/CZ<sub>p</sub> qui correspond à la réduction de l'oxyde de ruthénium ( $\text{RuO}_2 \rightarrow \text{Ru}^0$ ), de NiO et de cérine en interaction avec RuO<sub>2</sub>. D'après la littérature<sup>16-18</sup>, le dopage avec un métal noble tel que le ruthénium permet d'abaisser partiellement la température de réduction de la phase active car ce dernier est réduit en premier puis favorise la réduction des espèces de nickel par le biais de spillover d'hydrogène. Dans le cas des catalyseurs au ruthénium, il y a une zone de réduction des atomes du support et du métal entre 110 et 213 °C et un pic à 305 °C pour Ru/CZ<sub>p</sub>. Dans le cas du catalyseur 3Ru-CZ<sub>p</sub>, il y a un pic de réduction très intense à 130 °C qui peut être attribué à la réduction de RuO<sub>2</sub> et le même pic à 305 °C observé précédemment, est attribué à la réduction du support. Le ruthénium permet donc de réduire la phase active à des températures inférieures à 250 °C et d'abaisser considérablement la température de réduction du support. Pour finir, ces résultats permettent d'affirmer que la température de réduction fixée à 400 °C avant les tests catalytiques section 2.1.2.2 (p.30) permet bel et bien de générer les phases métalliques Ni<sup>0</sup> et/ou Ru<sup>0</sup>, actives en méthanation de CO<sub>2</sub>.

Les consommations théoriques et expérimentales, ainsi que la réductibilité des supports (CZ ou SiC) sont présentées dans le tableau 2.4. La réductibilité de CZ<sub>p</sub> est de 79 % et respectivement de 73 et 76 % pour les catalyseurs Ni/CZ<sub>p</sub> et Ni+Ru/CZ<sub>p</sub>. La réductibilité de CZ ne varie donc pas de façon significative

14. M. A. MAĀECKA, L. KĀTMPIĀSKI, W. MIŚTA. *J. Alloys Compd.* **2008**, 451, 567–570.

15. A. M. DISKIN, R. H. CUNNINGHAM, R. ORMEROD. *Catal. Today* **1998**, 46, 147–154.

16. V. S. GUGGILLA, J. AKYURTLU, A. AKYURTLU, I. BLANKSON. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, 49, 8164–8173.

17. F. OCAMPO, B. LOUIS, L. KIWI-MINSKER, A. C. ROGER. *Appl. Catal. A Gen.* **2011**, 392, 36–44.

18. L. YERMAN, N. HOMS, E. B. PEREIRA, P. RAMIREZ DE LA PISCINA. *Int. J. Hydrogen Energy* **2014**, 39, 5225–5233.

## 2.2. Catalyseurs sous forme de poudre

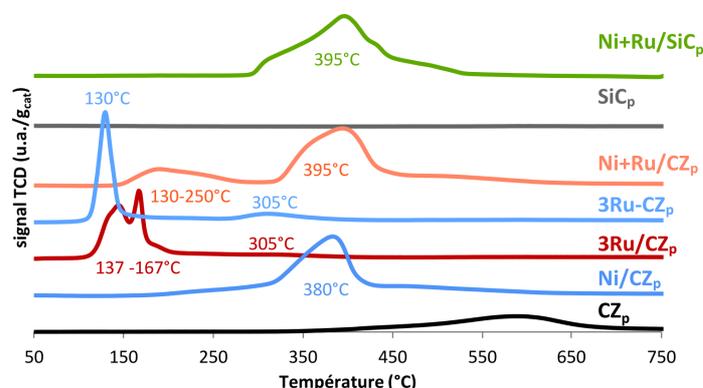


Figure 2.5 Profils TPR-H<sub>2</sub> des différents catalyseurs étudiés sous forme de poudre et leurs supports respectifs

en présence de nickel ou nickel dopé au ruthénium, alors que dans ce dernier cas, la température de réduction est significativement abaissée. Les catalyseurs à base de ruthénium (3Ru/CZ<sub>p</sub> et 3Ru-CZ<sub>p</sub>) présentent des consommations d'hydrogène bien plus faibles que ceux au nickel, conduisant à une réduction de 51 et 45% du support, dans l'hypothèse que toutes les espèces RuO<sub>2</sub> sont réduites en Ru<sup>0</sup> et que la teneur en Ru est conforme à la valeur théorique de 3%.

La comparaison des profils TPR-H<sub>2</sub> du catalyseur Ni+Ru/SiC<sub>p</sub> et du support de catalyseur SiC<sub>p</sub> correspondant montrent que le SiC-β seul n'est pas réductible aux températures de réduction étudiées. La consommation en hydrogène de SiC<sub>p</sub> est donc considérée comme nulle. Cependant, la consommation d'hydrogène du catalyseur Ni+Ru/SiC<sub>p</sub> (2,81 mmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) est bien plus importante que la quantité d'hydrogène théorique nécessaire pour réduire l'intégralité de la phase active (1,72 mmol g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>). Ceci est probablement dû à un effet de spillover d'hydrogène du site métallique Ni-Ru vers les sites SiO<sub>2</sub>-SiOxCy du washcoat présent sur la mousse de SiC-β<sup>19</sup>.

### 2.2.2.4 Désorption à température programmée d'hydrogène (TPD-H<sub>2</sub>)

Une analyse par TPD-H<sub>2</sub> a été réalisée sur ces catalyseurs afin de calculer la surface métallique accessible et la dispersion de la phase active. Les courbes de désorption d'hydrogène sont présentées figure 2.6 et les valeurs de surfaces métalliques et de dispersions dans le tableau 2.5. Les analyses par TPR-H<sub>2</sub> ont mis en évidence la présence d'un phénomène non négligeable de spillover d'hydrogène sur le catalyseur Ni+Ru/SiC<sub>p</sub>. Ce phénomène peut également être observé sur des catalyseurs à base de cérine-zircone et entraîner une forte

19. W. C. CONNER, J. L. FALCONER. *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 759–788.

## 2. CATALYSEURS

Tableau 2.4 TPR-H<sub>2</sub> : consommations théoriques et expérimentales d'hydrogène, réductibilité estimée du support

Catalyseur/support	H <sub>2</sub> consommé (mmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	H <sub>2</sub> théorique consommé par NiO et/ou RuO <sub>2</sub> par (mmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	Réductibilité du support catalytique CZ ou SiC (%)
CZ <sub>p</sub>	1,33	0,00	79
Ni/CZ <sub>p</sub>	2,81	1,70	73
Ni+Ru/CZ <sub>p</sub>	2,87	1,72	76
3Ru/CZ <sub>p</sub>	1,43	0,59	51
3Ru-CZ <sub>p</sub>	1,34	0,59	45
SiC <sub>p</sub> (calciné 900°C)	0,06	/	/
Ni+Ru/SiC <sub>p</sub>	2,81	1,72	/

adsorption d'hydrogène, notamment en présence de métaux<sup>20</sup>. Les valeurs présentées ici, permettront donc uniquement de donner un ordre de grandeur concernant la surface accessible de la phase active.

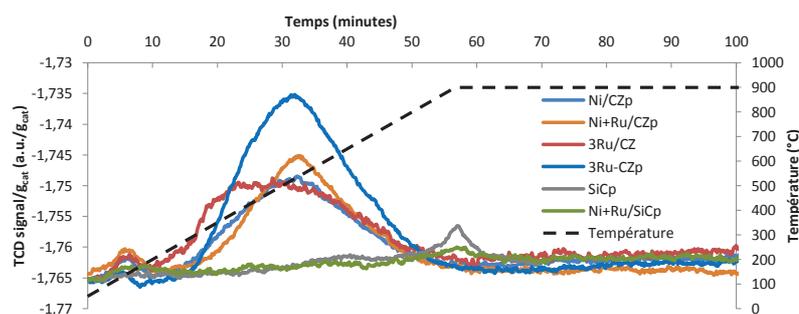


Figure 2.6 Profils TPD-H<sub>2</sub> des différents catalyseurs sous forme de poudre étudiés et leurs supports respectifs

Les surfaces métalliques des phases actives des catalyseurs imprégnés, Ni/CZ<sub>p</sub> et Ni-Ru/CZ<sub>p</sub>, sont très proches avec des valeurs respectives de 6,2 et 6,3 m<sup>2</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>. Le dopage au ruthénium n'a donc pas d'effet visible sur la dispersion de la phase active. Le catalyseur 3Ru/CZ<sub>p</sub> a une surface sensiblement plus importante avec une valeur de 7,3 m<sup>2</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>.

Le catalyseur sol-gel 3Ru-CZ<sub>p</sub>, quant à lui, présente la surface la plus importante (12,0 m<sup>2</sup> g<sub>cat</sub><sup>-1</sup>) et par conséquent la dispersion la plus importante (99%). Ceci confirme l'hypothèse précédemment émise à partir des analyses par DRX (section 2.2.2.1 p.34) : les phases RuO<sub>2</sub> n'étaient pas détectées en raison de la dispersion conduisant à des cristallites de taille inférieure à la limite de détection de l'appareil. Ces petites tailles de cristallites peuvent résulter soit d'une meilleure dispersion due à la méthode de préparation, soit

20. S. BERNAL, J. J. CALVINO, G. A. CIFREDO, J. M. RODRIGUEZ-IZQUIERDO, V. PERRICHON, A. LAACHIR. *J. Catal.* **1992**, *137*, 1-11.

à l'incorporation partielle  $\text{Ru}^{2+}$  dans la maille du support catalytique. Ces dernières sont susceptibles de ressortir de la maille CZ lors de la réduction, générant ainsi des particules de faible taille et peu réductible. La présence de ces particules peu réductible pourrait expliquer la réductibilité plus faible du support catalytique pour les catalyseurs à base de ruthénium lors des analyses par TPR- $\text{H}_2$ , car la réduction de la phase active a été surestimée. La réductibilité de CZ pour les catalyseurs à base de ruthénium serait donc du même ordre que les catalyseurs à base de nickel.

La taille moyenne des particules métalliques après réduction, calculée à partir des valeurs de dispersion et de la taille moyenne des particules métalliques non réduites sont présentées tableau 2.5.

Les tailles des particules de phase active de nickel et nickel dopé au ruthénium calculées à partir des analyses TPD- $\text{H}_2$  sont proches, respectivement 12 et 11 nm. Ces résultats diffèrent de ceux présentés précédemment à partir des diffractogrammes de poudres (DRX), réalisés sur les mêmes échantillons non réduits, qui montraient des tailles de particules globalement plus élevées et plus faibles pour  $\text{Ni}+\text{Ru}/\text{CZ}_p$  (28 nm) que pour  $\text{Ni}/\text{CZ}_p$  (48 nm). Les différences de tailles mesurées pour un même échantillon par ces deux techniques n'est pas incohérente, puisque d'une part, les mesures ont été réalisées sur un catalyseur non réduit dans un cas et réduit dans l'autre, et d'autre part, l'erreur sur la mesure des deux techniques n'est pas la même. Cependant, la différence de taille observée entre les deux échantillons par DRX devrait également être perçue par TPD- $\text{H}_2$ . Plusieurs hypothèses peuvent être émises pour expliquer les différences entre ces deux méthodes d'analyse :

- La présence de ruthénium, bien que permettant une meilleure dispersion sur un catalyseur frais, n'a pas d'effet bénéfique empêchant le frittage des particules de phases actives lors de leur réduction. Celles-ci atteignent donc la même taille, peut-être maximale pour ce support et ce traitement thermique, que du nickel seul lors de la réduction.
- Des ions  $\text{Ru}^{2+}$  et/ou du nickel sous forme d'ions  $\text{Ni}^{2+}$  incorporés dans la maille CZ peuvent ressortir de la maille lors de la réduction et influencer sur la taille des particules mesurées par l'analyse TPD- $\text{H}_2$ .

Les tailles des particules de phase active de ruthénium calculée à partir des analyses TPD- $\text{H}_2$  sont, pour les deux catalyseurs au ruthénium, de l'ordre du nanomètre (1 à 2 nm), soit bien inférieures à la taille de particule de 33,4 nm mesurée par DRX. Cette dernière étant du même ordre de grandeur que les tailles de Ni et  $\text{Ni}+\text{Ru}$  également obtenues par DRX. Ces faibles tailles de particules obtenues par TPD- $\text{H}_2$  peuvent être expliquées par un phénomène de spillover, qui surestime la quantité d' $\text{H}_2$  chimisorbé sur la surface métallique et conduit à une sous-estimation de la taille des particules. De plus, les ions  $\text{Ru}^{2+}$  qui peuvent ressortir de la maille de CZ au cours du processus de réduction – déjà évoqué précédemment – et sont susceptibles de générer des particules de faible taille. Ces deux phénomènes peuvent expliquer les valeurs de dispersion

## 2. CATALYSEURS

aberrantes et largement surestimées de 60 et 99 % qui sont présentées dans le tableau 2.5.

La surface métallique du catalyseur Ni+Ru/SiC<sub>p</sub> n'a pas pu être déterminée par TPD-H<sub>2</sub> car aucun pic de désorption autre que celui également observé sur le SiC-β n'a été détecté (figure 2.6). Le phénomène de spillover déjà observé lors de la TPR-H<sub>2</sub> est trop important sur les catalyseurs à base de SiC-β pour utiliser cette technique afin de déterminer la surface de la phase métallique.

Tableau 2.5 TPD-H<sub>2</sub> : quantité d'hydrogène désorbé, surface métallique, dispersion et diamètre moyen des particules de phase active

	Catalyseur/support	H <sub>2</sub> désorbé (mmol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	S <sub>métal</sub> (m <sup>2</sup> g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup> )	Dispersion (%)	D <sub>métal réduit</sub> TPD (nm)	D <sub>métal oxyde</sub> DRX (nm)
	Ni/CZ <sub>p</sub>	0,076	6,2	8,8	12	47,5
	Ni+Ru/CZ <sub>p</sub>	0,077	6,3	9,0	11	27,7
	3Ru/CZ <sub>p</sub>	0,089	7,3	60,1	2	33,4
	3Ru-CZ <sub>p</sub>	0,147	12,0	99,1	1	nd
	Ni+Ru/SiC <sub>p</sub>	nd	nd	nd	nd	nd

### 2.2.3 Tests catalytiques

#### 2.2.3.1 Etude de la phase active à déposer à partir d'un support de référence : la cérine-zircone

Les résultats des tests catalytiques effectués à 43 000 h<sup>-1</sup> sur les catalyseurs à base de CZ sont présentés en figure 2.7. Les catalyseurs à base de nickel, Ni+Ru/CZ<sub>p</sub> et Ni/CZ<sub>p</sub>, présentent des valeurs de conversion identiques de 15 % et des sélectivités de 97 % en méthane et seulement 2 % en CO à 250 °C. Ces valeurs sont également superposées pour les autres températures étudiées. Le dopage au ruthénium n'a donc pas d'effet sur la conversion de CO<sub>2</sub> pour les catalyseurs à base de CZ.

Les catalyseurs au ruthénium, Ru/CZ<sub>p</sub> et Ru-CZ<sub>p</sub>, présentent à 250 °C des conversions de CO<sub>2</sub> de 47 et 3 % respectivement. Ru-CZ<sub>p</sub> présente des sélectivités en CO très importantes, de l'ordre 20 % à 250 °C, abaissant la sélectivité en méthane à 41 % à cette température. Ru/CZ<sub>p</sub>, quant à lui, présente une sélectivité de 99 % en méthane et seulement 2 % en CO à 250 °C. Bien qu'ayant une surface métallique plus importante, le catalyseur préparé par voie « pseudo sol-gel » en « one pot » est moins actif et bien moins sélectif que celui réalisé par imprégnation. La faible activité de Ru-CZ<sub>p</sub> peut être due à plusieurs phénomènes. On peut supposer qu'une partie de la phase active est incorporée dans la maille CZ ou est en forte interaction avec celle-ci, la rendant ainsi moins accessible. De plus, les ions Ru<sup>2+</sup> incorporés qui peuvent ressortir de la maille de CZ et générer des particules de faible taille – mentionnés

précédemment (section 2.2.2.4 p.40) –, sont peu réductibles. Toute la phase active n'est donc pas réduite ou disponible.

Le catalyseur Ru/CZ<sub>p</sub> est celui qui montre la meilleure activité jusqu'à 300 °C, les activités des différents catalyseurs étant similaires au-delà de cette température, à l'approche de l'équilibre thermodynamique.

Malgré l'activité plus importante observée en présence de ruthénium, la phase active retenue est le nickel dopé au ruthénium. En effet, le ruthénium, très coûteux, est susceptible de former des carbonyles et de se sublimer au cours de la préparation de catalyseur ou lors des tests, contrairement au nickel, moins coûteux, dont la formation de carbonyles n'est pas favorisée dans nos conditions expérimentales<sup>21</sup>. De plus, le catalyseur Ni+Ru/CZ<sub>p</sub> devrait être suffisamment actif à basse température pour les tests par imagerie thermique étant donné que les tests seront effectués à des VVH bien plus bas (<10 000 h<sup>-1</sup>). Le dopage au ruthénium est, quant à lui, indispensable afin de faciliter la réduction du catalyseur lors des tests catalytiques en milli-réacteur dont la limite de température est de 250 °C.

### 2.2.3.2 Effet de la présence de cérine-zircone

La comparaison des résultats des tests catalytiques réalisés sur les catalyseurs Ni+Ru/SiC<sub>p</sub> et Ni+Ru/CZ<sub>p</sub> est présentée en figure 2.8. Les valeurs de conversion de CO<sub>2</sub> montrent que le catalyseur à base de CZ présente les meilleures activités avec des T<sub>50</sub>, température à laquelle le catalyseur atteint 50 % de conversion, de 275 et 375 °C respectivement pour Ni+Ru/CZ<sub>p</sub> et Ni+Ru/SiC<sub>p</sub>. Les sélectivités en méthane sont respectivement de 99 et 75 % à 300 °C et des sélectivités en CO de 1 et 25 % pour la même température. Le catalyseur Ni+Ru/CZ<sub>p</sub> présente une meilleure activité catalytique avec une conversion plus importante et une excellente sélectivité en méthane, tandis que Ni+Ru/SiC<sub>p</sub> présente la plus faible sélectivité en méthane au profit d'une production importante de CO. La présence de CZ comme support de la phase active semble donc indispensable dans la formulation du catalyseur afin d'avoir une activité catalytique optimale avec une bonne sélectivité en méthane et une faible production de CO.

### 2.2.3.3 Effet de la VVH sur l'activité catalytique

L'activité catalytique étant malgré tout faible à 250 °C, un ajustement des conditions opératoires est nécessaire. Une diminution de la VVH devrait permettre de se rapprocher des valeurs thermodynamiques et augmenter ainsi les valeurs de conversion aux basses températures. Des tests catalytiques à des VVH de 43 000 et 10 000 h<sup>-1</sup> ont été réalisés sur le catalyseur Ni+Ru/CZ<sub>p</sub> afin d'observer l'effet de la VVH sur ses valeurs de conversion et de sélectivité.

---

21. H. F. RASE, *Handbook of commercial catalysts : Heterogeneous catalysts*, CRC Press, Boca Raton, 2000, p. 520.

## 2. CATALYSEURS

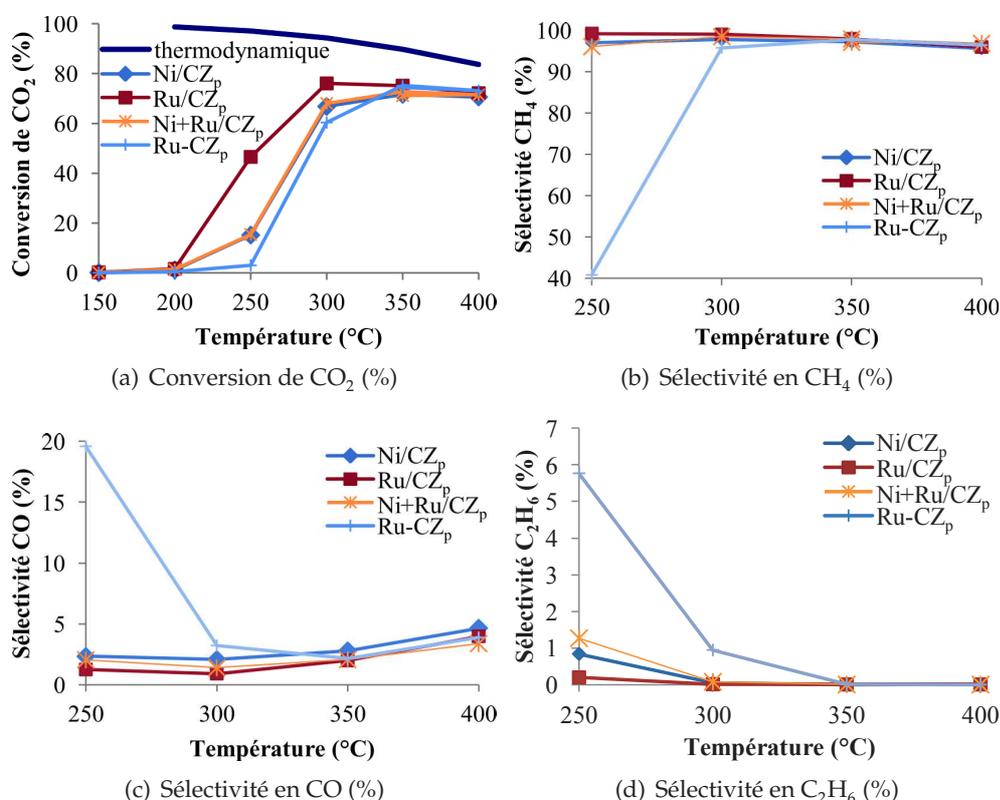


Figure 2.7 Résultats des tests catalytiques réalisés sur les échantillons Ni/CZ<sub>p</sub>, Ni+Ru/CZ<sub>p</sub>, Ru/CZ<sub>p</sub> et Ru-CZ<sub>p</sub> en fonction de la température, sous pression atmosphérique et une VVH de 43 000 h<sup>-1</sup>

Les résultats des tests catalytiques sont présentés en figure 2.9. Les valeurs de conversion de CO<sub>2</sub> augmentent de 15 à 45 % à 250 °C lorsque la VVH est diminuée. Les valeurs de conversion atteignant les valeurs thermodynamiques à 400 °C. Les sélectivités en méthane augmentent de 96 à 99 % et les sélectivités en CO et éthane sont respectivement abaissées de 2,0 à 0,4 % et de 1,3 à 0,9 % à 250 °C. La diminution de la VVH permet de diminuer la production de CO et d'éthane au profit du méthane. A une VVH de 10 000 h<sup>-1</sup> la conversion de CO<sub>2</sub> de Ni+Ru/CZ<sub>p</sub> est proche de celle observée pour 3Ru-CZ<sub>p</sub> à 43 000 h<sup>-1</sup>.

### 2.2.4 Conclusion

Ces tests préliminaires sur des catalyseurs sous forme de poudre montrent clairement que la présence de CZ est indispensable à une bonne sélectivité en méthane. En ajustant les conditions opératoires telle que la VVH, les catalyseurs au nickel présentent des activités et sélectivités suffisantes. Ils devront cependant être dopés au ruthénium afin d'abaisser la température

### 2.3. Catalyseurs sous forme de mousse

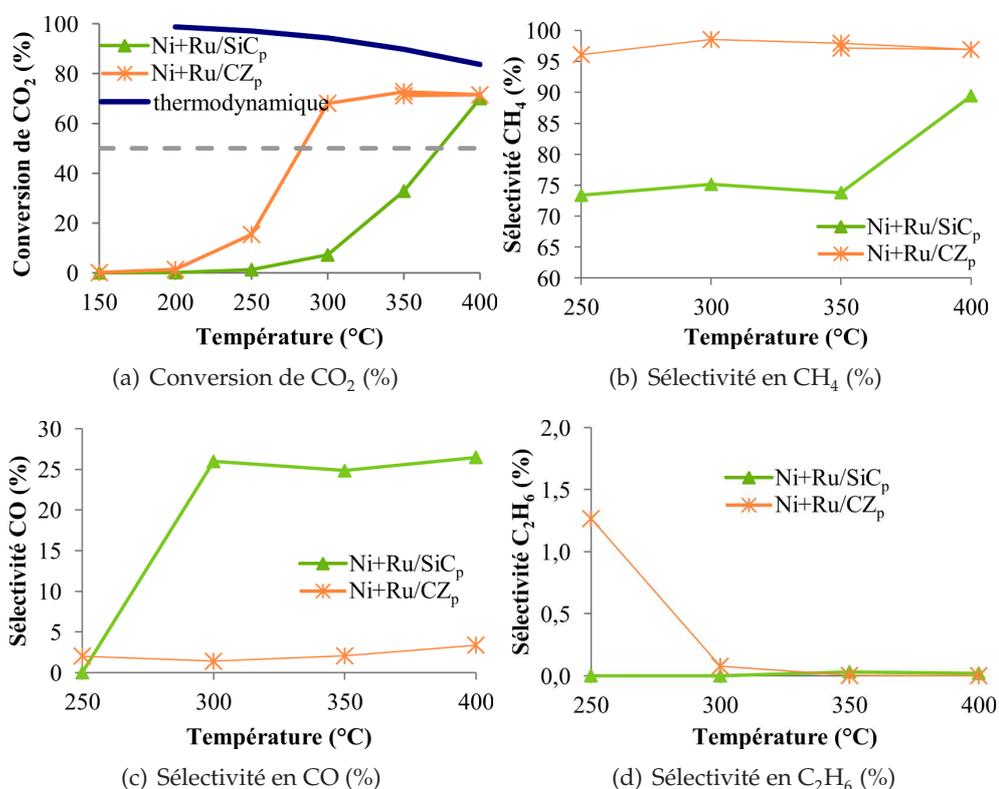


Figure 2.8 Résultats des tests catalytiques réalisés sur les échantillons Ni+Ru/CZ<sub>p</sub> et Ni+Ru/SiC<sub>p</sub> en fonction de la température, sous pression atmosphérique et une VVH de 43 000 h<sup>-1</sup>

de réduction de la phase active pour répondre aux contraintes du pilote milli-réacteur lors de l'étude thermique. C'est donc le couple Ni+Ru/CZ qui sera choisi comme catalyseur pour être déposé sur les mousses cellulaires de SiC- $\beta$ .

### 2.3 Catalyseurs sous forme de mousse

L'objectif de cette partie est de développer des procédures d'enduction de CZ et d'imprégnation de la phase active Ni+Ru sur des mousses cellulaires de SiC- $\beta$ .

La surface du SiC- $\beta$  étant faible, deux voies ont été étudiées afin d'accroître la surface de dépôt : un traitement thermique, permettant de générer un washcoat naturel de silice et/ou la croissance de nanofibres de carbone (NFC), dont la procédure de synthèse doit être adaptée à une croissance sur les mousses de SiC- $\beta$ . Afin d'éviter tout bouchage des cellules et une perturbation au niveau de l'hydrodynamique du réacteur, la teneur en NFC visée est fixée

## 2. CATALYSEURS

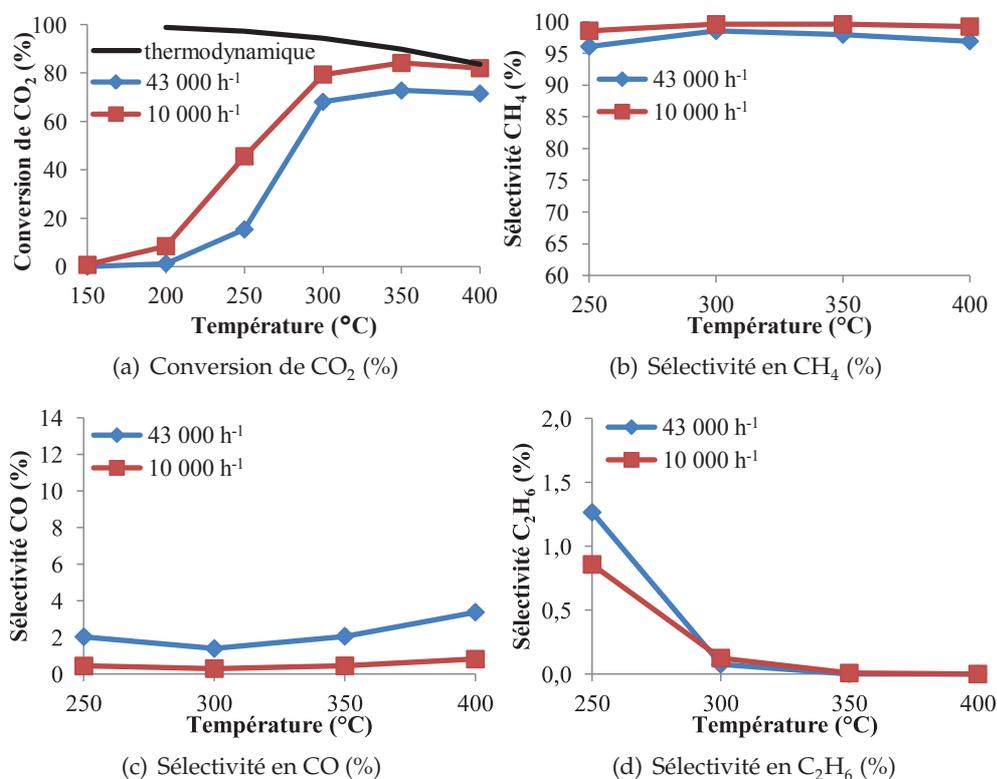


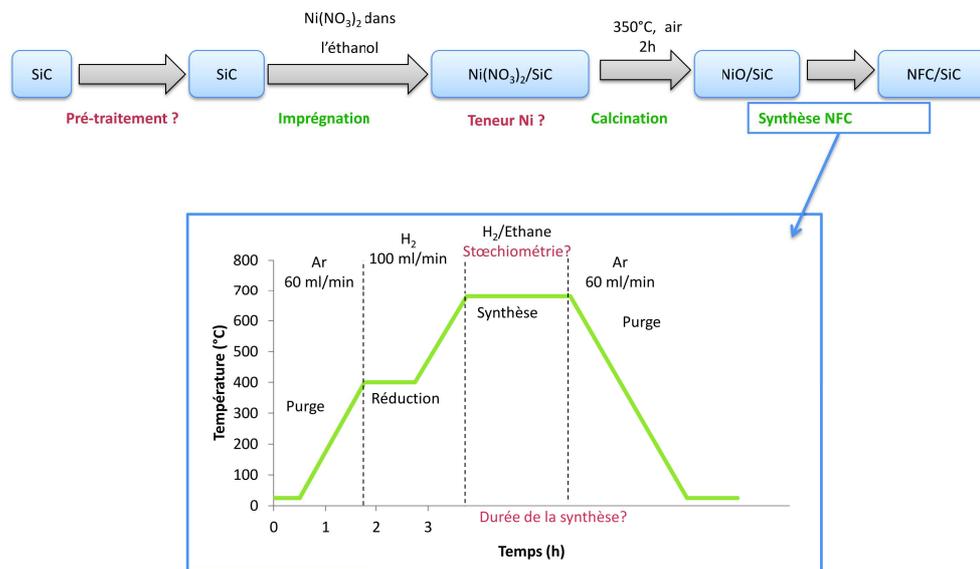
Figure 2.9 Résultats des tests catalytiques réalisés sur l'échantillon Ni+Ru/CZ<sub>p</sub> en fonction de la température, sous pression atmosphérique et pour des VVH de 10 000 et 43 000 h<sup>-1</sup>

à 15-30 % massique (valeur à adapter en fonction des résultats obtenus) par rapport à la mousse. Une optimisation de l'enduction de CZ et de la phase active Ni+Ru sur ces mousses avec et sans NFC sont également présentées. Les différents échantillons réalisés sont caractérisés et testés en lit fixe dans le but d'optimiser le catalyseur (type de traitement réalisé pour l'augmentation de la surface spécifique, quantité de support, masse de phase active) ainsi que les conditions opératoires qui seront utilisés dans le milli-réacteur.

### 2.3.1 Synthèse

Les protocoles expérimentaux définis à partir des résultats obtenus dans cette section sont détaillés en annexe (Annexe A p.175). Deux types de mousses ayant des cellules de 1200 ou 2700 μm ont été mis à notre disposition pour cette étude. L'étude sera dans un premier temps réalisée sur les mousses ayant des cellules de 1200 μm. Le protocole mis au point sera ensuite vérifié sur les mousses avec des cellules de 2700 μm.

## 2.3. Catalyseurs sous forme de mousse



### 2.3.1.1 Nanofibres de carbone

La procédure générique utilisée pour la synthèse de NFC, basée sur des travaux antérieurs au sein du laboratoire<sup>22</sup>, est schématisée en figure 2.10. La mousse de SiC- $\beta$  est imprégnée avec une solution éthanolique de nitrate de nickel, séchée puis calcinée à 350 °C pendant 2 h sous air pour décomposer les nitrates et générer la phase NiO. La masse de nickel déposée est adaptée à la teneur désirée de NFC. L'échantillon est préalablement réduit sous un flux d'hydrogène (100 mL min<sup>-1</sup>) afin de générer la phase active Ni<sup>0</sup>. Les NFC sont ensuite synthétisées dans un four tubulaire par décomposition chimique en phase vapeur (CVD) sous un flux H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> à 680 °C. Le retour à la température ambiante est réalisé sous un flux d'argon. Un test d'ancrage aux ultrasons (US) est ensuite réalisé afin d'évaluer la tenue des NFC sur la mousse de SiC- $\beta$ .

Différents paramètres expérimentaux ont été ajustés à la croissance des NFC supportées sur des mousses de SiC- $\beta$  (en rouge sur la figure 2.10) : la nécessité et la durée d'un pré-traitement afin d'améliorer l'ancrage des NFC, la teneur en nickel nécessaire en fonction du taux de NFC désiré, la stœchiométrie H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et la durée du temps de synthèse.

#### Influence de la durée de la synthèse (sans pré-traitement)

Afin de déterminer une durée optimale de synthèse, trois échantillons (Ech. 1 à 3) imprégnés avec 2 % massique de Ni<sup>0</sup>, n'ayant subi aucun pré-traitement, ont été réalisés avec des temps de synthèse de 1, 2 et 3 h avec un

22. R. VIEIRA, M.-J. LEDOUX, C. PHAM-HUU. *Appl. Catal. A Gen.* **2004**, 274, 1–8.

## 2. CATALYSEURS

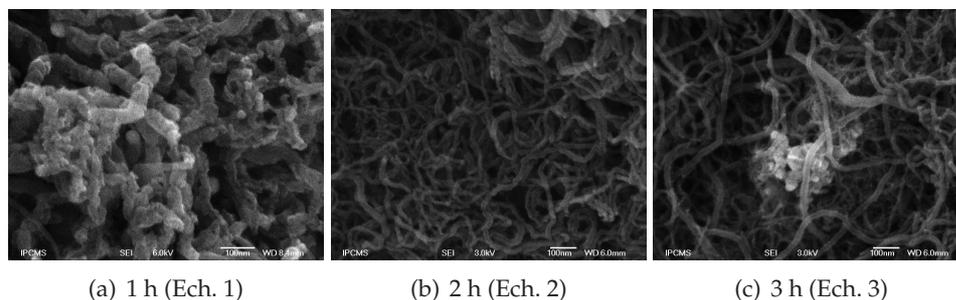


Figure 2.11 Clichés MEB : effet de la durée de synthèse

rapport  $H_2/C_2H_6$  de 1,5. La teneur en NFC et la perte relative de NFC lors des tests d'ancrage (équation (2.9)), qui caractérise la qualité de l'ancrage, sont présentées tableau 2.6 et les clichés MEB correspondants en figure 2.11.

$$\text{perte relative NFC(\%)} = \frac{(\text{masse avant US}) - (\text{masse après US})}{\text{masse avant US}} \times 100 \quad (2.9)$$

Les teneurs en NFC sont proches, environ 5 % massique pour 1, 2 et 3h. Les pertes relatives lors des tests d'ancrage sont comprises entre 14 et 0 %. Bien que ces valeurs soient différentes, elles restent faibles. Les NFC sont donc bien ancrées au support de type mousse pour une teneur en nickel de 2 %. Les clichés MEB permettent, quant à eux, de confirmer la présence d'un réseau de NFC recouvrant toute la mousse pour les trois durées de synthèse étudiées. Un temps de synthèse de 1h semble donc suffisant.

Tableau 2.6 Rappel des conditions expérimentales, prises en masse et pertes relatives après test d'ancrage aux US

Ech.	%Ni	Temps de réaction (h)	$H_2/C_2H_6$	Traitement préliminaire	perte relative NFC après US (%)	Teneur en NFC après US (%)
1	2	1	1,5	non	14	5,2
2	2	2	1,5	non	0	4,4
3	2	3	1,5	non	2	4,8
4	5,5	1	1,5	non	17	7,7
5	10	1	1,5	non	44	15,0
6	2	1	1,5	A	19	22,8
7	2	1	0,5	A	6	19,9
8	2	1	0,5	B	/	14,1
9	2	1	0,5	A + acide 1h	/	19,1
10	0,5	1	0,5	A	/	11,0
11	3,5	1	0,5	A	0	25,0

A 900 °C pendant 2h sous air  
B 900 °C pendant 0,5h sous air

### Influence de la teneur en nickel (sans pré-traitement)

La teneur d'environ 5% obtenue précédemment étant très éloignée des objectifs fixés (15-30 %), une augmentation de la teneur en nickel est nécessaire pour augmenter la quantité de NFC. Les échantillons 1, 4 et 5, respectivement imprégnés avec 2, 5,5 et 10 % massique de  $\text{Ni}^0$ , n'ayant subi aucun pré-traitement, ont été réalisés avec des temps de synthèse de 1 h et un rapport  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_6$  de 1,5. La teneur et la perte relative en NFC après test d'ancrage, sont présentées tableau 2.6 et des clichés MEB en figure 2.12.

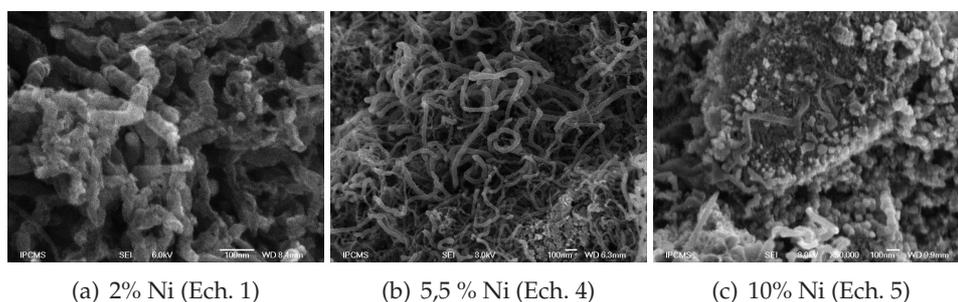


Figure 2.12 Clichés MEB : effet de la teneur en nickel (sans pré-traitement)

Les échantillons 1, 4 et 5 présentent respectivement des teneurs en NFC ancrées de 5,2, 7,7 et 15,0 % massique après des pertes relatives de 14, 17 et 44 %. L'accroissement de la teneur en nickel permet bel et bien d'augmenter la teneur en NFC. Cependant, les teneurs en NFC obtenues restent inférieures à celle visée. De plus, l'ancrage des NFC diminue avec la teneur en NFC. Les clichés MEB montrent clairement la présence de NFC sur les échantillons 1 et 4, tandis que sur l'échantillon 5, de nombreux agglomérats de carbone/nickel et peu de NFC sont visibles.

Sans pré-traitement, la force d'ancrage des NFC est donc insuffisante.

### Influence de la stœchiométrie des gaz réactionnels

Les échantillons 6 et 7 (tableau 2.6) ont été réalisés avec des teneurs en nickel et des temps de réaction identiques avec des stœchiométries  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_6$  respectives de 1,5 et 0,5, afin d'évaluer l'influence du rapport  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_6$ . D'après la littérature<sup>22</sup>, un rapport  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_6$  de 0,5 permet d'obtenir un rendement optimal pour une synthèse de NFC sur SiC à partir de nickel.

Les teneurs en NFC sont respectivement de 22,8 et 19,9 % massique pour les échantillons 6 et 7 avec des pertes relatives de 19 et 6 %. Bien que la stœchiométrie 1,5 conduise à une teneur en NFC plus importante, un mélange réactionnel  $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_6$  avec un rapport 0,5 permet d'obtenir un meilleur ancrage des NFC.

### Influence du pré-traitement

La taille des NFC, leur longueur et leur diamètre, est en partie dépendante de la taille et de la nature du métal utilisé pour leur croissance<sup>23</sup>. Il faut donc accroître la surface de la mousse afin d'avoir une meilleure dispersion des particules de nickel, augmentant ainsi le nombre de NFC et donc leur teneur sur la mousse de SiC- $\beta$ .

Un traitement thermique permet de générer un washcoat naturel en transformant les couches superficielles d'oxyde et d'oxycarbure du support en silice et ainsi obtenir une couche de passivation plus importante<sup>24</sup>. Une meilleure dispersion et un meilleur ancrage des particules métalliques, favorisant notamment une croissance plus importante de NFC, peuvent être envisagés.

L'échantillon 6, ayant subi un traitement thermique (une calcination à 900 °C pendant 2h, rampe 3,5 °C min<sup>-1</sup>), imprégné avec 2 % massique de Ni<sup>0</sup> a été réalisé avec des temps de synthèse de 1 h et une stœchiométrie H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> de 1,5. Ce dernier peut donc être comparé à l'échantillon 1 afin d'établir si un traitement thermique de la mousse avant de déposer le nickel a effectivement un effet positif sur l'ancrage des NFC.

Les teneurs en NFC (tableau 2.6) sont respectivement de 5,2 et 22,8 % massique sans et avec un pré-traitement thermique, tandis que les pertes relatives sont proches : 14 et 19 %. Le traitement thermique permet d'augmenter significativement la teneur en NFC, sans corrélation avec un meilleur ancrage. On peut donc supposer que le washcoat naturel généré lors du traitement thermique permet bel et bien d'augmenter la dispersion des particules de nickel, expliquant ainsi la hausse importante de la teneur en NFC.

En vue d'optimiser ce traitement thermique deux échantillons supplémentaires ont été synthétisés. Dans un premier temps, une diminution du temps de traitement thermique de 2 h à 30 min, afin de limiter la consommation énergétique lors de la préparation du catalyseur, a été réalisée pour l'échantillon 8. Une teneur en NFC de 14,1 % massique est obtenue. Une diminution de la durée du traitement thermique entraîne une baisse de la teneur en NFC. La couche de washcoat générée n'est pas suffisante pour assurer une dispersion suffisante des particules de nickel.

Dans un second temps, un traitement à l'acide (mélange HCl et HNO<sub>3</sub>) a été réalisé pendant une heure après le traitement thermique pour l'échantillon 9, afin de dissoudre une partie du washcoat et générer ainsi une surface d'accroche plus importante. La teneur en NFC (19,1 % massique) est du même ordre de grandeur que pour un échantillon 7 non traité à l'acide

---

23. K. P. DE JONG, J. W. GEUS. *Catal. Rev.* **2000**, *42*, 481–510.

24. S. IVANOVA, E. VANHAECKE, S. LIBS, B. LOUIS, C. PHAM-HUU, M. LEDOUX, « Deshydratation du méthanol en diméthyl éther employant des catalyseurs à base d'une zeolithe supportee sur du carbure de silicium », PCT/FR2007/002017, **2008**.

(19,9 % massique). Un traitement à l'acide n'a pas d'influence sur la teneur en NFC dans le cas des mousses de SiC- $\beta$ .

#### Effet de la teneur en nickel

Les échantillons 10, 7 et 11 (tableau 2.6), ayant subi un pré-traitement thermique, ont été respectivement imprégnés avec 0,5, 2 et 3,5 % massique de Ni<sup>0</sup> et la croissance de NFC a été réalisée pendant 1 h sous un flux de rapport H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> de 0,5. Leurs teneurs en NFC sont respectivement de 11,0, 19,1 et 25,0 % massique. Une teneur en nickel d'environ 3-4 % semble suffisante pour atteindre l'objectif fixé de 15-30 % massique en NFC. Pour finir, aucune perte de NFC n'a été mesurée lors du test d'ancrage pour une teneur en nickel de 3,5 % (échantillon 11). Le traitement thermique permet donc également d'observer un meilleur ancrage des NFC pour des teneurs en nickel de 3-4 %.

#### Croissance de nanofibres de carbone sur un échantillon avec des cellules de 2700 $\mu\text{m}$ (SiC<sub>2700</sub>)

Un dépôt de 3 % massique de nickel a été réalisé sur un échantillon de SiC<sub>2700</sub> pour la croissance de NFC par CVD. La teneur en NFC mesurée par ATG est de 16 % massique. Cette valeur est inférieure à ce qui a été obtenu pour les échantillons ayant des cellules de 1200  $\mu\text{m}$  (SiC<sub>1200</sub>). L'objectif de 15-30 % massique fixé précédemment est néanmoins atteint. Cette différence observée entre les deux échantillons peut-être attribuée à la différence de densité entre les échantillons SiC<sub>1200</sub> et SiC<sub>2700</sub>. En effet, l'échantillon SiC<sub>1200</sub> est plus dense que SiC<sub>2700</sub>. Le premier échantillon avait donc une teneur volumique en nickel plus importante.

Notons également, qu'une comparaison globale des échantillons de SiC<sub>1200</sub> aux lots SiC<sub>2700</sub>, fournis sous forme de plaques, a mis en évidence de nombreuses cellules bouchées sur de nombreux échantillons du lot SiC<sub>1200</sub> en comparaison au lot SiC<sub>2700</sub> globalement plus homogène d'une plaque à l'autre. La présence de ces nombreuses cellules bouchées est susceptible d'induire des variations locales de densité, puisque la porosité des échantillons risque de varier d'une plaque à l'autre. Vérifier la reproductibilité des procédures d'enduction développées sera difficile dans ces conditions. Les autres méthodes d'enduction et les tests catalytiques sur les échantillons de mousses seront donc réalisés sur le lot de mousses SiC<sub>2700</sub>.

#### Conclusion

Différents paramètres expérimentaux ont été ajustés à la croissance des NFC ancrées sur des mousses. La nécessité d'un pré-traitement thermique de la mousse de SiC- $\beta$  à 900 °C sous air pendant 2 h, générant une couche de passivation en silice, est indispensable afin d'assurer un bon ancrage et

une bonne dispersion du nickel, favorisant ainsi une teneur plus importante de NFC. Un rapport  $H_2/C_2H_6$  de 0,5 permet d'avoir un meilleur ancrage de NFC. Une durée de synthèse d'1 h est suffisante pour achever la croissance des NFC. Pour finir, afin d'obtenir la teneur en NFC visée (15-30 % massique), une teneur en nickel comprise entre 3-4 % massique est donc suffisante.

### 2.3.1.2 Enduction de cérine-zircone

Les procédures d'enduction décrites dans la littérature<sup>25,26</sup> suivent toutes le même schéma. Le monolithe, dans notre cas une mousse cellulaire de SiC- $\beta$ , est immergé dans une solution d'enduction. L'excédent de solution est ensuite retiré en le secouant ou à l'aide d'un gaz (air, azote etc...) sous pression. Pour finir, l'échantillon est séché puis calciné. Parmi les principales solutions d'enduction décrites dans la littérature il y a : les slurrys, dans lesquels un catalyseur ou support de catalyseur sous forme de poudre est en suspension dans une solution avec ou sans additifs stabilisant la suspension ou améliorant l'adhésion du washcoat, et les solutions sol-gel, dans laquelle la résine formée durant la synthèse sol-gel est dissoute dans un solvant. L'utilisation d'un slurry présente l'avantage de pouvoir déposer des supports et catalyseurs commerciaux ou préparés par co-précipitation. Cependant, ce type de dépôt nécessite de nombreux ajustements (viscosité, pH, surfactant, liants) afin d'avoir une suspension stable et une adhésion optimale du washcoat. L'utilisation d'une solution sol-gel, du fait qu'il s'agisse d'une simple dilution, est plus facile à réaliser et permet d'atteindre facilement les pores du monolithe. De plus, contrairement au slurry, un washcoat réalisé avec une solution sol-gel permet en général d'avoir un meilleur ancrage du dépôt lié à une interaction washcoat/monolithe de type chimique. Dans notre cas, l'utilisation d'une solution sol-gel semble la plus adaptée pour l'enduction de CZ préparée par voie « pseudo sol-gel ».

L'enduction de CZ a été optimisée pour deux supports : une mousse de SiC- $\beta$  « nue » et des NFC ancrées sur une mousse de SiC- $\beta$ . Comme pour la synthèse des NFC, les mousses de SiC- $\beta$  ont subi un traitement thermique à 900 °C pendant 2 h (rampe 3,5 °C min<sup>-1</sup>), pour générer un washcoat naturel avant l'enduction de cérine-zircone.

Une solution d'enduction, obtenue par dissolution d'une résine précurseur de CZ synthétisée par « pseudo sol-gel » (section 2.2.1.2) dans de l'acide propionique a été utilisée. Différents paramètres expérimentaux ont été optimisés : le mode de séchage, la concentration de la solution d'enduction et/ou la procédure de calcination.

La procédure d'enduction générique utilisée pour les différents échantillons est la suivante : les échantillons de mousse ont été imprégnés en les plongeant

---

25. P. TAYLOR, T. A. NIJHUIS, A. E. W. BEERS, T. VERGUNST, I. HOEK, J. A. MOULIJN. *Catal. Rev.* **2001**, *43*, 345–380.

26. P. AVILA, M. MONTES, E. E. MIRÓ. *Chem. Eng. J.* **2005**, *109*, 11–36.

dans cette solution pendant 10 minutes, un balayage à l'azote (2 bars) est réalisé sur la mousse pour enlever l'excédent de solution dans ses cellules, l'échantillon est séché puis calciné, l'opération est répétée jusqu'à l'obtention de la teneur visée.

#### Mousses de SiC- $\beta$

Dans un premier temps, l'influence de la méthode de séchage a été étudiée : un séchage rapide (10 s) par micro-ondes et un séchage plus lent (10 h) à l'étuve. Ensuite, l'influence de la concentration de la solution d'enduction a été étudiée avec deux solutions de concentration différentes : une solution saturée de précurseurs avec une concentration de 0,94 M en cations et une solution deux fois moins concentrée à 0,47 M. La mousse de SiC- $\beta$  ne pouvant être altérée par une calcination sous air à haute température, la même procédure de calcination que pour les poudres a été choisie : 500 °C pendant 6 h.

Lors du séchage par micro-ondes, la mousse de SiC- $\beta$  atteint de très hautes températures, jusqu'à rougir, probablement en raison de son émissivité élevée ( $\epsilon \approx 0,9$ ), même en utilisant la puissance la plus faible de l'appareil. Le séchage est par conséquent très rapide. En quelques secondes le solvant est évaporé. Après calcination, aucune variation de masse n'est observée. La chaleur dégagée est donc assez importante, durant le processus de séchage, pour calciner la résine de précurseurs et décomposer les propionates mixtes. Le dépôt généré n'est pas homogène et l'ancrage mauvais avec une perte importante de 35 % du dépôt après sonication. Par comparaison, le séchage lent à 100 °C conduit à un dépôt homogène et bien ancré avec une perte négligeable de 2% après sonication. Cette procédure de séchage a donc été retenue.

Les teneurs en CZ avant et après test d'ancrage au fil des imprégnations successives, réalisées avec les solutions à 0,94 M et 0,47 M, sont présentées figure 2.13. La prise en masse à chaque étape, avant test d'ancrage, est respectivement de 10 et 5 % pour les solutions à 0,94 M et 0,47 M. La tendance est donc linéaire au fil des imprégnations et la masse de CZ déposée, avant sonication, proportionnelle à la concentration de la solution d'enduction. Les pertes après sonication augmentent à chaque étape et sont respectivement de 19%, 20% et 32% pour la solution à 0,94 M, tandis qu'elles sont constantes et d'environ 10 % avec une solution à 0,47 M. L'ancrage du dépôt est donc meilleur lorsque la solution est moins concentrée.

Des clichés MEB réalisés sur les échantillons enduits avec les solutions à 0,94 M et 0,47 M, après sonication, sont présentés en figure 2.14. Les clichés (a) et (c) pris à faible grossissement montrent que toute la surface de la mousse est recouverte de CZ. Les clichés (b) et (c), quant à eux, mettent en évidence la

## 2. CATALYSEURS

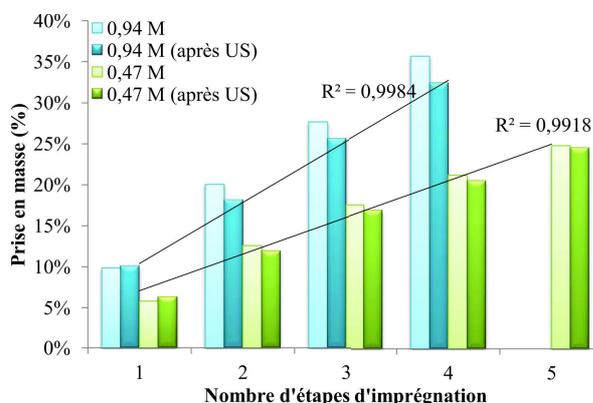


Figure 2.13 Prise en masse des mousses de SiC- $\beta$  en fonction du nombre d'imprégnations et de la concentration de la solution d'enduction

présence de craquelures qui sont généralement observées lors d'un séchage à l'étuve<sup>27,28</sup>.

Des diffractogrammes de poudres, réalisés sur ces mêmes échantillons, ainsi que sur un échantillon de CZ obtenu en calcinant une fraction de la solution à 0,47 M et la mousse de SiC- $\beta$  « nue », tous deux servant de référence, sont présentés figure 2.15. Les raies de diffraction correspondant au SiC- $\beta$  sont superposées pour tous les échantillons. Aucun décalage n'est observé par rapport à la référence. Dans le cas de la CZ, les raies aux angles  $2\theta$  de  $29^\circ$  et  $48^\circ$ , les plus intenses parmi les raies non superposées à celles du SiC- $\beta$ , présentent un épaulement suggérant la présence d'au moins une seconde raie de diffraction. Ceci résulterait d'une ségrégation de phases, probablement due à la présence d'une interface CZ-SiC en raison d'un ancrage chimique du washcoat CZ sur la mousse de SiC- $\beta$ .

### Nanofibres de carbone ancrées sur des mousses de SiC- $\beta$

Les échantillons utilisés pour cette étude proviennent tous d'une plaque de SiC- $\beta$  (dimension : 18 mm x 24 mm x 5 mm) où une croissance de nanofibres a été réalisée sur tout l'échantillon.

L'enduction sur des NFC présente différentes contraintes. En effet, une calcination classique sous air oxyderait les NFC aux températures utilisées, celles-ci se décomposant vers  $450-500^\circ\text{C}$ . La procédure de calcination de l'échantillon enduit a donc, dans un premier temps, été adaptée à cette contrainte. Une calcination en deux étapes a donc été réalisée : une calcination sous air à  $200^\circ\text{C}$ , suivie d'un traitement thermique sous azote à  $500^\circ\text{C}$

27. T. A. NIJHUIS, A. E. W. BEERS, T. VERGUNST, I. HOEK, F. KAPTEIJN, J. A. MOULIJN. *Catal. Rev.* **2001**, *43*, 345–380.

28. L. M. MARTINEZ TEJADA, « Deposición de catalizadores sobre superficies metálicas para aplicaciones catalíticas », thèse de doct., Universidad de Sevilla, **2008**, p. 119.

### 2.3. Catalyseurs sous forme de mousse

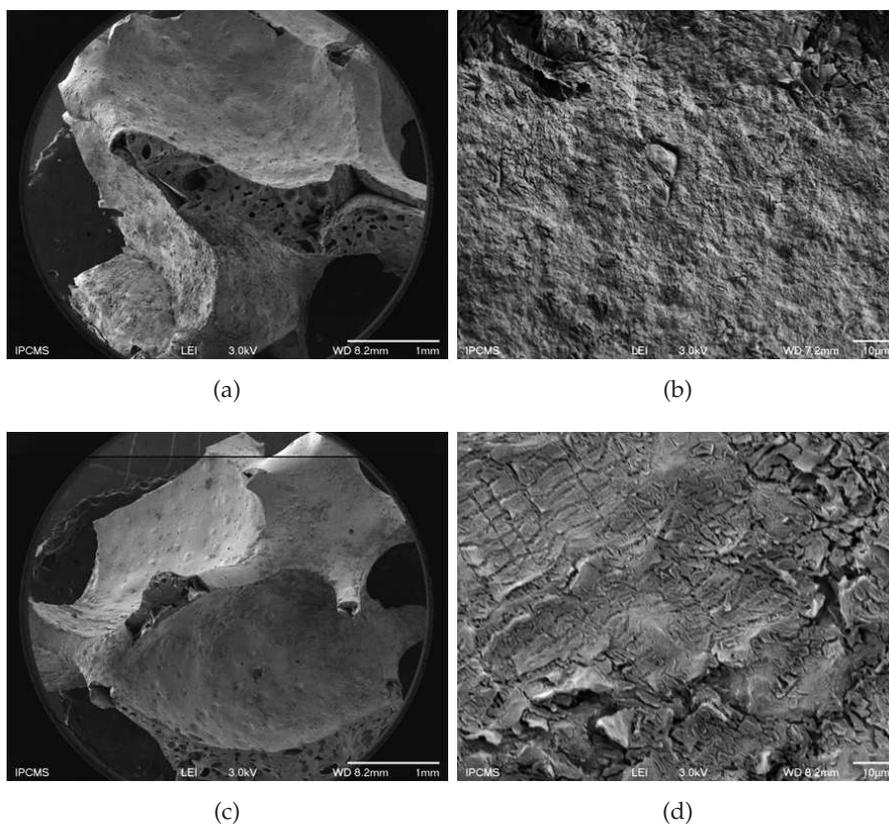


Figure 2.14 Cliché MEB des échantillons après enduction (a) et (b) avec la solution à 0,94 M et (c) et (d) la solution à 0,47 M

pendant 6h. Dans un second temps, une concentration optimale de la solution d'enduction, permettant de recouvrir les NCF en conservant leur morphologie, a été recherchée. Pour cela, trois échantillons ont été préparés, à partir de solutions de précurseurs de concentrations en cations de 0,94 M, 0,47 M et 0,094 M.

Des analyses thermogravimétriques sous air et sous gaz inerte, effectuées sur un échantillon de résine précurseur de CZ, séchée à l'étuve comme dans le cas des mousses, sont présentées figure 2.16. Les résultats sont présentés sous deux formes différentes : la perte de masse en fonction de la température et la dérivée de la perte de masse en fonction de la température. Les deux courbes sont superposées jusqu'à 200 °C. Au-delà de cette température, sous air, deux pics intenses à 265 et 266 °C apparaissent, alors que sous hélium, on observe une série de pics de faible intensité entre 219 et 257 °C, un pic plus intense à 296 °C et une série de pics non dissociables d'environ 300 à 440 °C. Les pertes de masses totales sont de 55 et 58% respectivement sous air et sous hélium. Ces résultats permettent de conclure que le traitement thermique en

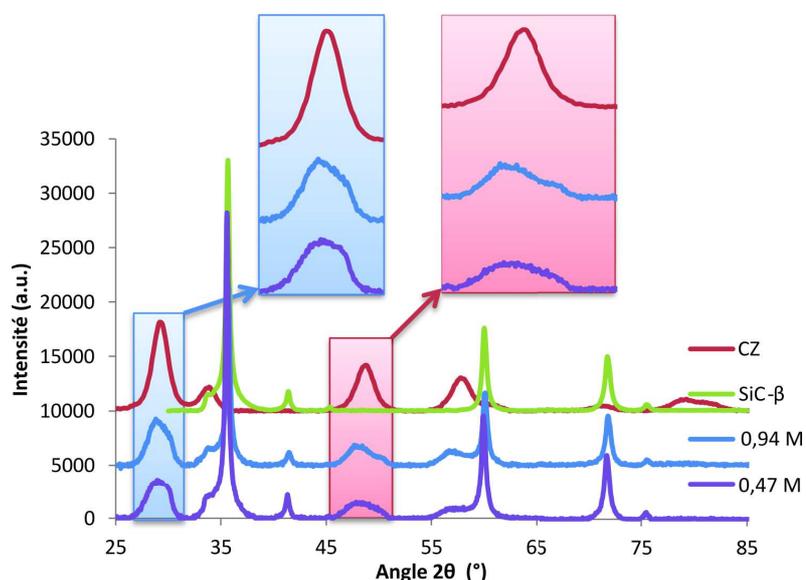


Figure 2.15 Diffractogramme de poudre des mousses imprégnées, d'une CZ et du SiC- $\beta$

deux étapes sous air puis azote permet la décomposition des précurseurs propionates, comme pour une calcination classique à 500 °C sous air.

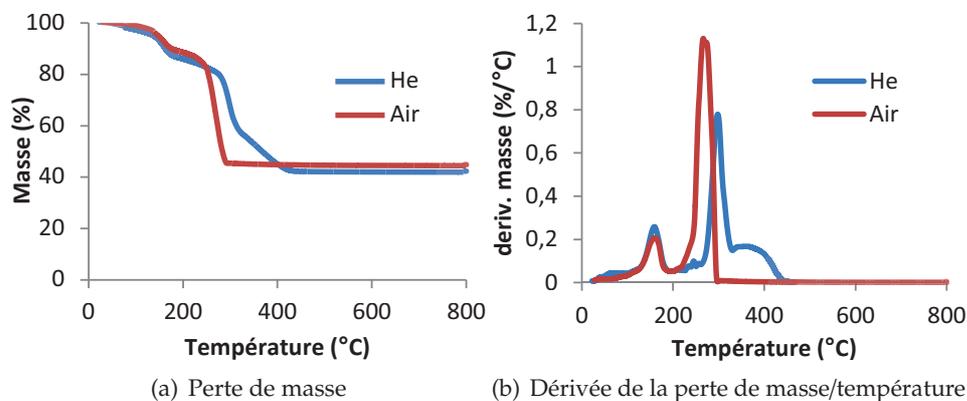


Figure 2.16 ATG de la résine séchée à l'étude sous air ou sous hélium : perte de masse (a) et dérivée de la perte de masse/température (b) en fonction de la température

Les prises en masse observées après une étape d'enduction, avant et après sonication, pour les trois échantillons (0,94 M, 0,47 M et 0,094 M) sont présentées tableau 2.7. Une solution à 0,94 M conduit à une prise en masse de 10 % après calcination. Cependant, lors du test d'ancrage des NFC sous ultrasons, la solution est devenue trouble avec une couleur gris-noir et la prise en masse après test d'ancrage a été réduite à 6 %. L'ancrage est mauvais et

### 2.3. Catalyseurs sous forme de mousse

Tableau 2.7 Prise en masse avant et après test d'ancrage

Concentration de la solution d'enduction (M)	Prise en masse avant US (%)	Prise en masse après US (%)
0,94	9,4	6,0
0,47	4,1	3,5
0,09	0,9	0,7

une partie des NFC est perdue. L'échantillon préparé avec une solution à 0,47 M, permet une prise en masse après calcination de 4,1 % et de 3,5 % après le test d'ancrage. Une solution à 0,094 M, quant à elle, permet une prise en masse après calcination de 0,9 % et de 0,7 % après le test d'ancrage. Dans le cas des échantillons réalisés avec les solutions à 0,47 M et 0,094 M, aucune perte de NFC n'est observée dans les solutions utilisées pour les tests d'ancrage. L'ancrage du washcoat semble meilleur pour ces deux échantillons.

Des clichés MEB sont présentés figure 2.17 (solutions 0,94 M et 0,47 M) et figure 2.18 (solution 0,094 M). Avec la solution à 0,94 M (figure 2.17 (a) et (b)), des plaques de CZ et la disparition de la structure nanofibres en-dessous de ces plaques sont observées, celles-ci étant « soudées » entre elles par la CZ. L'essai mené avec la solution à 0,47 M (figure 2.17 (c) et (d)) montre une structure de nanofibres partiellement maintenue. Il y a cependant également des plaques de CZ entourant les NFC. Les solutions à 0,94 M et 0,47 M sont donc trop concentrées.

Sur l'échantillon réalisé avec une solution à 0,094 M (figure 2.18 (a)) des zones plus claires sont visibles sur les clichés à faible grandissement. Un agrandissement sur cette zone (figure 2.18 (b) et (c)) montre que ces points correspondent à des agglomérats de CZ. En dehors de ces points, la structure de type nanofibres est conservée et aucune formation de plaques n'est observée comme sur les clichés précédents. Des analyses élémentaires par EDX (energy dispersive X-ray spectrometry) réalisées sur les zones où les nanofibres sont observées confirment la présence de CZ dans des proportions d'environ 1 % en masse. Les diamètres moyens des nanofibres de carbone ont également été mesurés, avant et après enduction, et sont respectivement de 39 nm (valeurs limites : 12 à 65 nm) et 48 nm (valeurs limites : 28 à 80 nm), avec des écarts-types identiques pour les deux échantillons. Ces valeurs permettent donc de confirmer la présence de CZ sur les NFC.

### Conclusion

Différents paramètres ont été optimisés pour l'enduction de CZ sur deux supports : une mousse de SiC- $\beta$  « nue » et des NFC ancrées sur une mousse de SiC- $\beta$ . Un séchage lent (10 h) à l'étuve (100 °C) permet un dépôt homogène et un bon ancrage, après calcination, en comparaison avec un séchage rapide

## 2. CATALYSEURS

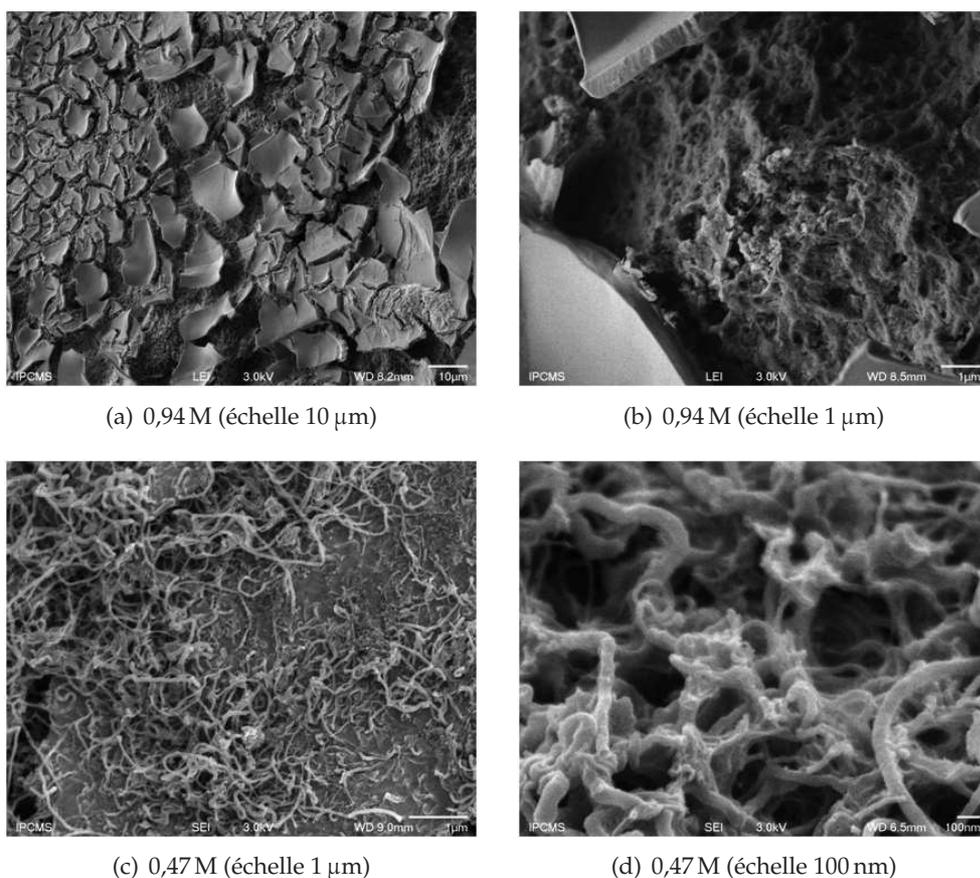


Figure 2.17 Cliché MEB des échantillons après enduction (a) et (b) avec la solution à 0,94 M et (c) et (d) avec la solution à 0,47 M

(10 s) sous microondes. La concentration de la solution d'enduction influe sur la qualité de l'ancrage. Une solution avec une concentration de 0,47 M permet un dépôt homogène et un bon ancrage du washcoat CZ sur une mousse de SiC- $\beta$  « nue ». De plus, les diffractogrammes de poudres réalisés ont mis en évidence un ancrage SiC-CZ de nature chimique. Pour l'enduction des NFC, une procédure de calcination en deux étapes, afin de prévenir une dégradation oxydante des NFC, est indispensable : 2 h à 200 °C, suivi par un traitement thermique à 500 °C pendant 6 h sous gaz inerte. Finalement, une enduction des NFC réalisée avec une solution de très faible concentration (0,094 M), permet de recouvrir totalement les NFC sans altérer la morphologie de type fibres.

### 2.3.1.3 Nanofibres de cérine-zircone

Dans la littérature, il existe différents procédés de synthèse de nanofibres ou nanotubes de cérine. Des méthodes par précipitation, comme celle décrite

### 2.3. Catalyseurs sous forme de mousse

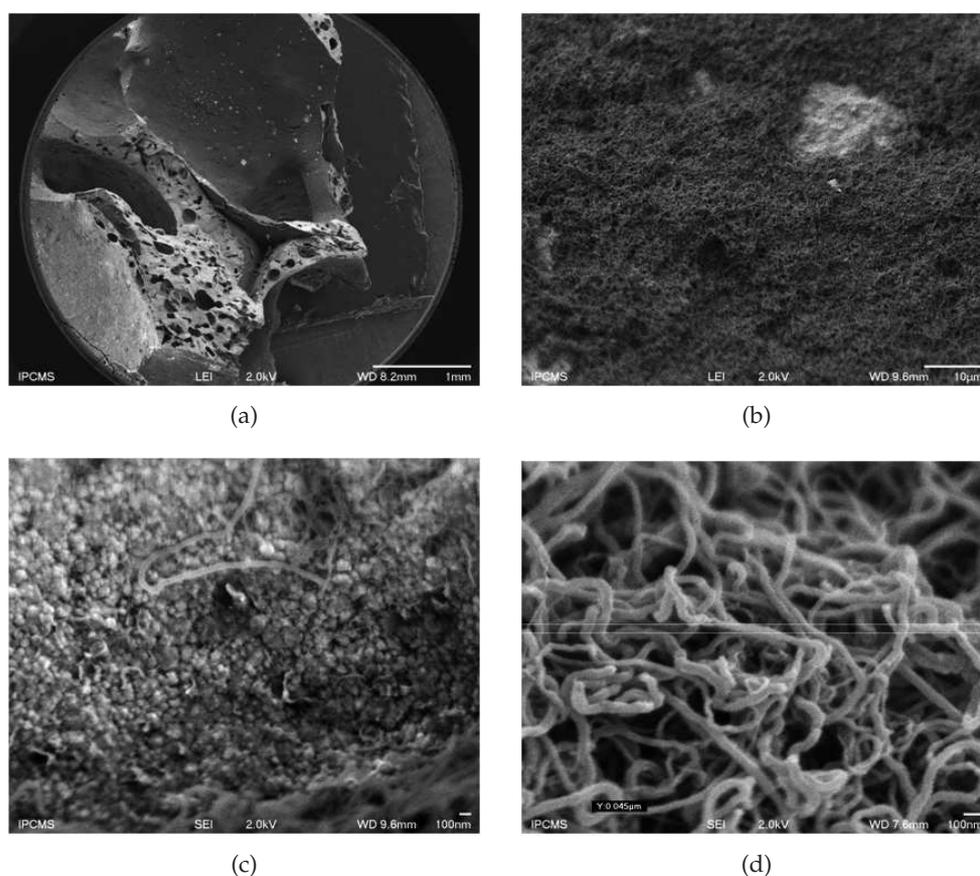


Figure 2.18 Cliché MEB des échantillons après enduction avec la solution à 0,094 M

par G. Chen *et al.*<sup>29</sup> utilisent un précurseur  $\text{Ce}(\text{OH})\text{CO}_3$  qui subi un traitement basique ( $\text{NaOH}$ ) suivi ou non d'un lavage à l'acide pour permettre la formation de nanotubes, ou encore P. Kumar *et al.*<sup>30,31</sup> qui effectuent une précipitation de nitrate de cérium dans un mélange  $\text{NaOH}$ /acide citrique et observent des fibres allongées pour un rapport de 0,8. La seconde méthode de préparation principalement rencontrée dans la littérature est une synthèse assistée par une matrice (template). Y. Du *et al.*<sup>32</sup> décrivent par exemple une méthode de précipitation utilisant le SDS (dodécylsulfate de sodium) comme matrice, en présence d'urée. Q. Cui *et al.*<sup>33</sup> utilisent un sol visqueux de  $\text{PVP}/\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  ( $\text{PVP}$  = Polyvinylpyrrolidone) qui permet de générer des nanofibres par électrospinning, qui sont ensuite calcinées pour décomposer le PVP et obtenir

29. Y.-C. CHEN, K.-B. CHEN, C.-S. LEE, M. C. LIN. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 5031–5034.
30. P. A. KUMAR, M. D. TANWAR, N. RUSSO, R. PIRONE, D. FINO. *Catal. Today* **2012**, *184*, 279–287.
31. P. KUMAR, M. TANWAR, S. BENSALD, N. RUSSO, D. FINO. *Chem. Eng. J.* **2012**, *207-208*, 258–266.
32. Y. DU, S. SHI, H. HE, H. DAI. *Particuology* **2011**, *9*, 63–68.
33. Q. CUI, X. DONG, J. WANG, M. LI. *J. Rare Earths* **2008**, *26*, 664–669.

ainsi des nanofibres de cériine. J. Fang *et al.*<sup>34</sup> décrivent, quant à eux, une synthèse de nanotubes de cériine à partir de nanotubes de carbone (NTC) servant de matrice. Les NTC sont mis à reflux dans de l'acide nitrique puis dispersés dans une solution de nitrate de cérium dans l'éthanol et soumis aux ultrasons à température ambiante. Les NTC enduits de cériine sont ensuite calcinés sous air afin de décomposer le carbone et d'obtenir ainsi des nanotubes de cériine.

La méthode qui utilise des NFC comme matrice a été retenue afin d'avoir des nanotubes de CZ de géométrie et de taille similaire à celles obtenues pour les NFC et permettre ainsi une meilleure comparaison lors des tests catalytiques. Le procédé utilisé pour l'enduction de NFC sera celui mis au point précédemment et décrit en section 2.3.1.2 (p.52). Deux échantillons ont été réalisés avec la même solution de précurseurs de CZ (0,094 M) : l'échantillon A, en une étape, avec une teneur de 1 % et l'échantillon B, réalisé par deux étapes successives d'enduction, avec une teneur de 2,7 %. Les échantillons ont ensuite été calcinés à 500 °C pendant 2 h afin d'oxyder les NFC servant de matrice.

Les clichés MEB réalisés sur ces échantillons, après calcination, sont présentés respectivement figures 2.19 et 2.20 pour A et B. Dans le cas de A, la structure fibre semble être conservée (figure 2.19 (a)). Les agrandissements (b) montrent que les fibres semblent soudées entre elles pour former un réseau. Avec cette méthode, on n'obtient pas des nanotubes de CZ, mais plutôt un réseau de nanotubes.

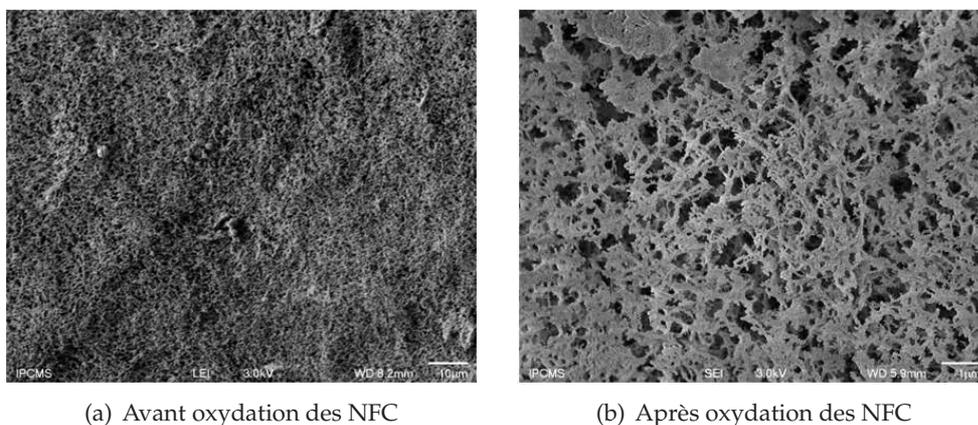


Figure 2.19 Clichés MEB avec un dépôt de 1 % de cériine-zircone avant (a) et après (b) oxydation des nanofibres de carbone

Dans le cas de B, avant oxydation (figure 2.20 (a) et (b)) des NFC, on observe la formation de plaques et les fibres semblent collées entre elles par

34. J. FANG, Z. CAO, D. ZHANG, X. SHEN, W. DING, L. SHI. *J. Rare Earths* **2008**, 26, 153–157.

### 2.3. Catalyseurs sous forme de mousse

le biais de la CZ. Les clichés pris après oxydation des NFC (figure 2.20 (c) et (d)) montrent clairement la présence de plaques qui « soudent » les fibres entre elles. Un dépôt de 2,7% de CZ sur les nanofibres est trop important, la structure de type nanotubes est entièrement perdue.

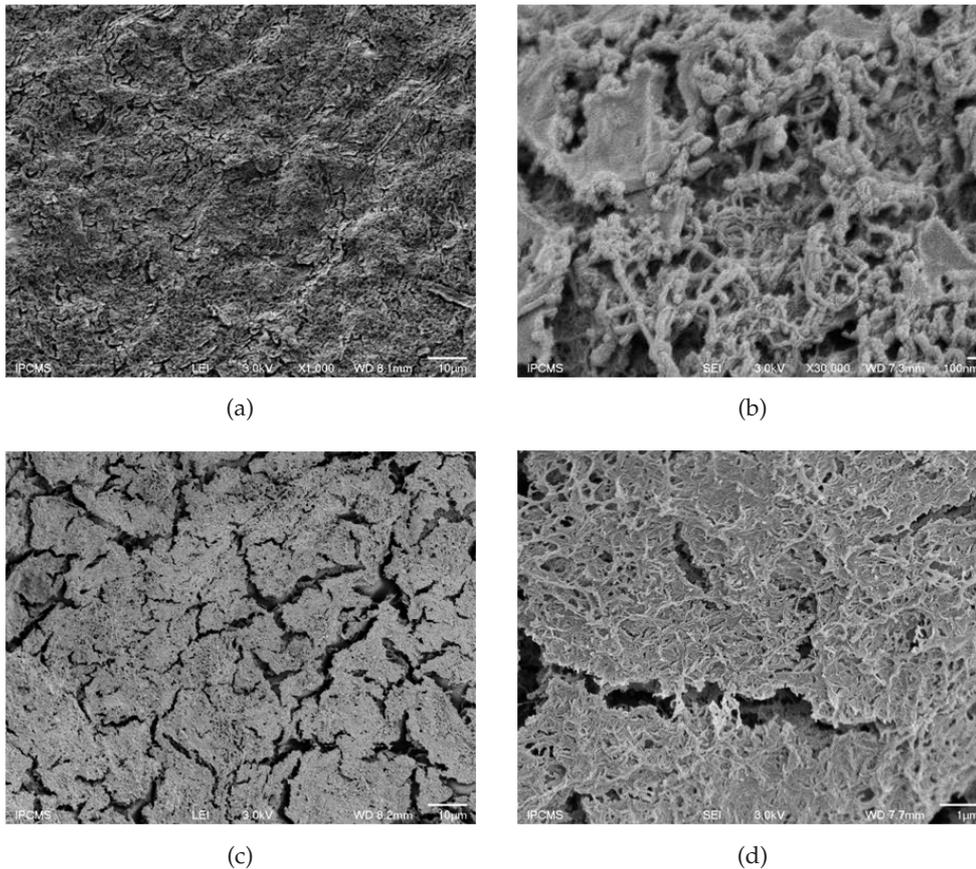


Figure 2.20 Clichés MEB avec un dépôt de 2,7% de cérium-zircone et (a), (b) avant et (c) (d) après oxydation des nanofibres de carbone

### Conclusion

Une enduction, en une étape, réalisée avec une solution de précurseur CZ à 0,094 M sur des NFC ancrées sur une mousse de SiC- $\beta$ , a permis, après une dégradation oxydante des nanofibres par un traitement thermique à 500 °C pendant 2 h sous air, d'obtenir un réseau de nanotubes de carbone supportés sur une mousse de SiC- $\beta$ .

### 2.3.1.4 Imprégnation de la phase active

La procédure générique utilisée pour l'imprégnation de la phase métallique sur une mousse nue ou recouverte par un washcoat est la suivante : la mousse est plongée dans une solution éthanolique de précurseurs (nitrate de nickel ou nitrate de nickel et d'acétylacétonate de ruthénium) avec une concentration donnée permettant un dépôt en une seule étape, séchée 10 h à l'étuve, puis calcinée. Dans le cas des mousses de SiC « nues » ou enduites de CZ (sans NFC), une calcination pendant 6 h à 500 °C est réalisée, comme pour les catalyseurs sous forme de poudre.

Cette procédure ne peut pas être utilisée pour les mousses avec des NFC, celles-ci se décomposant vers 450-500 °C. Une calcination en deux étapes comme pour l'enduction de CZ sur les NFC a donc été réalisée. Deux traitements thermiques ont été étudiés, avec dans les deux cas une première étape de calcination sous air pendant 2 h à 200 °C, puis un traitement thermique à 400 ou 500 °C pendant 6 h sous gaz inerte. Le nitrate de nickel étant visible par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge, ces caractérisations ont été utilisées afin d'établir quelle procédure permet de décomposer les nitrates et générer des phases cristallines de nickel.

Trois diffractogrammes de poudres sont présentés figure 2.21 : après une calcination à 200 °C (échantillon A), après une calcination à 200°C suivie d'un traitement thermique sous Ar à 400°C (échantillon B) et après calcination à 200°C suivie d'un traitement thermique sous Ar à 500°C (échantillon C).

Les diffractogrammes de A et B sont similaires. Les raies caractéristiques du SiC- $\beta$  sont visibles, ainsi qu'une série de raies attribuées à du NiO et du nickel métallique (Ni<sup>0</sup>). Les raies correspondant à la phase NiO sont de faible intensité et larges. Dans le cas C, aucune raie correspondant à la phase NiO n'est détectée, tandis que les raies correspondant à la phase Ni<sup>0</sup> se sont affinées et sont plus intenses. C'est donc ce traitement thermique qui sera retenu pour les échantillons avec NFC.

La figure 2.22 présente le spectre IR réalisé sur l'échantillon C ainsi que des spectres servant de référence réalisés sur du SiC- $\beta$ , des NFC ancrées sur SiC- $\beta$  (NFC/SiC), du nitrate de nickel et un mélange de 99,9 %NiO et 0,1 % de RuO<sub>2</sub> obtenu par calcination des sels de départ à 500 °C. Pour tous les échantillons, les deux bandes observées vers 2360 cm<sup>-1</sup> correspondent au CO<sub>2</sub> de l'air ambiant. Les bandes vers 700 cm<sup>-1</sup>, visibles sur l'échantillon C sont également observées sur le SiC- $\beta$  et l'échantillon NFC/SiC et sont donc attribuées au SiC. Les bandes vers 1050 cm<sup>-1</sup> et 2900-3000 cm<sup>-1</sup> visibles sur l'échantillon C sont, quant à elles, également présentes sur l'échantillon NFC/SiC et sont attribuées à la présence des NFC. Aucune raie caractéristique des précurseurs nitrates ou acétylacétonate n'est détectée pour l'échantillon C. Les nitrates ont donc été décomposés au cours du traitement thermique choisi.

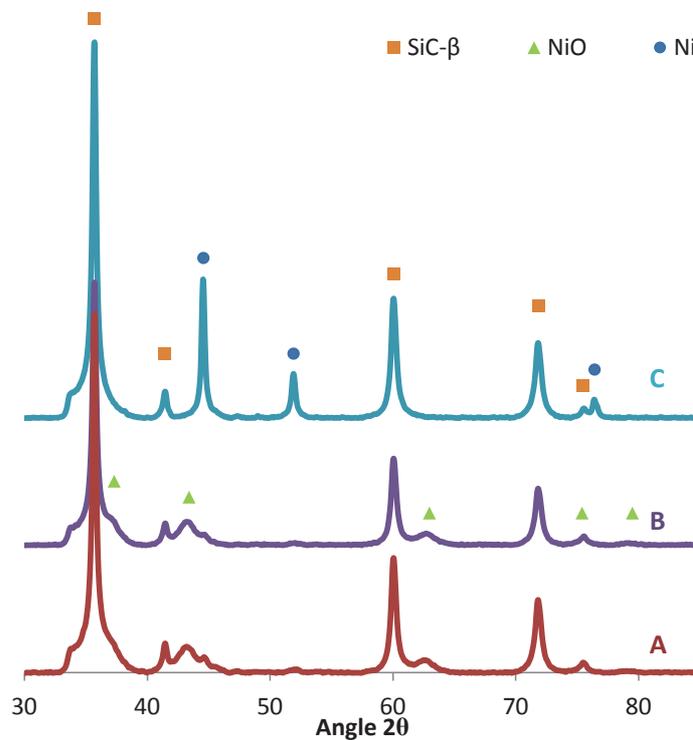


Figure 2.21 Diffractogramme de poudre après calcination à 200°C (A), calcination à 200°C suivie d'un traitement thermique sous Ar à 400°C (B) et calcination à 200°C suivie d'un traitement thermique sous Ar à 500°C (C)

## Conclusion

La même procédure de calcination est utilisée pour les mousses de SiC « nues » ou avec un washcoat de CZ (sans NFC). Une autre méthode de calcination a été mise au point pour les mousses recouvertes de NFC afin de les préserver de l'oxydation.

## 2.3.2 Caractérisations

### 2.3.2.1 Nomenclature et Compositions massiques théoriques des échantillons étudiés

Les compositions massiques théoriques et nomenclatures des différents échantillons étudiés dans cette section sont présentées dans le tableau 2.8. La phase active, composée de nickel dopé au ruthénium a été déposée, dans des proportions  $\text{Ni}^0/\text{Ru}^0$  de 100 : 1, sur les différentes mousses de SiC : « nues », recouvertes de NFC, recouvertes de CZ et recouvertes de NFC recouvertes de CZ. Enfin, les deux derniers échantillons sont composés de mousses de SiC recouvertes par des nanotubes de CZ (NTCZ) : NTCZ<sub>f</sub> a été préparé

## 2. CATALYSEURS

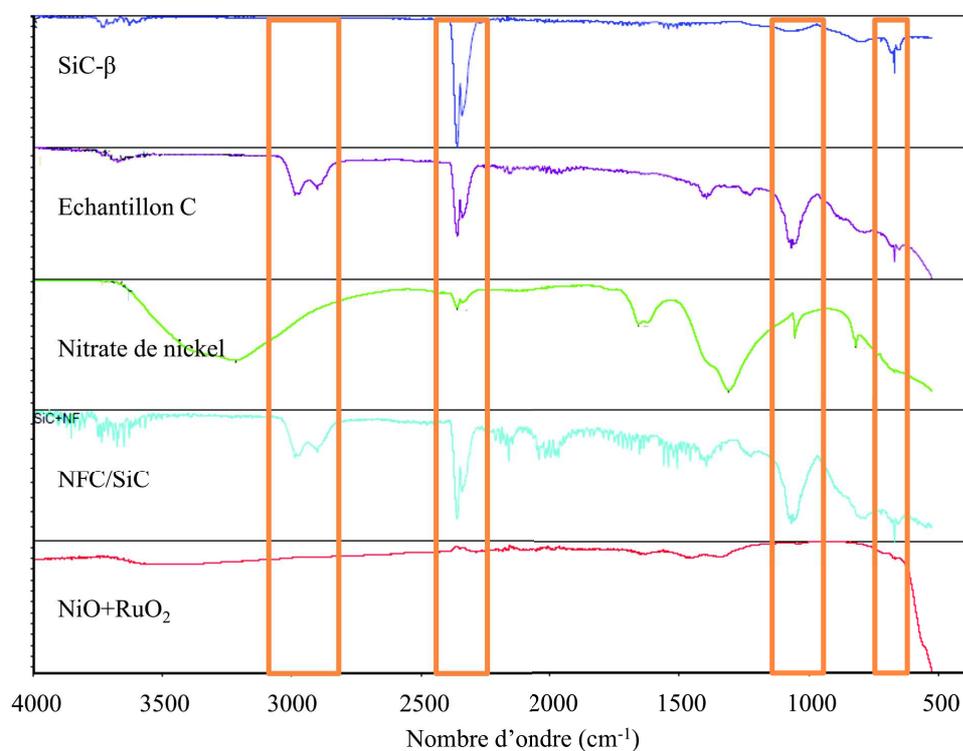


Figure 2.22 Spectre IR : (a) du SiC- $\beta$ , (b) de l'échantillon C, (c) du nitrate de nickel, (d) nanofibres de carbone ancrées sur mousse de SiC- $\beta$  et (e) NiO et RuO<sub>2</sub>

en oxydant le catalyseur 1CZ/15NFC<sub>f</sub> à 500 °C pendant 2 h et NTCZB<sub>f</sub> a été préparé en oxydant une mousse, avec 1 % massique de CZ enduit sur une mousse recouverte par 15 % massique de NFC, à 500 °C pendant 2 h avant de déposer la phase active.

Tableau 2.8 Composition massique théorique des échantillons sous forme de mousse testés en lit fixe

	catalyseur	%SiC	%NFCs	%CZ	%Ni-Ru
▲	SiC <sub>f</sub>	98,1	0	0	1,9
▲	SiC <sub>2f</sub>	89,9	0	0	10,1
✕	15NFC <sub>f</sub>	82,7	15,3	0	2,0
+	1CZ/15NFC <sub>f</sub>	81,8	15,2	0,9	2,1
▲	6CZ/15NFC <sub>f</sub>	77,4	14,4	5,5	2,8
✕	1CZ <sub>f</sub>	97,2	0	0,9	1,9
*	27CZ <sub>f</sub>	70,3	0	27	2,7
■	NTCZA <sub>f</sub>	89,6	7,3	0,9	2,2
▲	NTCZB <sub>f</sub>	92,1	4,2	0,8	2,8

indice « <sub>f</sub> » : le catalyseur est sous forme de mousse (foam)

« / » : est déposée par enduction sur

## 2.3.2.2 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes de poudres obtenus pour les différents catalyseurs (figure 2.23) présentent tous les raies caractéristiques d'une structure cubique à face centrée (cfc) correspondant au SiC- $\beta$  (SiC- $\beta$ , fiche JCPD n°00-001-1119).

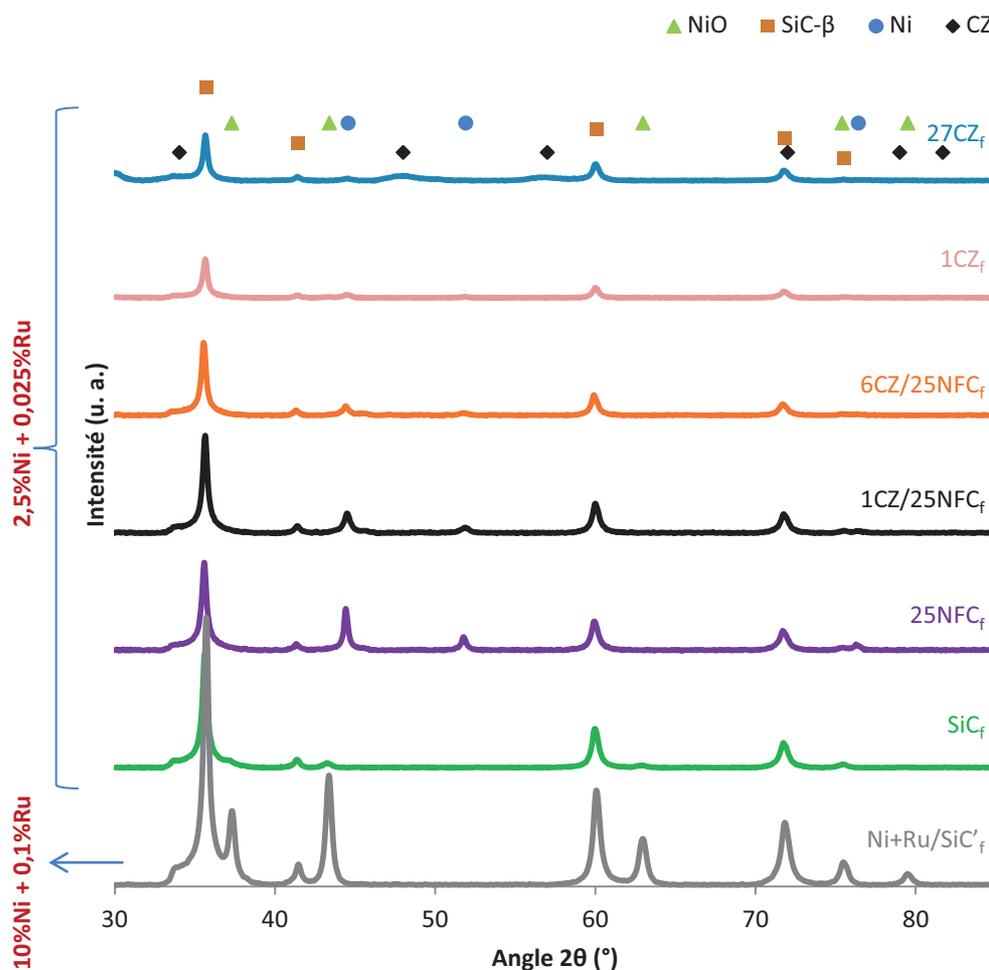


Figure 2.23 Diffractogrammes de poudre des différents catalyseurs sous forme de mousse testés en lit fixe

Dans le cas des catalyseurs à base de CZ, celle-ci n'est visible que sur le diffractogramme de 27CZ<sub>f</sub>, la teneur de CZ étant probablement en dessous de la limite de détection pour les autres échantillons. Pour 27CZ<sub>f</sub>, le diffractogramme obtenu présente les raies caractéristiques d'une structure cfc : (1 1 1), (2 0 0), (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2) et (4 0 0) (Ce<sub>0.4</sub>Zr<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub>, fiche JCPD n°00-038-1439), généralement observée pour des oxydes mixtes de CZ riches en cérium.

Dans le cas des catalyseurs ayant subi une calcination classique lors de

## 2. CATALYSEURS

leur imprégnation, les diffractogrammes présentent des raies de plus faible intensité observées aux angles  $2\theta$  de  $37^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $63^\circ$ ,  $75^\circ$  et  $79^\circ$  qui sont attribuées à l'oxyde de nickel de structure cfc (NiO, fiche JCPD n°01-089-7131). Pour les catalyseurs ayant subi un traitement thermique sous azote lors de leur imprégnation, les raies de diffraction observées à des angles  $2\theta$  de  $45^\circ$ ,  $52^\circ$ ,  $75^\circ$  et  $90^\circ$  sont attribuées à du nickel métallique de structure cfc (Ni<sup>0</sup>, fiche JCPD n°03-065-0360).

Aucune raie correspondant à l'oxyde de ruthénium n'est observée. En effet, celui-ci ne représentant que 0,025 % massique en moyenne de la masse totale du catalyseur, la teneur en ruthénium présent dans l'échantillon est insuffisante pour être observée par cette technique.

Les tailles des cristallites métalliques et du support de catalyseur, calculées par l'équation de Debye-Scherrer, ainsi que les paramètres de maille, calculés à partir d'une moyenne des paramètres de maille en utilisant les raies les mieux définies et pondérées par leurs aires respectives, sont présentés dans le tableau 2.9. Dans le cas de la CZ, les phases de CZ ne sont pas détectées pour la majorité des catalyseurs, en raison de la présence d'une quantité trop faible de CZ. Dans le cas de 27CZ<sub>f</sub>, malgré la détection des phases CZ, la ségrégation de phase observée précédemment (2.3.1.2 p.52) ne permet pas de calculer un paramètre de maille ou une taille de cristallites.

Les cristallites de SiC- $\beta$  ont des tailles allant de 33,0 à 25,6 nm. Les cristallites d'oxyde de nickel et de nickel réduit varient entre 18 et 25 nm, ces valeurs sont plus petites pour les dépôts réalisés sur les nanotubes de CZ avec des tailles de cristallites de 13 et 17 nm respectivement pour les catalyseurs NFCZA<sub>f</sub> et NFCZB<sub>f</sub>.

Les paramètres de maille du SiC- $\beta$ , compris entre 4,352 et 4,363 Å, ne présentent pas de variation significative en fonction des différents dépôts.

Tableau 2.9 Résultats DRX : taille des cristallites (D) calculées à partir des raies : (220), (400), (422) et (333), et paramètres de maille (a)

Catalyseurs	D <sub>SiC</sub> (nm)	D <sub>Ni<sup>0</sup></sub> (nm)	D <sub>RuO<sub>2</sub></sub> (nm)	a <sub>SiC</sub> (Å)
 SiC <sub>f</sub>	31,4	18,6	/	4,357
 SiC <sub>2f</sub>	31,2	24,9	nd	4,352
 15NFC <sub>f</sub>	27,6	18,1 (Ni)	nd	4,356
 1CZ/15NFC <sub>f</sub>	31,9	20,9 (Ni)	nd	4,357
 6CZ/15NFC <sub>f</sub>	33,0	19,4 (Ni)	nd	4,360
 1CZ <sub>f</sub>	31,2	23,2 (Ni)	nd	4,355
 27CZ <sub>f</sub>	25,6	18,4	nd	4,363
 NFCZA <sub>f</sub>	29,3	13,0	nd	4,356
 NFCZB <sub>f</sub>	30,3	17,0	nd	4,360

## 2.3.2.3 Surface spécifique par la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET)

Des analyses BET, réalisées sur les différents échantillons sont présentées dans le tableau 2.10. Les surfaces spécifiques ( $S_{\text{BET}}$ ) des catalyseurs  $\text{SiC}_f$  et  $\text{SiC}_{2f}$  sont de 25 et  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Leurs supports avant imprégnation avaient des surfaces spécifiques de 33 et  $29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , leurs valeurs sont donc proches. L'ajout d'une quantité plus importante de métal, 10 % au lieu 2,5 %, diminue fortement la surface spécifique du catalyseur, celle-ci étant divisée par trois pour le catalyseur  $\text{SiC}_{2f}$ . La surface spécifique de  $1 \text{ CZ}_f$  est similaire à celle de  $\text{SiC}_f$ . La  $S_{\text{BET}}$  de ces mousses augmente faiblement lors de l'ajout d'une quantité plus importante de CZ. Elle est de  $29 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  quand une quantité de 27 % de CZ est déposée sur la mousse. La croissance de NFC permet d'augmenter de façon plus importante les valeurs de  $S_{\text{BET}}$  avec une surface de  $40 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour  $15\text{NFC}_f$ . Lorsque de la CZ est déposée sur les mousses avec NFC pour synthétiser les échantillons  $1\text{CZ}/15\text{NFC}_f$  et  $6\text{CZ}/15\text{NFC}_f$ , les valeurs de SSA sont respectivement de 40 et  $34 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . L'ajout d'une faible quantité de CZ n'a pas d'effet significatif sur la surface spécifique, mais une quantité plus importante de dépôt tend à diminuer cette surface.

Dans le cas des nanotubes de CZ, on pourrait s'attendre à avoir des surfaces spécifiques semblables à celles obtenues pour  $1\text{CZ}/15\text{NFC}_f$ . Or,  $\text{NTCZA}_f$  et  $\text{NTCZB}_f$  ont respectivement des surfaces spécifiques de 28 et  $27 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Ces valeurs se rapprochent donc des surfaces observées pour les mousses  $1 \text{ CZ}_f$  et  $27 \text{ CZ}_f$ . Lors de la synthèse des NFC, le diamètre des pores sont plus petits et le volume des pores est augmenté. Lors du dépôt de CZ, les diamètres et volumes de pores diminuent et tendent vers ceux observés pour les poudres lorsque la quantité de dépôt augmente. Le même phénomène est observé lors du dépôt de CZ sur les mousses avec NFC. Dans le cas des nanotubes de CZ, le volume et le diamètre de pores observés pour  $\text{NTCZB}_f$  sont proches de  $1 \text{ CZ}_f$  alors que le diamètre de pore de  $\text{NTCZA}_f$  est, quant à lui, plus petit.

Tableau 2.10 BET : diamètres des mésopores ( $D_{\text{pores}}$ ), volumes des mésopores ( $V_{\text{pores}}$ ) et surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ )

Catalyseur	$D_{\text{pores}}$ (nm)	$V_{\text{pores}}$ ( $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )
 $\text{SiC}_f$	15	0,12	25
 $\text{SiC}_{2f}$	17	0,19	10
 $15\text{NFC}_f$	12	0,15	40
 $1\text{CZ}/15\text{NFC}_f$	12	0,14	40
 $6\text{CZ}/15\text{NFC}_f$	10	0,11	34
 $1\text{CZ}_f$	17	0,11	24
 $27\text{CZ}_f$	7	0,08	29
 $\text{NFCZA}_f$	14	0,13	28
 $\text{NFCZB}_f$	17	0,12	27

nd : non détecté

### 2.3.3 Tests catalytiques

#### 2.3.3.1 Mousses vs poudres

Afin de comparer l'activité de catalyseurs sous forme de mousse par rapport aux poudres, des tests catalytiques, réalisés à volume apparent constant, ont été menés sur des échantillons de mousse et des poudres de même composition :

- $\text{SiC}_p$  avec  $\text{SiC}_{2f}$ , du  $\text{SiC}-\beta$  imprégné avec 10 % de  $\text{Ni}^0$  ;
- $27\text{CZ}_f$  avec le catalyseur  $\text{Ni}+\text{Ru}/\text{CZ}_p$  qui est dilué à 30 % par du  $\text{SiC}-\beta$  en poudre afin d'avoir des teneurs identiques de 27 % en CZ pour les deux échantillons.

Les résultats de ces tests sont présentés en figure 2.24 et dans le tableau 2.11. Les valeurs de  $T_{50}$  sont d'environ 325 °C et 350 °C respectivement pour les deux catalyseurs sous forme de poudre et de mousse. Les valeurs de conversion semblent donc meilleures pour les catalyseurs sous forme de poudre. Il est cependant important de rappeler que les tests catalytiques ont été menés à volume apparent de lit constant. Puisque les catalyseurs sous forme de poudre sont plus denses, la quantité de catalyseur, et par conséquent de phase active, pour un volume équivalent de lit catalytique est plus important dans le cas des tests catalytiques réalisés sur les catalyseur sous forme de poudre. Il est donc préférable de comparer l'activité de ces catalyseurs par leurs valeurs de productivités (figure 2.24 (b)), qui tient compte de la teneur en phase active, définies par : le nombre de moles de méthane formé par gramme de phase active et par heure. Les courbes de productivités des catalyseurs  $\text{SiC}_{2f}$  et  $\text{SiC}_p$  sont quasi superposées, ceci malgré une sélectivité en méthane plus faible pour  $\text{SiC}_{2f}$ , 87 % et 94 % respectivement à 250 °C pour  $\text{SiC}_{2f}$  et  $\text{SiC}_p$ , au profit d'une production de CO plus importante. Il n'y a pas de différence entre les résultats obtenus pour les mousses et les poudres lorsque la phase active est imprégnée sur du SiC « nu »

Concernant les échantillons à base de CZ, les valeurs de productivité de  $27\text{CZ}_f$  et du catalyseur  $\text{Ni}+\text{Ru}/\text{CZ}_p$  dilué à 30 % par du SiC en poudre sont respectivement de 0,37 et 0,14  $\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{g}_{\text{Ni}^0} \text{h}^{-1}$  à 250 °C. La même tendance est observée aux autres températures de test. Le catalyseur  $27\text{CZ}_f$  sous forme de mousse présente donc une meilleure productivité par rapport à une poudre de même composition chimique. Les valeurs de sélectivités sont, quant à elles, du même ordre de grandeur pour les deux échantillons. En présence de CZ, il y a bien un effet positif de la structure mousse par rapport aux poudres. La présence de CZ, comme dans le cas des tests sur poudre, est donc également indispensable sur les mousses pour avoir une bonne activité catalytique.

#### 2.3.3.2 Influence de la teneur en cérine-zircone

Les tests précédents ont montré que la présence de CZ permettait d'avoir de meilleures conversions de  $\text{CO}_2$  ainsi qu'une sélectivité en méthane plus

### 2.3. Catalyseurs sous forme de mousse

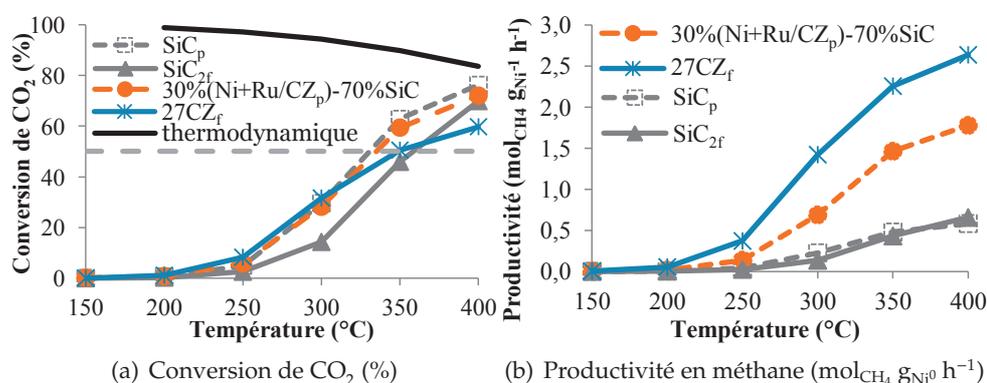


Figure 2.24 Activité catalytique des échantillons SiC<sub>p</sub>, SiC<sub>2f</sub>, 27CZ<sub>f</sub> et le mélange 30%(Ni+Ru/CZ<sub>p</sub>)-70%SiC en fonction de la température, sous pression atmosphérique et une VVH de 10 000 h<sup>-1</sup>

Tableau 2.11 Masse de phase active ( $m_{Ni+Ru}$ ), sélectivités en CH<sub>4</sub> ( $S_{CH_4}$ ), CO ( $S_{CO}$ ) et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> ( $S_{C_2H_6}$ ) et productivité en méthane ( $P_{CH_4}$ )

Catalyseur	$m_{Ni+Ru}$ (mg)	Température (°C)	$S_{CH_4}$ (%)	$S_{CO}$ (%)	$S_{C_2H_6}$ (%)	$P_{CH_4}$ (mol <sub>CH<sub>4</sub></sub> g <sub>Ni<sup>0</sup></sub> h <sup>-1</sup> )
SiC <sub>p</sub>	14,4	250	94,0	5,6	0,4	0,04
		300	93,9	6,0	0,0	0,23
		400	98,6	1,4	0,0	0,58
SiC <sub>2f</sub>	11,7	250	87,2	12,8	0,0	0,02
		300	87,7	12,2	0,0	0,13
		400	95,7	4,3	0,0	0,66
27CZ <sub>f</sub>	2,4	250	97,5	2,0	0,5	0,37
		300	98,1	1,7	0,2	1,42
		400	96,1	3,9	0,0	2,63
[Ni + Ru/CZ <sub>p</sub> ]- SiC(30 – 70)	4,4	250	93,5	5,0	1,5	0,14
		300	96,8	2,3	0,9	0,69
		400	98,0	1,9	0,1	1,78

importante. Deux mousses imprégnées avec de la CZ ont été préparées : 1 CZ<sub>f</sub> et 27 CZ<sub>f</sub>. Notons que pour 27 CZ<sub>f</sub>, le rapport phase active/CZ est le même que pour le catalyseur poudre Ni+Ru/CZ<sub>p</sub>. Puis on cherche à diminuer la teneur en CZ : 1 CZ<sub>f</sub>, de même teneur en phase active (Ni+Ru) que 27 CZ<sub>f</sub>, contient 27 fois moins de washcoat de CZ. De plus, afin de permettre une meilleure comparaison de l'influence des différents washcoats, les teneurs en phase métallique des catalyseurs présentés dans cette section ont été maintenues constantes, c'est-à-dire avec 2,5 % massique de Ni<sup>0</sup> et 0,025 % massique de Ru<sup>0</sup> par rapport à la masse totale du catalyseur.

Les résultats obtenus en tests catalytiques sont présentés en figure 2.25

## 2. CATALYSEURS

et dans le tableau 2.12. Les sélectivités en méthane passent, à 250 °C, de 75 % pour SiC<sub>f</sub> à 97-98 % pour les deux catalyseurs à base de CZ. La présence de 1 % de CZ sur la mousse de SiC-β suffit pour augmenter considérablement la sélectivité en méthane. De plus, les conversions à 250 °C des échantillons 1 CZ<sub>f</sub> et 27 CZ<sub>f</sub> sont respectivement de 1,1 et 8,3 % avec des productivités en méthane de 0,18 et 0,37 mol<sub>CH<sub>4</sub></sub> g<sub>Ni<sup>0</sup></sub> h<sup>-1</sup> à la même température. Augmenter la teneur en CZ permet donc d'accroître la conversion de CO<sub>2</sub> et la productivité en méthane en dessous de 350 °C.

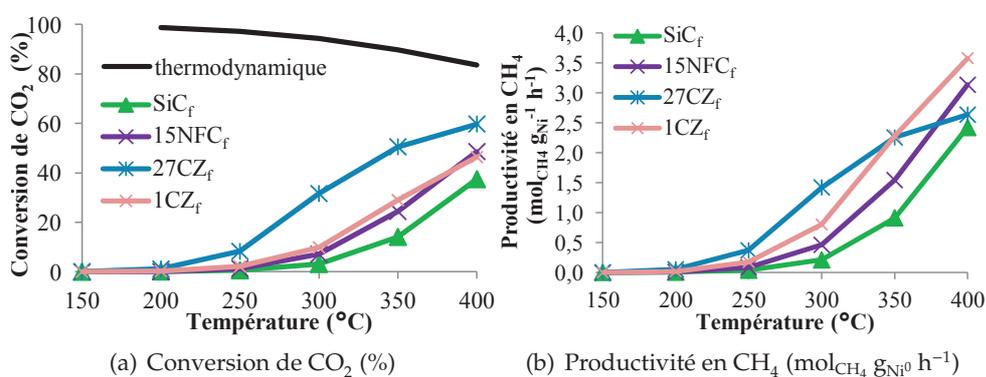


Figure 2.25 Activité catalytique des échantillons SiC<sub>f</sub>, 15NFC<sub>f</sub>, 1 CZ<sub>f</sub> et 27 CZ<sub>f</sub> en fonction de la température, sous pression atmosphérique et une VVH de 10 000 h<sup>-1</sup>

Tableau 2.12 Masse de phase active et sélectivités en CH<sub>4</sub>, CO et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>

Catalyseur	m <sub>Ni+Ru</sub> (mg)	Température (°C)	S <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> (%)	P <sub>CH<sub>4</sub></sub> (mol <sub>CH<sub>4</sub></sub> g <sub>Ni<sup>0</sup></sub> h <sup>-1</sup> )
SiC <sub>f</sub>	1,3	250	74,5	25,5	0,0	0,04
		300	79,3	20,7	0,0	0,21
		400	76,9	23,1	0,0	2,42
1CZ <sub>f</sub>	1,3	250	99,3	0,0	0,7	0,18
		300	97,1	2,6	0,3	0,80
		400	91,7	8,3	0,0	3,58
27CZ <sub>f</sub>	2,4	250	97,5	2,0	0,5	0,37
		300	98,1	1,7	0,2	1,42
		400	96,1	3,9	0,0	2,63
15NFC <sub>f</sub>	1,5	250	88,1	11,9	0,0	0,09
		300	87,3	12,7	0,0	0,46
		400	87,3	12,7	0,0	3,13

### 2.3.3.3 Influence des nanofibres de carbone

Les mousses de SiC- $\beta$  ont des surfaces spécifiques de l'ordre de  $20 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  et les analyses BET présentées précédemment ont montré que la croissance de NFC permettait d'augmenter cette surface, laissant ainsi supposer une meilleure dispersion du catalyseur.

Les résultats obtenus lors des tests catalytiques de l'échantillon 15NFC<sub>f</sub> sont présentés en figure 2.25 et dans le tableau 2.12. Les catalyseurs SiC<sub>f</sub> et 15NFC<sub>f</sub> présentent des valeurs de conversion 14 % et 24 % à 350 °C, ainsi que des sélectivités en méthane de l'ordre 75-79 % et 87-88 %. Ces résultats montrent clairement l'effet positif sur la conversion, la productivité en méthane, ainsi que sur la sélectivité en méthane pour un catalyseur recouvert de NFC.

Une comparaison des catalyseurs à base de CZ avec le catalyseur recouvert de NFC, révèle des valeurs de conversions proches pour 15NFC<sub>f</sub> et 1 CZ<sub>f</sub> : les deux courbes de conversion sont quasi superposées. Cependant, la sélectivité en méthane de 15NFC<sub>f</sub> n'est que de 87 % à 300 °C, alors qu'elle est de 97 % pour 1 CZ<sub>f</sub> à cette température. De plus, le catalyseur 27 CZ<sub>f</sub> présente de meilleures valeurs de conversions de CO<sub>2</sub> et une production en CO négligeable par rapport à 15NFC<sub>f</sub>, celles-ci étant respectivement de 11,9 % et 2,1 % à 250 °C pour 27 CZ<sub>f</sub> et 15NFC<sub>f</sub>.

Bien que la présence de NFC permette d'augmenter la surface spécifique du catalyseur et la dispersion de la phase métallique, la présence de CZ est indispensable pour une sélectivité optimale en méthane.

### 2.3.3.4 Nanofibres de carbone enduites de cérine-zircone et nanotubes de cérine-zircone

La même mousse ayant servi à la synthèse de 15NFC<sub>f</sub> (SiC + 15% NFC) a été recouverte avec 1% de CZ afin de préparer le catalyseur 1CZ/15NFC<sub>f</sub> et ainsi observer s'il est possible d'optimiser le support. La combinaison de ces deux éléments permet d'avoir une conversion identique à celle observée pour 27 CZ<sub>f</sub> avec des courbes de conversions de CO<sub>2</sub> qui sont parfaitement superposées et des sélectivités similaires avoisinant 97-98 % pour les différentes températures étudiées (figure 2.26 et tableau 2.13). Les valeurs de productivités en méthane de 1CZ/15NFC<sub>f</sub>, quant à elles, ne sont superposées avec 27 CZ<sub>f</sub> que jusqu'à 250 °C, et sont plus importantes pour 1CZ/15NFC<sub>f</sub> au-delà de cette température. L'échantillon 1CZ/15NFC<sub>f</sub> est le catalyseur qui présente les meilleurs résultats en test catalytique au-delà de 250 °C.

L'échantillon 6CZ/15NFC<sub>f</sub>, a été réalisé afin d'évaluer l'influence sur l'activité catalytique d'une teneur plus importante de CZ sur le support à base de NFC et de définir un optimum de la teneur en CZ sur ce type d'échantillon.

Les résultats en tests catalytiques sont également présentés figure 2.26 et tableau 2.13. La comparaison de 1CZ/15NFC<sub>f</sub> et 6CZ/15NFC<sub>f</sub> à 250 °C montre une augmentation de la conversion de CO<sub>2</sub> de 6,3 à 10,2 % et des

## 2. CATALYSEURS

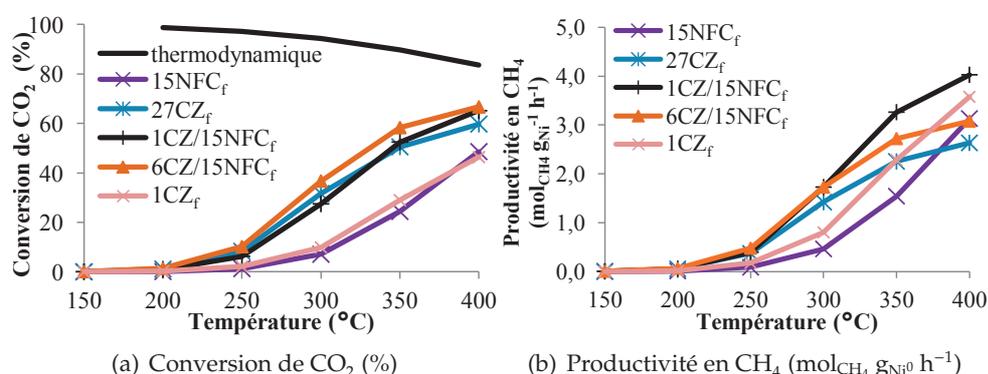


Figure 2.26 Activité catalytique des échantillons 15NFC<sub>f</sub>, 1CZ/15NFC<sub>f</sub>, 6CZ/15NFC<sub>f</sub>, 27CZ<sub>f</sub> et 1CZ<sub>f</sub>, en fonction de la température, sous pression atmosphérique et une VVH de 10 000 h<sup>-1</sup>

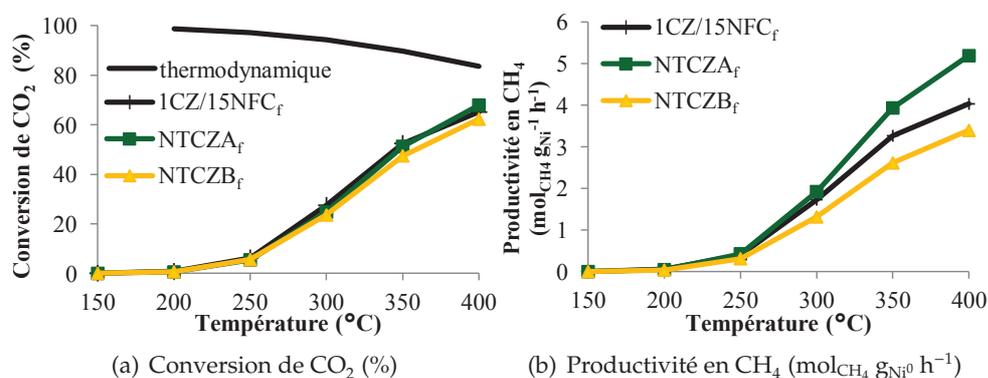


Figure 2.27 Activité catalytique des échantillons 15NFC<sub>f</sub>, NTCZA<sub>f</sub> et NTCZB<sub>f</sub> en fonction de la température, sous pression atmosphérique et une VVH de 10 000 h<sup>-1</sup>

sélectivités en méthane similaires, tandis que les valeurs de productivités sont quasi superposées jusqu'à 300 °C et sont plus faibles pour 6CZ/15NFC<sub>f</sub> en comparaison à 1CZ/15NFC<sub>f</sub> pour des températures élevées. Les valeurs de conversion plus importantes pour 6CZ/15NFC<sub>f</sub> sont donc liées à une teneur en phase active plus importante dans le volume de lit catalytique (2,3 mg contre 1,7 mg de Ni+Ru) et non à l'augmentation de la quantité de CZ. Accroître la teneur en CZ n'aurait donc pas d'effet significatif sur l'activité catalytique.

Les clichés MEB (figure 2.28) réalisés sur ces deux catalyseurs permettent d'expliquer pourquoi l'activité catalytique n'a pas été augmentée avec la teneur en CZ. En effet, sur ces clichés, on observe clairement dans le cas du catalyseur 6CZ/15NFC<sub>f</sub> que la teneur en CZ ne permet pas de conserver la structure de type nanofibres et des agglomérats de CZ sont présents en surface, formant une croûte légèrement craquelée. Le bénéfice des nanofibres de carbone est donc réduit, voire perdu.

### 2.3. Catalyseurs sous forme de mousse

Tableau 2.13 Masse de phase active ( $m_{\text{Ni+Ru}}$ ), sélectivités en  $\text{CH}_4$  ( $S_{\text{CH}_4}$ ),  $\text{CO}$  ( $S_{\text{CO}}$ ) et  $\text{C}_2\text{H}_6$  ( $S_{\text{C}_2\text{H}_6}$ ) et productivité en méthane ( $P_{\text{CH}_4}$ )

Catalyseur	$m_{\text{Ni+Ru}}$ (mg)	Température (°C)	$S_{\text{CH}_4}$ (%)	$S_{\text{CO}}$ (%)	$S_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (%)	$P_{\text{CH}_4}$ ( $\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{g}_{\text{Ni}^0} \text{h}^{-1}$ )
 15NFC <sub>f</sub>	1,5	250	88,1	11,9	0,0	0,09
		300	87,3	12,7	0,0	0,46
		400	87,3	12,7	0,0	3,13
 1CZ <sub>f</sub>	1,3	250	99,3	0,0	0,7	0,18
		300	97,1	2,6	0,3	0,80
		400	91,7	8,3	0,0	3,58
 27CZ <sub>f</sub>	2,4	250	97,5	2,0	0,5	0,37
		300	98,1	1,7	0,2	1,42
		400	96,1	3,9	0,0	2,63
 1CZ/15NFC <sub>f</sub>	1,7	250	97,7	1,9	0,4	0,39
		300	97,7	2,1	0,2	1,73
		400	96,2	3,8	0,0	4,03
 6CZ/15NFC <sub>f</sub>	2,3	250	98,1	1,3	0,6	0,48
		300	98,6	1,2	0,2	1,73
		400	97,0	3,0	0,0	3,08
 NTCZA <sub>f</sub>	1,4	250	98,4	1,1	0,5	0,43
		300	97,8	1,9	0,3	1,92
		400	96,4	3,6	0,0	5,19
 NTCZB <sub>f</sub>	1,9	250	98,0	1,6	0,4	0,31
		300	97,9	1,9	0,2	1,31
		400	95,8	4,4	0,0	3,39

Les résultats des tests catalytiques réalisés sur les catalyseurs à base nanotube de CZ (NTCZA<sub>f</sub> et NTCZB<sub>f</sub>) sont présentés en figure 2.27 et dans le tableau 2.13. Ils ont été comparés aux résultats obtenus pour le catalyseur 1CZ/15NFC<sub>f</sub> qui sert de référence. NTCZA<sub>f</sub> a été préparé par oxydation de 1CZ/15NFC<sub>f</sub> à 500 °C pendant 2 h afin de simuler une évolution du catalyseur due aux conditions réactionnelles. NTCZB<sub>f</sub> a, quant à lui, été préparé en oxydant une mousse, avec 1 % massique de CZ enduit sur une mousse recouverte par 15 % massique de NFC, à 500 °C pendant 2 h avant de déposer la phase active. NTCZB<sub>f</sub> permettra donc d'observer l'activité d'un catalyseur recouvert de nanotubes de CZ.

Les courbes de conversion de  $\text{CO}_2$  des trois échantillons sont proches. Les sélectivités en méthane ( $\approx 98\%$ ), éthane ( $\approx 0,4\%$ ) et  $\text{CO}$  ( $\approx 1,5\%$ ) sont également du même ordre de grandeur pour les trois échantillons. La comparaison des valeurs de productivité montre une faible différence d'activité avant 250 °C. Au-delà de cette température, NTCZA<sub>f</sub> et 1CZ/15NFC<sub>f</sub> présentent des productivités plus importantes, respectivement de 5,2 et 4,0  $\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{g}_{\text{Ni}^0} \text{h}^{-1}$  comparé à 3,1  $\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{g}_{\text{Ni}^0} \text{h}^{-1}$  pour NTCZB<sub>f</sub>. Les résultats obtenus conduisent

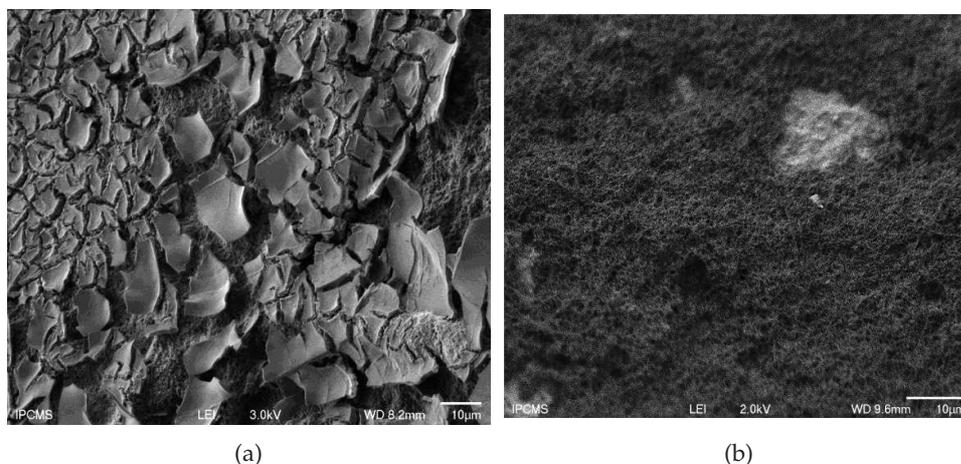


Figure 2.28 Clichés MEB de (a) 6CZ/15NFC<sub>f</sub> et (b) 1CZ/15NFC<sub>f</sub>

à deux conclusions. D'une part, les nanotubes de CZ présentent une activité plus faible que celle observée pour 1CZ/15NFC<sub>f</sub>. D'autre part, une dégradation oxydante des nanofibres structurant le catalyseur 1CZ/15NFC<sub>f</sub> n'aurait pas d'effet négatif sur son activité catalytique.

### 2.3.3.5 Variation du VVH

Les valeurs de conversion des échantillons qui ont montré les meilleurs résultats (27CZ<sub>f</sub> et 1CZ/NFC<sub>f</sub>) restent faibles : environ 7-8 % à 250 °C. Le volume de catalyseur utilisé en lit fixe est de 0,15 cm<sup>3</sup> alors que celui de la chambre réactionnelle du milli-réacteur représente 2,15 cm<sup>3</sup>. Si les mêmes flux que pour les tests en lit fixe sont utilisés, la VVH sera bien plus faible et devrait permettre d'accroître les valeurs de conversion et s'approcher ainsi des valeurs thermodynamiques. Afin d'estimer l'influence de la VVH sur l'activité catalytiques de catalyseurs sous forme de mousses, des tests catalytiques ont été réalisés à différents VVH (43 000, 12 000 et 2800 h<sup>-1</sup>) sur l'échantillon SiC<sub>2f</sub> qui présente l'activité catalytique la plus éloignée des valeurs thermodynamiques.

Les résultats des tests catalytiques réalisés sont présentés en figure 2.29. Les conversions de CO<sub>2</sub> augmentent de 2,5 à 6 % à 250 °C et 5,5 à 31 % à 300 °C lorsque la VVH est abaissée de 43 000 à 2800 h<sup>-1</sup>. Les sélectivités en méthane, quant à elles, augmentent également de 46,4 à 96,2 % à 300 °C au profit du CO lorsque la VVH diminue. Les réactions secondaires, principalement la formation de CO, sont donc défavorisées à des faibles valeurs de VVH. Abaisser la VVH ne permet pas d'accroître suffisamment les valeurs de conversion. Une hausse de la teneur en phase active, qui n'est que de 2,5 % massique, devra probablement être envisagée afin d'augmenter la conversion de CO<sub>2</sub>.

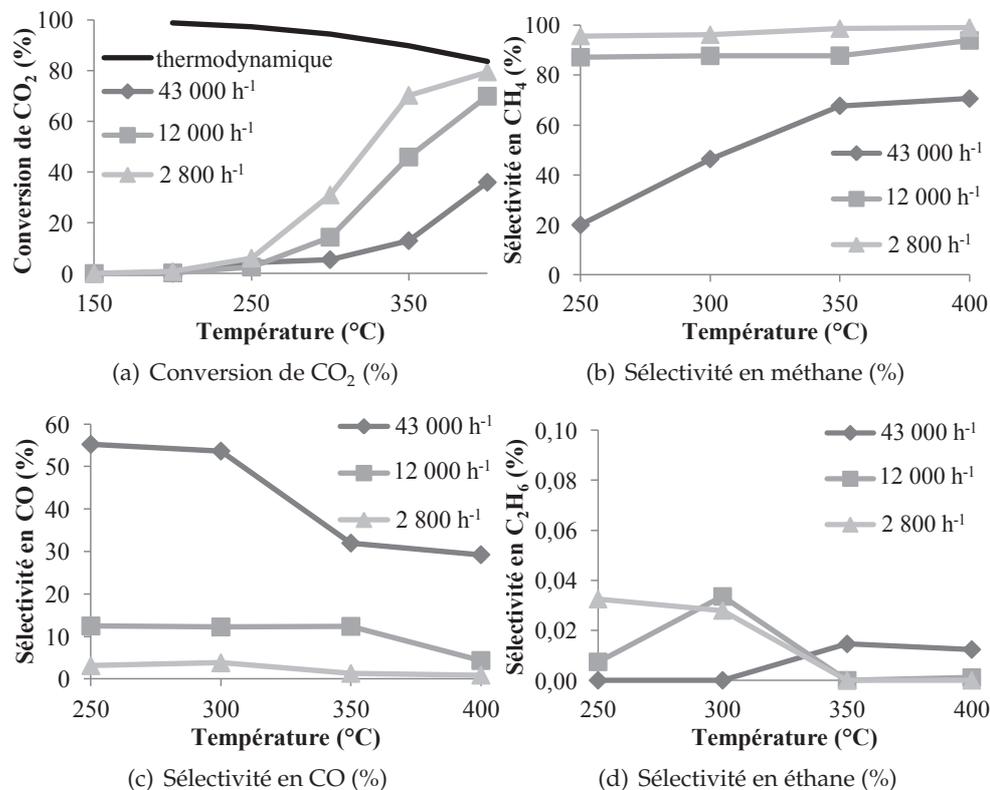


Figure 2.29 Activité catalytique de l'échantillon SIC<sub>2f</sub> en fonction de la température, sous pression atmosphérique et pour des VVH de 2 800, 12 000 et 43 000 h<sup>-1</sup>

### 2.3.4 Conclusion

La croissance de NFC permet d'augmenter de façon plus importante la surface spécifique de la mousse de départ par rapport à une enduction des mousses avec de la CZ. Cependant, les tests catalytiques en lit fixes sur les mousses ont confirmé que la présence de CZ était indispensable pour avoir une sélectivité optimale en méthane et ainsi limiter la formation de CO. Les deux catalyseurs qui ont montré les activités catalytiques les plus intéressantes sont 27 CZ<sub>f</sub> et 1CZ/15NFC<sub>f</sub>.

## 2.4 Conclusion

Les tests en lit fixe sur des poudres et des mousses ont montré la nécessité de la présence de CZ comme support catalytique afin d'obtenir une bonne activité catalytique et une excellente sélectivité en méthane.

Parmi les phases actives étudiées en lit fixe sur des catalyseurs sous forme de poudre à base de cérine-zircone, bien que le ruthénium ait montré les meilleurs

résultats, ce dernier n'a pas été retenu en raison de la possibilité de formation de carbonyles et donc la perte d'une partie de la phase active très coûteuse par sublimation. Une phase active composée de nickel permet, en présence de cérine-zircone, d'atteindre des conversions suffisantes et d'excellentes valeurs de sélectivité en méthane ( $\approx 97-99\%$ ). La présence d'une faible quantité de ruthénium est néanmoins nécessaire pour faciliter la réduction de la phase active à plus basse température. Les résultats de TPR- $H_2$  réalisée sur le catalyseur Ni+Ru/CZ<sub>p</sub> révèlent néanmoins qu'une partie de la phase active se réduit vers 400°C. Une autre procédure de réduction devra être mise au point pour les tests réalisés lors de l'étude thermique. La phase active choisie à partir des tests réalisés en lit fixe est du nickel dopé au ruthénium.

Pour les tests catalytiques sur des mousses, différents washcoats ont été étudiés et leur procédure de dépôt et/ou synthèse mise au point pour un ancrage sur un support de type mousse cellulaire en SiC- $\beta$  (taille de cellules  $\approx 2700\ \mu\text{m}$ ).

Une procédure expérimentale pour la croissance de nanofibres de carbone par CVD, en vue d'augmenter la surface d'ancrage du catalyseur, a été mise au point pour les mousses utilisées lors de cette étude et a permis d'augmenter leurs surfaces spécifiques de 50 %.

Des méthodes d'enduction des mousses « nues » et recouvertes de nanofibres, en plongeant les échantillons dans une solution de précurseur de propionates CZ, ont également été mises au point. La procédure de calcination des échantillons recouverts de nanofibres ne peut être réalisée comme pour les poudres (6 h à 500 °C sous air), mais nécessite une procédure en deux étapes : sous air à 200 °C, puis sous azote à 500 °C, pour dégrader les précurseurs propionates. Dans le cas des mousses « nues », la qualité de l'ancrage augmente lorsque la concentration de la solution de précurseur diminue. Une solution à 0,47 M permet un très bon ancrage avec des pertes négligeables lors du test d'ancrage aux ultrasons. Les échantillons recouverts de nanofibres de carbone, quant à eux, nécessitent une solution de précurseur de très faible concentration ( $\approx 0,094\ \text{M}$ ) afin de maintenir la structure fibre dans le cas des nanofibres de carbone.

La présence de nanofibres permet d'avoir une meilleure productivité en méthane qu'une mousse de SiC « nue » en raison d'une meilleure conversion de  $\text{CO}_2$ , ainsi qu'une meilleure sélectivité en méthane (87-88 % contre 75-79 %).

Cependant, comme pour les poudres, la présence de cérine-zircone permet, même avec une teneur de 1 %, d'avoir une sélectivité en méthane optimale de l'ordre de 98-99 % et d'accroître la productivité en méthane avec la teneur en cérine-zircone.

L'association de la cérine-zircone et des nanofibres de carbone (1CZ/NFC<sub>f</sub>), avec une teneur maximale de 1 % massique afin de conserver la structure de type nanofibres, permet d'obtenir une activité catalytique semblable au

catalyseur 27CZ<sub>f</sub>. De plus, il a été démontré qu'une oxydation des nanofibres de carbone, simulée par la synthèse de l'échantillon NTCZA<sub>f</sub>, due aux conditions réactionnelles n'affecterait pas l'activité catalytique de ce type de catalyseur.

Les catalyseurs 27CZ<sub>f</sub> et 1CZ/NFC<sub>f</sub> ont été choisis pour l'étude thermique car ils ont montré les meilleurs résultats vis-à-vis de la conversion de CO<sub>2</sub> et de la sélectivité en méthane. Les conditions expérimentale (VVH, teneur en phase active) dans le milli-réacteur devront cependant être optimisées afin d'accroître les valeurs de conversion pour générer suffisamment de chaleur lors de l'étude thermique.



## Milli-réacteur structuré : caractérisation, optimisation et tests catalytiques

Dans ce chapitre, une étude hydrodynamique du réacteur sera tout d'abord présentée. Deux échantillons de mousses de SiC- $\beta$  avec des tailles de cellules différentes seront étudiés avant et après y avoir fait croître des nanofibres de carbone (NFC). Cette étude a pour objectif de déterminer la présence de volume mort ou de court-circuit au sein du réacteur et d'étudier l'incidence de la présence de NFC sur son hydrodynamique.

Dans un second temps, des tests en milli-réacteur, sans caméra thermique, réalisés sur des mousses enduites de cérine-zircone (CZ) puis imprégnées avec la phase active choisie (nickel et ruthénium) seront présentés. Ces tests ont pour objectif d'affiner les conditions opératoires (teneur en phase active, débits, etc...) pour l'étude thermique du catalyseur par thermographie infrarouge.

Pour finir, une étude thermique, réalisée sur les deux échantillons sélectionnés précédemment, sera présentée : une mousse de SiC enduite de CZ et une mousse de SiC recouverte de NFC enduites de CZ, puis imprégnées avec la phase active choisie (Ni+Ru). La croissance de NFC sur la mousse de SiC a été réalisée afin d'augmenter la surface spécifique du support et ainsi favoriser une meilleure dispersion de la phase active permettant d'augmenter l'activité catalytique. Les NFC sont également connus pour être de bons conducteurs thermiques, ce qui devrait permettre d'évacuer plus facilement la chaleur générée au cours de la réaction. L'intérêt des NFC sera révélée par l'étude thermique en comparant les deux échantillons choisis.

### 3.1 Etude hydrodynamique

Deux tailles de cellules ont été choisies : 1200  $\mu\text{m}$  ( $\text{SiC}_{1200}$ ) et 2700  $\mu\text{m}$  ( $\text{SiC}_{2700}$ ). Ces deux échantillons ont été recouverts de NFC par la méthode CVD (Chemical Vapor Deposition) optimisée dans le chapitre 2. Les échantillons ont dans un premier temps été caractérisés : par ATG afin de déterminer leur teneur en NFC, des clichés MEB ont été réalisés afin d'évaluer l'homogénéité du réseau de NFC et la porosité de échantillons a été mesurée. Une étude hydrodynamique a été réalisée afin d'exclure la présence de volume mort ou court circuit au sein du milli-réacteur structuré (MRS), ainsi que de définir l'influence d'un washcoat de type NFC sur l'hydrodynamique du réacteur.

#### 3.1.1 Principe de la méthode

Le milli-réacteur utilisé pour l'étude est composé de deux plaques en plexiglas de dimension : 5 x 18 x 120 mm. La longueur de la chambre réactionnelle utilisée pour cette étude est cinq fois plus longue que celle du réacteur qui sera utilisé pendant les tests catalytiques. La taille de la chambre a été augmentée afin d'accroître le temps de passage et ainsi d'améliorer la précision des mesures.

La technique du traceur en phase gaz utilisée (figure 3.2) est celle décrite par Saber *et al.*<sup>1</sup>. Les flux de gaz utilisés, l'azote comme gaz vecteur et l'argon en tant que traceur, sont contrôlés par des débitmètres massiques Brooks et compris entre 2 et 5 L h<sup>-1</sup> (gamme de débits similaire aux tests catalytiques). Le système d'injection comprend trois électrovannes (Brükert Model 00126149) contrôlées par un boîtier électronique, permettant d'assurer des injections de type Dirac avec un intervalle de 4 minutes. Le pic d'argon généré pendant 250 ms est alors mesuré par un spectromètre de masse quadripolaire en entrée et en sortie du réacteur avec une résolution temporelle de 25 ms. Cette technique permet d'obtenir des courbes de distribution du temps de séjour (DTS) par déconvolution des signaux d'entrée et de sortie selon l'équation (3.1). A partir de ces courbes et des temps de séjours expérimentaux qui en découlent, la présence de volumes morts, volumes stagnants ou courts-circuits pourront être observés. Le volume mort pourra être décelé en comparant le temps de séjour expérimental au temps de passage théorique calculé. La présence de volumes stagnants peut être directement observée à partir des courbes de DTS et est caractérisée par une trainée à la fin de la courbe, comme le montre la figure 3.1 (a)<sup>2</sup>. Les courts-circuits sont également visibles sur les courbes DTS par l'observation de pics précédant la courbe principale, comme l'illustre la figure 3.1 (b)<sup>2</sup>. La dispersion axiale ( $D_{ax}$ ) a été calculée en utilisant la méthode de déconvolution décrite dans les travaux de Saber *et al.*<sup>1</sup> à partir

---

1. M. SABER, C. PHAM-HUU, D. EDOUARD. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, , 121011161842008.

2. J. VILLERMAUX, *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, (éd. : TECHNIQUE & DOCUMENTATION), Lavoisier, 2e édition, **1993**, p. 448.

de la fonction de distribution des temps de séjours  $E(t)$  définie par l'équation (3.2) ajustée partir aux courbes DTS obtenues expérimentalement.

E E(t)

(a) Volume stagnant

E E(t)

(b) Court-circuit

Figure 3.1 Exemple de courbes de distribution des temps de séjour dans le cas d'un volume mort ou d'un court-circuit<sup>2</sup>

$$E(t) = \frac{1}{2\tau \sqrt{\pi Bo \frac{t}{\tau}}} \exp\left(-\frac{\left(1 - \frac{t}{\tau}\right)^2}{4Bo \frac{t}{\tau}}\right) \quad (3.1)$$

$$Bo = \frac{D_{ax}}{uL} \quad (3.2)$$

avec  $\tau$  le temps de séjour (s),  $Bo$  le nombre adimensionnel de Bodenstein,  $t$  le temps (s),  $D_{ax}$  le coefficient de dispersion hydrodynamique ( $m^2 s^{-1}$ ),  $u$  la vitesse interstitielle du fluide où  $u = U/\varepsilon$  ( $m s^{-1}$ ),  $U$  la vitesse superficielle du fluide ( $m s^{-1}$ ),  $\varepsilon$  la porosité (sans dimension) et  $L$  la longueur du réacteur (m).

### 3. MILLI-RÉACTEUR STRUCTURÉ : CARACTÉRISATION, OPTIMISATION ET TESTS CATALYTIQUES

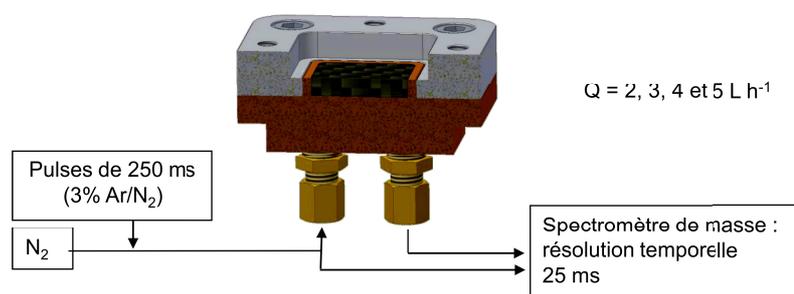


Figure 3.2 Représentation schématique du montage utilisé pour l'étude hydrodynamique

#### 3.1.2 Caractérisation des échantillons étudiés

##### Croissance des nanofibres de carbone sur les mousses étudiées

La synthèse des NFC a été réalisée par CVD en suivant le protocole décrit dans le chapitre 2 (p.29) à partir d'un dépôt de 3%massique de Ni<sup>0</sup>. Les échantillons ont été soumis aux ultrasons afin d'éliminer d'éventuelles NFC mal ancrées sur le support.

##### Caractérisations

La teneur en NFC synthétisées sur les mousses de SiC, déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG) (voir procédure expérimentale en section 2.1.1 p.28), est présentée dans le tableau 3.1. Les teneurs en NFC mesurées par ATG sont respectivement de 23 et 16 % massique (ou 74 et 45 mg cm<sup>-3</sup>) pour les mousses 23NFC/SiC<sub>1200</sub> et 16NFC/SiC<sub>2700</sub>. La quantité de NFC recouvrant la mousse SiC<sub>2700</sub> est plus faible que pour l'échantillon SiC<sub>1200</sub>. En effet, la teneur Ni<sup>0</sup>, déposée pour la croissance par CVD, était de 3%massique pour les deux échantillons, or la mousse de SiC<sub>2700</sub> est moins dense que SiC<sub>1200</sub>, induisant une teneur volumique en nickel plus faible.

Tableau 3.1 Dimensions des différents échantillons : diamètre de fenêtre a (μm), diamètre de cellule φ (μm), taille de pont d<sub>s</sub> (μm) et porosité ε

Echantillon	Diamètre des fenêtres a (μm)	Diamètre de cellule φ (μm)	Taille de pont d <sub>s</sub> (μm)	Porosité ε	Teneur en NFC (mg cm <sup>-3</sup> )	Teneur en NFC (%)
SiC <sub>1200</sub>	510	1200	121	0,77	/	/
23NFC/SiC <sub>1200</sub>	-	-	-	0,70	74	23
SiC <sub>2700</sub>	1146	2700	226	0,90	/	/
16NFC/SiC <sub>2700</sub>	-	-	-	0,84	45	16

Des clichés MEB ont été réalisés sur les différentes mousses étudiées (figure 3.3). Les ponts sont de forme triangulaire et sont creux. Ceci résulte de

### 3.1. Etude hydrodynamique

la méthode de synthèse des mousses de SiC- $\beta$ , qui est une synthèse à mémoire de forme à partir de mousses de polyuréthane<sup>3-6</sup>. Une part importante des cellules de l'échantillon SiC<sub>1200</sub> sont bouchées, ce qui n'est pas le cas pour SiC<sub>2700</sub>. Le diamètre des NFC est compris entre 20 et 50 nm, taille généralement observée lorsque l'éthane est utilisé comme réactif pour la croissance de NFCs catalysé par du nickel<sup>7</sup>. Sur les deux échantillons avec NFC, les clichés réalisés révèlent un réseau de NFC très dense recouvrant entièrement la surface de la mousse sans obstruer de cellules ou fenêtres.

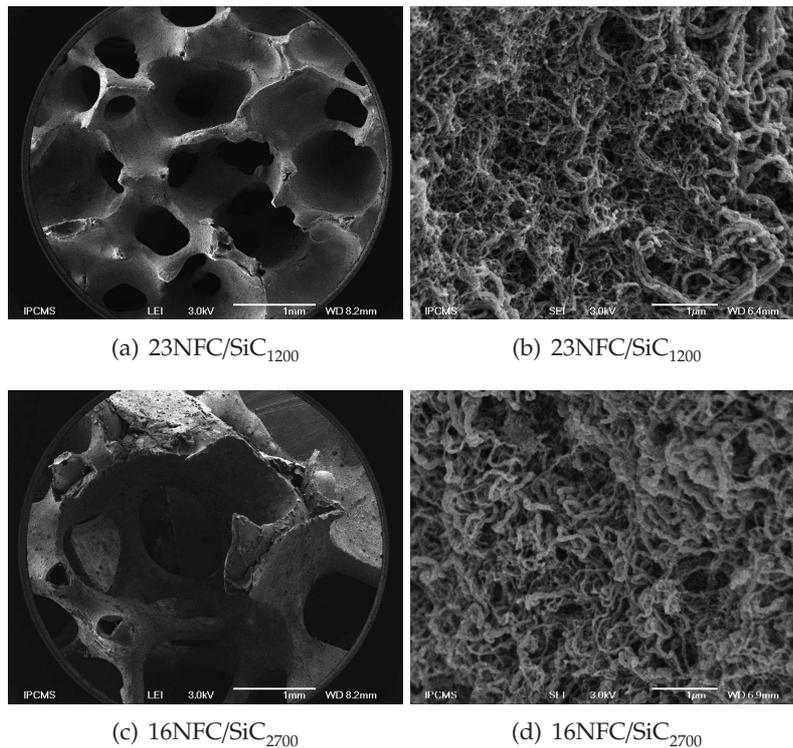


Figure 3.3 Clichés MEB des échantillons recouverts de NFC

Les dimensions caractéristiques des mousses étudiées (diamètres de fenêtre, diamètre de cellule et taille de ponts), mesurées à partir des clichés MEB, sont présentées dans le tableau 3.1. Ces valeurs représentent des moyennes statistiques de mesures effectuées sur des séries de clichés MEB pris pour les

3. J.-M. LEDOUX, J.-L. GUILLE, S. HANTZER, D. DUBOTS, « Process for the production of silicon carbide with a large specific surface area and use for high-temperature catalytic reactions », US4914070 A, **1990**.

4. J.-M. LEDOUX, S. HANTZER, C. PHAM-HUU, J. GUILLE, M.-P. DESANEUX. *J. Catal.* **1988**, *114*, 176–185.

5. J.-M. LEDOUX, C. PHAM-HUU. *Catal. Today* **1992**, *15*, 263–264.

6. N. KELLER, C. PHAM-HUU, S. ROY, M. J. LEDOUX. *J. Mater. Sci.* **1999**, *34*, 3189–3202.

7. N. a. JARRAH, J. G. van OMMEN, L. LEFFERTS. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1590.

échantillons de mousses SiC<sub>1200</sub> et SiC<sub>2700</sub>. Les valeurs de porosité également présentées dans le tableau 3.1 ont été obtenues par la mesure du volume de vide déterminé par ajout d'un volume connu d'éthanol (équation (3.3)).

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{éthanol}}}{V_{\text{mousse}}} \quad (3.3)$$

avec  $\varepsilon$  la porosité,  $V_{\text{éthanol}}$  le volume d'éthanol (m<sup>3</sup>) et  $V_{\text{mousse}}$  le volume apparent de la mousse (m<sup>3</sup>)

Pour les deux types de mousse, une diminution importante de la porosité est observée après croissance des NFC, ce qui est en accord avec les résultats de Vanhaecke et al.<sup>8</sup>.

### 3.1.3 Résultats et discussion

Les signaux d'entrée et de sortie du traceur (Ar) mesurés par spectrométrie de masse ont permis dans un premier temps, par déconvolution de ces signaux selon la méthode décrite par Saber *et al.*<sup>1</sup>, de tracer les courbes de distribution des temps de séjour en fonction du débit pour les mousses nues et avec NFC (figure 3.4). Pour tous les échantillons étudiés (SiC<sub>1200</sub>, SiC<sub>2700</sub>, 23NFC/SiC<sub>1200</sub> et 16NFC/SiC<sub>2700</sub>), le temps de séjour augmente quand la vitesse du flux diminue.

Dans le cas des échantillons SiC<sub>1200</sub> et 23NFC/SiC<sub>1200</sub>, les pics obtenus (figure 3.4 (a) et (b)) présentent une faible asymétrie aux faibles débits (2 et 3 L h<sup>-1</sup>). Une traînée supposant la présence d'un volume mort est visible pour ces débits. Saber *et al.* ont montré que ce phénomène était principalement dû à la présence de cellules bouchées au sein de la mousse et non à un problème de design du réacteur. En effet, on peut remarquer que pour les débits plus élevés ce phénomène diminue. La superposition des courbes de SiC<sub>1200</sub> et 23NFC/SiC<sub>1200</sub> (figure 3.4 (c)) révèle un faible décalage d'environ 2 s entre les maxima des courbes. Ce dernier peut être attribué au réseau de NFC recouvrant la surface de la mousse, ainsi qu'aux incertitudes expérimentales (débit, superposition des courbes, répétabilité du Dirac d'entrée, etc...).

Pour les échantillons SiC<sub>2700</sub> et 16NFC/SiC<sub>2700</sub>, dont les courbes DTS sont présentées en figure 3.4 (d) et (e), les pics obtenus sont symétriques. Il n'y a donc pas de court-circuit ou de volume mort significatif au sein du MRS. La superposition des données à 3 L h<sup>-1</sup> (figure 3.4 (f)) de SiC<sub>2700</sub> et 16NFC/SiC<sub>2700</sub> est satisfaisante.

Afin de corroborer ces observations, une comparaison des temps de séjour théoriques en fonction des temps de séjour expérimentaux est présentée figure 3.5. Le temps de séjour théorique correspondant au temps de passage du fluide dans le réacteur est calculé selon l'équation (3.4).

---

8. E. VANHAECKE, S. IVANOVA, A. DENEUVE, O. ERSSEN, D. EDOUARD, G. WINÉ, P. NGUYEN, C. PHAM, C. PHAM-HUU. *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 4654.

### 3.1. Etude hydrodynamique

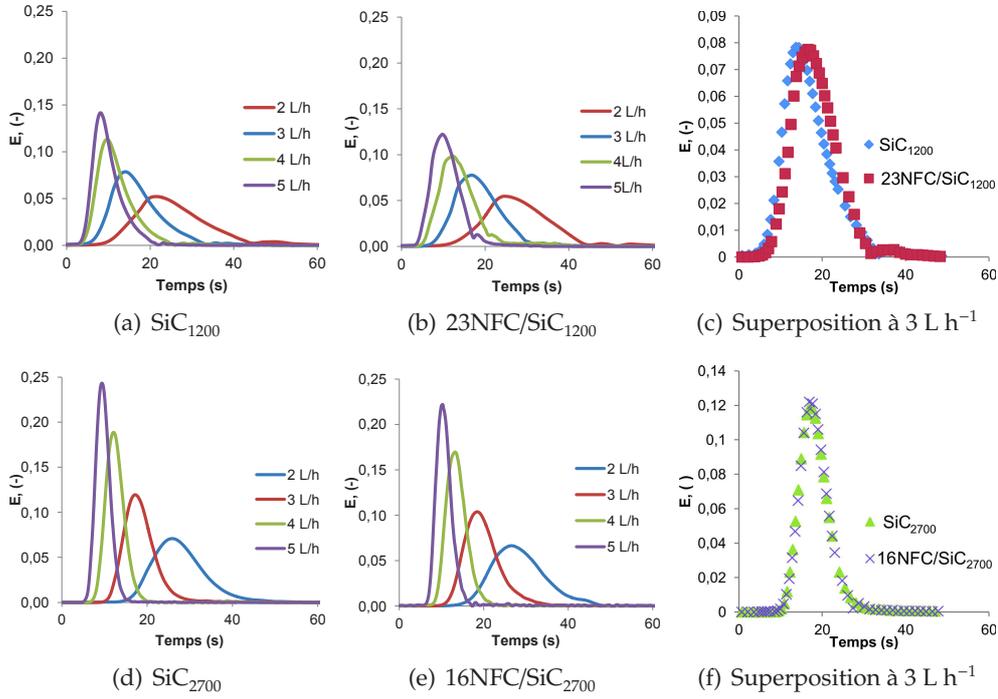


Figure 3.4 Courbes de distribution des temps de séjour

$$\tau_{th} = \frac{\varepsilon V_R}{Q} \quad (3.4)$$

avec  $V_R$  ( $m^3$ ) le volume du réacteur vide,  $\varepsilon$  la porosité et  $Q$  le débit ( $m^3 s^{-1}$ ).

Les temps de séjour expérimentaux ont été calculés directement par optimisation du modèle de dispersion axiale (Saber *et al.*<sup>1</sup>) à partir des courbes expérimentales  $E(t)$ . Les mesures ont été répétées cinq fois afin d'estimer l'écart-type sur chaque mesure. Ce dernier est de l'ordre de  $10^{-3} - 10^{-4}$  s pour tous les points expérimentaux. Une série de mesures avec le réacteur vide (blanc) a été réalisée. Un écart maximum de 3% a été mesuré entre les valeurs théoriques (équation (3.4)) et les valeurs expérimentales. Cet écart est principalement dû aux incertitudes sur les flux ainsi qu'aux approximations liées aux mesures de porosités. Aucune différence significative indiquant la présence d'un volume mort, n'a été observée entre les temps de séjours théoriques et expérimentaux.

On peut conclure, en accord avec les travaux de Saber *et al.*, que, dans nos conditions, il n'y a pas de volume mort ou de court circuit au sein du réacteur qui pourrait être néfaste à la réaction. De plus, cette étude a montré qu'il n'y a pas d'effet majeur sur l'hydrodynamique globale (apparition de

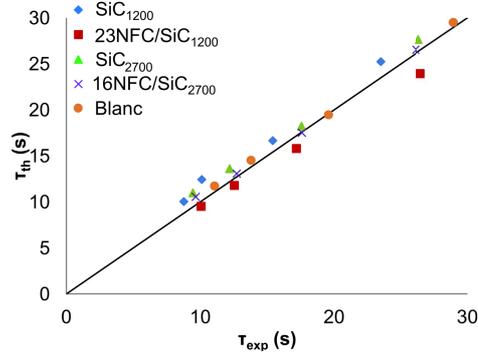


Figure 3.5 Temps de séjour théoriques en fonction des temps de séjour expérimentaux

rétro-volume, bouchage, etc...) du réacteur dû à la présence des NFC. A partir de ces résultats, nous allons également supposer qu'un dépôt homogène de cérine-zircone, pour les quantités utilisées dans cette thèse, n'aura pas d'influence sur l'hydrodynamique du réacteur.

Les valeurs de dispersion axiales des différents échantillons présentés, calculées suivant l'équation (3.2), ont été représentées de deux façons différentes en figure 3.6. La figure 3.6 (a) représente la dispersion axiale en fonction de la vitesse superficielle du fluide. La dispersion axiale augmente avec la vitesse du fluide. Dans les travaux de Saber<sup>1</sup>, pour des mousses de SiC similaires, les valeurs de  $D_{ax}$  pouvaient être approximées par une fonction linéaire proportionnelle à la vitesse superficielle du fluide. Dans nos conditions, nous obtenons deux corrélations :  $D_{ax} = 1,1 \cdot 10^{-3} U$  pour les mousses SiC<sub>2700</sub> (valeurs similaires à celles obtenues par *Saber et al.*<sup>1</sup>) et  $D_{ax} = 11,0 \cdot 10^{-3} U$  pour les mousses SiC<sub>1200</sub>. Une variation importante des valeurs de dispersions axiales a également été observée dans les travaux de *Saber et al.*<sup>1</sup> pour une mousse de type 890 μm qui présentait également un nombre important de cellules bouchées.

La comparaison des mousses recouvertes de NFC avec les mousses nues correspondantes présente des valeurs de dispersions axiales similaires. La présence de NFC n'a donc aucun effet significatif sur la dispersion du fluide.

Dans la littérature, les données concernant les phénomènes de dispersion, dans le cas des lits fixes, sont souvent exprimées sous la forme de «  $D_{ax}/Sc \cdot D_m$  » en fonction du Reynolds interstitiel (équation 3.5) :

$$\frac{D_{ax}}{Sc D_m} = \frac{Re_i}{Pe} \quad (3.5)$$

$$\text{avec } Pe = \frac{u \phi}{D_{ax}}, Re_i = \frac{u \rho_{N_2} \phi}{\mu_{N_2}} \text{ et } Sc = \frac{\mu_{N_2}}{\rho_{N_2} D_m}$$

### 3.1. Etude hydrodynamique

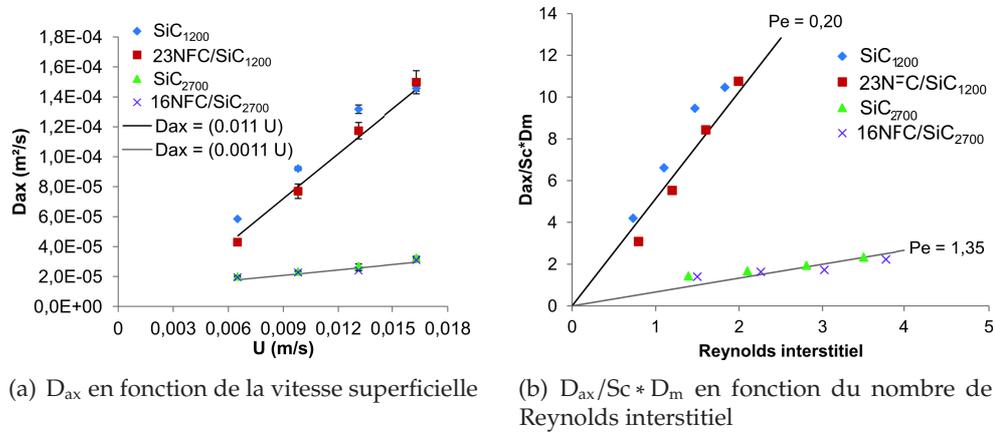


Figure 3.6 Dispersion axiale

où  $Pe$  est le nombre de Peclet,  $Re_i$  le nombre interstitiel de Reynolds et  $Sc$  le nombre de Schmidt.

La figure 3.6 (b) présente les valeurs de «  $D_{ax}/Sc D_m$  » en fonction du nombre interstitiel de Reynolds ainsi que les valeurs de Peclet obtenues pour les deux lots de mousses. Les mousses  $SiC_{1200}$  et  $SiC_{2700}$  présentent à nouveau des profils différents. Cependant, dans les deux cas, il n'y a pas de différences importantes observées entre les mousses avec et sans NFCs. Les mousses  $SiC_{1200}$ , quant à elles, présentent un  $Pe$  beaucoup plus faible, de l'ordre de 0,20, en raison de ses nombreux pores bouchés (figure 3.3). La mousse  $SiC_{2700}$  présente un nombre de Peclet de 1,35 qui est proche de la valeur observée dans la littérature pour ce type d'échantillon ( $Pe=1\pm 0,25$ )<sup>1</sup>.

#### 3.1.4 Conclusion

Une étude hydrodynamique d'un milli-réacteur structuré (MRS) composé de mousses cellulaires avec et sans NFC a été réalisée à partir de la technique du traceur en phase gaz. Les courbes de distribution de temps de séjour obtenues confirment l'absence de court-circuit, de volume mort ou de volume stagnant significatif pour la réaction. Les valeurs du nombre de Peclet obtenues sont cohérentes avec les valeurs de la littérature ( $Pe \approx 1$ ). Une déviation similaire à celle obtenue par *Saber et al.*<sup>1</sup> lors de la présence importante de cellules bouchées a été observée. D'autres investigations sont nécessaires pour mieux comprendre ce phénomène. Les résultats obtenus indiquent également l'absence de déviations significatives de l'hydrodynamique des MRS lorsqu'un washcoat du type NFC est réalisé. Ces résultats permettent d'affirmer que jusqu'à des teneurs de l'ordre de  $74 \text{ mg cm}^{-3}$  ( $\approx 25\%$  massique) de NFC, celles-ci se comportent comme un simple washcoat et permettent donc d'augmenter la surface spécifique sans modification majeure de l'hydrodynamique du

réacteur.

Les échantillons SiC<sub>2700</sub> ont été choisis pour mener les tests catalytiques en RMS car ils ne présentaient pas de cellules bouchées, susceptibles d'influer sur l'hydrodynamique du réacteur.

## 3.2 Tests catalytiques (réacteur sans hublot)

Des tests catalytiques dans un RMS sans hublot ont été réalisés afin de valider le choix de catalyseur et vérifier s'il est assez actif à 220 °C (condition maximale d'utilisation du hublot) en vue du suivi de la réaction par imagerie thermique. Le procédé de pré-activation du catalyseur, la teneur en washcoat (CZ) et en phase active (nickel) seront optimisés dans cette partie.

### 3.2.1 Mise au point

#### 3.2.1.1 Montage réactionnel

Le montage réactionnel utilisé pour les tests catalytiques dans le milli-réacteur structuré est présenté en figure 3.7. Les éléments (1) à (3) et (7) à (9) sont les mêmes que ceux utilisés pour le montage en lit fixe. Le réacteur est immergé dans un bain (5), afin de permettre un chauffage homogène et une meilleure évacuation de la chaleur, en cas de forte exothermicité, par rapport à un chauffage électrique. La circulation et le chauffage du fluide caloporteur (4) alimentant le bain sont réalisés par un thermostat à circulation Lauda XT 4 HW. Afin de pouvoir atteindre des températures de l'ordre de 220 °C dans le bain, la température de consigne au niveau du bain thermostaté à circulation est comprise entre 250 et 260 °C. A ces températures, les différents fluides caloporteurs présents sur le marché nécessitent de travailler en système fermé. En effet, les huiles de silicones permettent de travailler jusqu'à 270 °C mais libèrent du benzène (180 °C) et du formaldéhyde (150 °C) par dégradation oxydante. De plus, elles polymérisent rapidement lorsqu'elles sont utilisées à 270 °C. Elles ne peuvent donc pas être employées dans notre cas. Le fluide caloporteur utilisé dans ce montage (Ultra 350 de Lauda), quant à lui, permet de travailler jusqu'à 350 °C en système fermé.

Le bain (5) contenant le MRS a donc été muni d'un couvercle amovible dont l'étanchéité est assurée par un joint en fibres élastomère (Klingersil C-4500) pouvant être utilisé jusqu'à 400 °C. Le même joint est choisi pour assurer l'étanchéité du MRS.

Un capteur de pression placé en amont du lit catalytique (6) permet de vérifier l'étanchéité de la chambre réactionnelle en la soumettant à une pression de 1,5 bar en statique pendant au moins 12 h.

Les gaz réactionnels sont préchauffés par une ligne chauffante (en rouge sur le schéma) placée en amont du lit catalytique et par le bain (5) dans lequel est plongé le MRS, assurant ainsi le préchauffage des gaz en amont du réacteur.

## 3.2. Tests catalytiques (réacteur sans hublot)

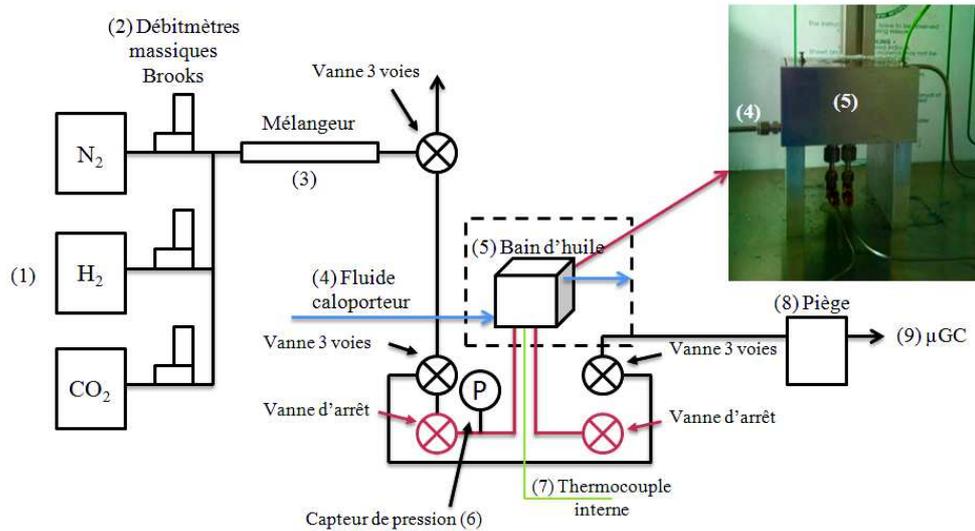


Figure 3.7 Schéma du bâti catalytique avec le RMS (sans hublot)

### 3.2.1.2 Limitations de transferts de chaleur et de matière

Les conditions réactionnelles et la configuration du réacteur devraient, à priori, exclure des limitations de transfert de matière ou de chaleur qui pourraient influencer les résultats expérimentaux. Seuls les transferts externes seront vérifiés dans ce chapitre, les transferts internes seront considérés comme étant négligeables.

#### Transfert de matière externe

L'absence de gradient de concentration de matière, dû à des phénomènes de limitation de transfert de matière externe, est vérifiée à partir de la théorie du film stagnant par le calcul de la fraction de résistance externe  $f_{ex}$  selon l'équation (3.6). Les limitations de transferts externes peuvent être négligées pour une fraction de résistance externe inférieure à 0,05.

$$f_{ex} = \frac{\bar{r}_p L_n}{k_D C_{ex}} \quad (3.6)$$

Pour l'estimation du facteur de friction, les caractéristiques du flux réactionnel, du support de catalyseur et les conditions réactionnelles sont les suivantes :

- $L_n$  représente la dimension caractéristique d'un milieu poreux (m), qui peut être calculée de deux manières différentes dans le cas des mousses.  $L_1$  est obtenu selon l'équation (3.7) si l'on considère qu'un diamètre de pont est équivalent à celui d'une particule.  $L_2$ , obtenu selon l'équation

(3.8), est basé sur les travaux de Lacroix *et al.*<sup>9</sup>, qui proposent de calculer un diamètre équivalent à partir de l'estimation de la surface spécifique. Le diamètre de pont  $d_s$  utilisé ici est de 226  $\mu\text{m}$  ;

- La vitesse apparente de la réaction  $\bar{r}$  est de  $0,8 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}$  pour une valeur de conversion de  $\text{H}_2$  de 10 %, une porosité  $\varepsilon$  de 0,84 et un flux total de  $2 \text{ L h}^{-1}$  ;
- La conductance de transfert de matière externe  $k_D$  a été calculée d'après les nombres de Sherwood, Schmidt et Reynolds (équations (3.9)) ;
- La surface spécifique  $a_c$  de  $1219 \text{ m}^{-1}$  a été calculée d'après le modèle décrit par Tri *et al.*<sup>10</sup> ;
- La vitesse superficielle du fluide  $u_f$  est de  $0,006 \text{ m s}^{-1}$  ;
- La viscosité cinématique du fluide  $\nu$  considérée est celle du composé le plus visqueux, l'hydrogène, avec une valeur de  $3,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  ;
- La valeur de diffusivité moléculaire  $D_m$  utilisée est celle des gaz TPN pour une température de  $220 \text{ }^\circ\text{C}$ , dont la valeur est de  $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  ;
- La concentration à l'extérieur du film  $C_{ex}$  utilisée est celle de l'hydrogène, gaz le plus visqueux du mélange, avec une valeur de  $16,2 \text{ mol m}^{-3}$ .

$$L_1 = \frac{d_p}{6} = \frac{d_s}{6} \quad (3.7)$$

$$L_2 = \frac{d_p}{6} = \frac{1,5d_s}{6} \quad (3.8)$$

$$Sh = (a_c d_s Re^{1/2} Sc^{1/3}) = \frac{k_D d_s}{D_m}, Re_1 = \frac{u_f d_s}{\nu} \text{ et } Sc = \frac{\nu}{D_m} \quad (3.9)$$

Les facteurs de friction sont de 0,0003 et 0,0006 pour  $L_1$  et  $L_2$  respectivement. Quelle que soit l'hypothèse de départ, il n'y a pas de limitation de transfert externe de matière pour les conditions réactionnelles définies.

### Isothermicité du réacteur

L'absence de gradient de température sur l'épaisseur de la chambre réactionnelle peut être estimée à partir du critère de Mears<sup>11,12</sup> selon l'équation (3.10).

---

9. M. LACROIX, P. NGUYEN, D. SCHWEICH, C. PHAM HUU, S. SAVIN-PONCET, D. EDOUARD. *Chem. Eng. Sci.* **2007**, *62*, 3259–3267.

10. T. T. HUU, M. LACROIX, C. PHAM HUU, D. SCHWEICH, D. EDOUARD. *Chem. Eng. Sci.* **2009**, *64*, 5131–5142.

11. D. MEARS. *J. Catal.* **1971**, *20*, 127–131.

12. Y. LIU, D. EDOUARD, L. D. NGUYEN, D. BEGIN, P. NGUYEN, C. PHAM, C. PHAM-HUU. *Chem. Eng. J.* **2013**, *222*, 265–273.

$$(1 - \varepsilon)\bar{r}_p|\Delta H|\frac{E_a d_h^2}{R 4\lambda_{eff} T_p^2} \left(1 + 8\frac{\lambda_{eff}}{U d_h}\right) < 0,4 \quad (3.10)$$

Pour l'évaluation du critère de Mears, les caractéristiques du support et ses conditions réactionnelles sont les suivantes :

- La fraction de vide  $\varepsilon$  est de 0,84 ;
- La conductivité thermique effective  $\lambda_{eff}$  a été estimée à  $0,35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  à partir du modèle développé par Edouard *et al*<sup>13,14</sup> ;
- La vitesse apparente de la réaction  $\bar{r}$  est de  $0,2 \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-3}$  pour une valeur de conversion de  $\text{CO}_2$  de 10 %, une porosité  $\varepsilon$  de 0,85 et un flux total de  $2 \text{ L h}^{-1}$  ;
- L'enthalpie absolue de la réaction  $|\Delta_r H|$  est de  $165 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;
- L'énergie d'activation de la réaction est de  $E_a = 106 \text{ kJ mol}^{-1}$  ;
- La constante universelle des gaz parfait R est de  $8,3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$  ;
- La température à la paroi  $T_p$  est de  $493 \text{ K}$  ;
- Le critère de Mears ayant initialement été établi pour un réacteur tubulaire, ici, le diamètre hydraulique équivalent  $d_h$  est déterminé par la relation suivante  $d_h = \frac{4\text{Section}}{\text{Perimètre}} = \frac{4(e \times l)}{2(e + l)} = 7,8 \text{ mm}$  (où  $e$  est l'épaisseur de la mousse et  $l$  est la largeur de la mousse) ;
- Le coefficient d'échange thermique global  $U$  qui est de  $84 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$  a été déterminé par la corrélation usuelle de Froment<sup>16</sup> et le coefficient de transfert interne donné par Edouard *et al*<sup>14</sup> :  $\frac{1}{U} = \frac{d_h}{8\lambda_{eff}} + \frac{1}{h}$ , avec  $h$  compris entre  $100$  et  $120 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$

Une valeur de 0,06, bien inférieure à la valeur limite de 0,4, est obtenue à partir de ces données. Il n'y a donc pas de gradient de température dans l'épaisseur ( $e=5 \text{ mm}$ ) de la mousse cellulaire. Le réacteur est donc considéré comme isotherme pour les supports utilisés et dans ces conditions réactionnelles.

#### 3.2.1.3 Conversion visée

Avant de réaliser les tests en MRS, il est nécessaire de définir la conversion minimale souhaitée afin de générer suffisamment de chaleur au cours de la réaction et permettre d'observer un gradient de température et/ou des points chauds lors des tests suivis pas thermographie IR. Néanmoins, la

13. D. EDOUARD. *AIChE J.* **2011**, *57*, 1646–1651.

14. D. EDOUARD, T. TRUONG HUU, C. PHAM HUU, F. LUCK, D. SCHWEICH. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2010**, *53*, 3807–3816.

15. F. KOSCHANY, D. SCHLERETH, O. HINRICHSEN. *Appl. Catal. B Environ.* **2016**, *181*, 504–516.

16. G. F. FROMENT, K. B. BISCHOFF, J. DE WILDE, *Chemical reactor analysis and design*, t. 47, (éd. : JOHN WILEY & SONS), Hoboken, 3rd, **2011**, p. 860.

chaleur générée ne doit pas être trop importante au risque de dégrader le hublot en ZnSe. La différence de température générée par la réaction, si l'on suppose que le réacteur est adiabatique ( $\Delta T_{ad}$ ), a été calculée suivant l'équation (3.11). Lors de l'hydrogénation catalytique de  $\text{CO}_2$ , le produit majoritaire formé est le méthane, avec une sélectivité avoisinant les 98 %. Cette réaction est exothermique ( $\Delta_R H_{25^\circ\text{C}} = -165 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Les sous-produits observés sont le CO, formé par la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS) qui est endothermique ( $\Delta_R H_{25^\circ\text{C}} = 41 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), et de l'éthane dans des proportions négligeables. L'estimation de la quantité d'énergie produite ( $Q$ ) au cours de la réaction sera uniquement réalisée en tenant compte de la méthanation de  $\text{CO}_2$  et du RWGS selon l'équation (3.12).

$$\Delta T_{ad} = \frac{Q}{F_{tot} C_p} \quad (3.11)$$

$$Q = Q_{CH_4} + Q_{CO} + Q_{N_2} \quad (3.12)$$

$$\text{avec } Q_{N_2} = 0, \text{ donc } Q = F_{CH_4} \Delta_R H_{CH_4} + F_{CO} \Delta_R H_{RWGS} + 0$$

$Q$  est le flux de chaleur reçu par le flux de gaz en  $\text{kJ s}^{-1}$ ,  $F$  le débit molaire du flux de gaz en  $\text{mol s}^{-1}$ ,  $C_p$  la capacité calorifique molaire du flux de gaz en  $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Les estimations de  $Q$  et  $\Delta T_{ad}$  pour un flux de  $2 \text{ L h}^{-1}$  réalisées pour différentes valeurs de conversion de  $\text{CO}_2$  sont présentées tableau 3.2. La valeur de  $\Delta T_{ad}$  calculée pour des conversions comprises entre 10 et 15 % est au maximum comprise entre 28 et 42 K. Une conversion maximale comprise entre 10 et 15 % semble donc suffisante pour mesurer un changement de température sur la surface de la mousse. Cependant, pour des raisons de sécurité, la température de la chambre réactionnelle sera maintenue à  $220^\circ\text{C}$ , dans l'éventualité où la chaleur produite ne serait pas évacuée assez efficacement par la mousse ou si une accumulation de la chaleur sur d'éventuels points chauds se produit.

Tableau 3.2 Quantité de chaleur produite et  $\Delta T_{ad}$  pour des conversions de  $\text{CO}_2$  allant de 5 à 15 % et une sélectivité en  $\text{CH}_4$  de l'ordre de 98 %

$X_{\text{CO}_2}(\%)$	$Q (\text{kJ s}^{-1})$	$\Delta T_{ad}(\text{K})$
5	3,01E-05	14,03
10	6,02E-05	28,07
15	9,02E-05	42,10

## 3.2.1.4 Pré-activation du catalyseur

Une étude préliminaire a été réalisée afin d'adapter la procédure de pré-activation aux contraintes techniques du montage réactionnel (température de travail limitée à 220 °C). Les résultats obtenus par TPR-H<sub>2</sub> sur le catalyseur sous forme de poudre Ni/CZ<sub>p</sub> et Ni+Ru/CZ<sub>p</sub> (figure 3.8 (a)), ont mis en évidence qu'en présence de ruthénium, même si elle permet d'abaisser fortement la température de réduction du matériau (déjà mentionné dans le chapitre 2 : section 2.2.2.3 p.36), la phase active RuO<sub>2</sub>+NiO et le support CZ ne sont que partiellement réduits à 220 °C. Une première réduction *ex situ* du catalyseur est indispensable pour générer la phase active Ni<sup>0</sup>, suivie par une seconde réduction *in situ* à plus basse température, afin de réduire la couche de NiO susceptible de se former à la surface des particules de nickel métallique lors de la mise en place du catalyseur dans le réacteur.

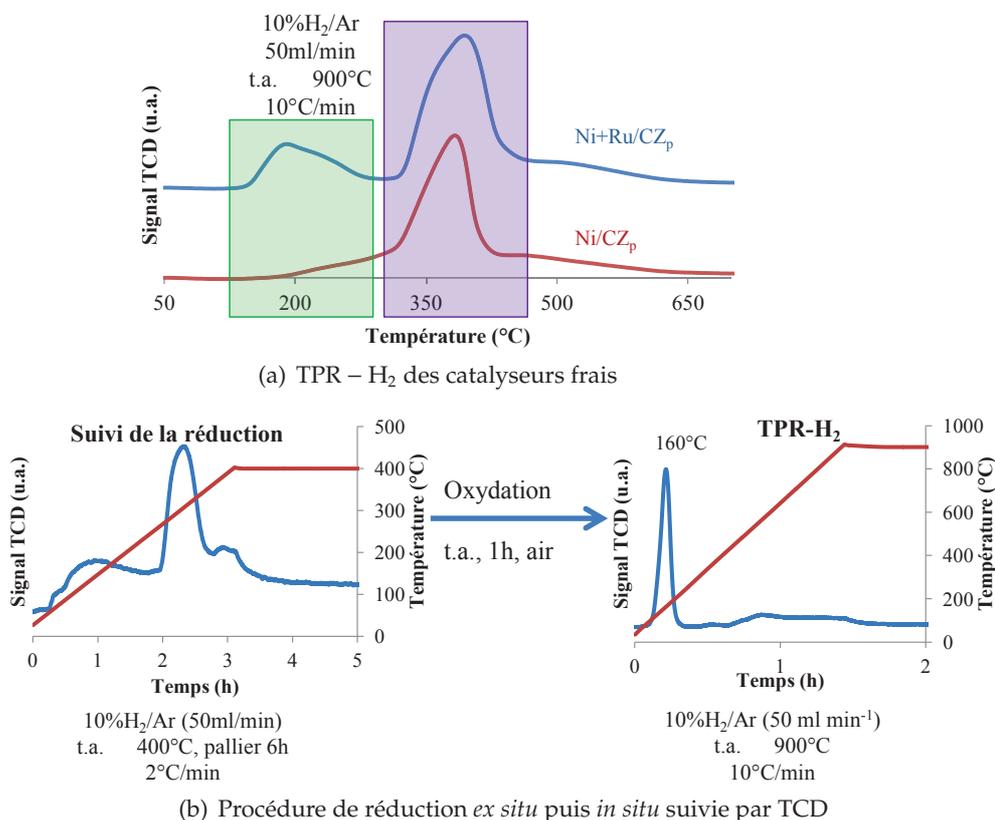


Figure 3.8 Simulation de la procédure de réduction utilisée lors des tests catalytiques réalisés dans le RMS

Une réduction dans les conditions de test suivie par une étape d'oxydation pendant 1 h à température ambiante sous air synthétique puis une TPR-H<sub>2</sub> suivies par TCD à l'aide d'un Micromeretics AutoChem II sont présentées

figure 3.8 (b). La consommation d'hydrogène lors de la réduction est de  $2,80 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$ . Cette valeur est proche de celle obtenue lors de la TPR- $\text{H}_2$  faite sur le catalyseur frais ( $2,87 \text{ mmol g}_{\text{cat}}^{-1}$ ). La TPR- $\text{H}_2$ , faite après l'étape d'oxydation, révèle un pic de réduction à  $160^\circ\text{C}$  attribué à la réduction des espèces en surface. Les atomes de nickel en surface sont donc susceptibles d'être oxydés lors du transfert de catalyseur du réacteur *ex situ* vers le RMS. Une réduction à  $220^\circ\text{C}$  est donc suffisante pour l'étape de réduction *in situ*.

Des tests catalytiques en lit fixe ont été réalisés avec une première réduction classique, sous un mélange  $\text{H}_2/\text{N}_2$  ( $36$  et  $10 \text{ mL min}^{-1}$ ) à  $400^\circ\text{C}$  pendant  $6 \text{ h}$  (rampe  $2^\circ\text{C min}^{-1}$ ) suivi d'une oxydation sous air synthétique ( $10 \text{ mL min}^{-1}$ ) pendant  $1 \text{ h}$ . La réduction *in situ* ne pouvant être réalisée –pour des raisons de sécurité– uniquement durant la journée, le temps maximal de réduction est fixé à  $6 \text{ h}$  par jour. La figure 3.9 présente les résultats en test catalytique obtenus après une seconde étape de réduction de :  $0 \text{ h}$ ,  $1 \text{ h}$ ,  $4 \text{ h}$  et  $6 \text{ h}$ ; ainsi qu'avec pré-activation classique à  $400^\circ\text{C}$  pendant  $6 \text{ h}$  servant de référence. Une réduction pendant  $6 \text{ h}$  à  $220^\circ\text{C}$  permet d'obtenir les valeurs de conversions les plus proches de la courbe de référence.

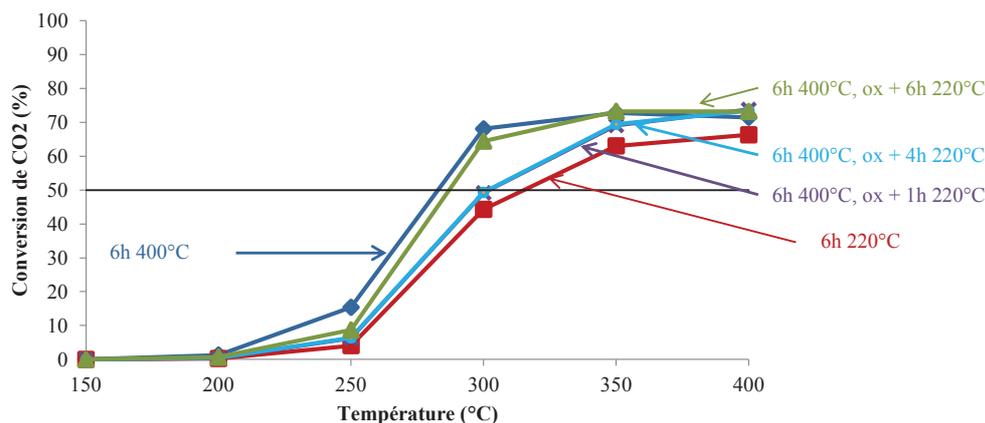


Figure 3.9 Activité catalytique en fonction de la température pour les différentes procédures de pré-activation étudiées

La pré-activation retenue est donc la suivante : une première réduction *ex situ* à  $400^\circ\text{C}$  pendant  $6 \text{ h}$ , suivie par une seconde étape de réduction *in situ* conduite pendant  $6 \text{ h}$  à  $220^\circ\text{C}$ .

### 3.2.2 Tests catalytiques

Afin de générer assez de chaleur pour observer des points chauds et/ou gradients de température lors des tests suivis par thermographie infrarouge, la conversion visée a été fixée à  $10\%$  pour un flux total de  $2 \text{ L h}^{-1}$ .

Une première série de tests préliminaires dans le MRS, sans hublot, a été réalisée afin de déterminer la teneur minimale en phase active requise pour

## 3.2. Tests catalytiques (réacteur sans hublot)

---

atteindre l'objectif fixé. Une seconde série de tests, également sans hublot, a été réalisée afin d'optimiser la teneur en cérine-zircone à enduire et ainsi déterminer la teneur minimale de dépôt requise pour bénéficier de son effet positif sur la réaction de méthanation.

### 3.2.2.1 Conditions expérimentales

Le catalyseur est pré-activé en deux étapes comme décrit précédemment. Le test catalytique est conduit sous un flux total de  $2 \text{ L h}^{-1}$ , composé  $\text{H}_2/\text{CO}_2/\text{N}_2$  (36 :9 :10), l'azote jouant le rôle d'étalon interne.

L'activité en fonction de la température est déterminée par une analyse en ligne de la phase gaz par une série d'injections aux températures suivantes : 220, 245, 290 °C. La phase gazeuse est analysée afin d'accéder aux valeurs de conversions (X) et sélectivités (S), calculées de la même manière que dans le chapitre 2 (p.29).

### 3.2.2.2 Résultats des tests catalytiques

Les teneurs en phase actives et support catalytique seront exprimées en  $\text{mg cm}^{-3}$  de mousse dans la suite de ce chapitre afin de s'affranchir des variations de densité et de composition des différents échantillons.

#### Variation de la teneur en phase active (Ni et Ru)

Afin de déterminer la teneur en phase active requise pour atteindre la conversion visée, trois mousses de SiC enduites avec la même teneur en cérine-zircone ont été imprégnées avec différentes quantités de phase active. La teneur en cérine-zircone choisie est celle de l'échantillon 27CZ<sub>f</sub> présenté dans le chapitre précédent, avec une teneur de 27 % massique qui équivaut à  $86 \text{ mg cm}^{-3}$ . Les mousses de départ ont été plongées dans la même solution éthanolique de précurseurs (nitrate de nickel et ruthénium acétylacétonate) selon la méthode décrite dans le chapitre 2. Les teneurs en phase active (forme oxyde) des différents échantillons réalisés en 1, 2 et 3 étapes sont respectivement de 7,4, 12,4 (teneur en Ni+Ru équivalente à l'échantillon 27CZ<sub>f</sub>) et  $18,4 \text{ mg cm}^{-3}$ .

Les résultats des tests catalytiques sont présentés en figure 3.10. Le taux de conversion de  $\text{CO}_2$  augmente de 2 à 10 % à 220 °C avec la teneur en nickel. La sélectivité en méthane croît de 80 à 95 % pour des teneurs en nickel allant 7,4 à  $18,4 \text{ mg cm}^{-3}$ . La sélectivité en méthane augmente donc avec la teneur en nickel au détriment de la sélectivité en CO. La sélectivité en éthane, comprise entre 2 et 3 % pour tous les échantillons, n'est pas affectée par la teneur en nickel. La conversion de  $\text{CO}_2$  visée est atteinte pour le catalyseur ayant  $18,4 \text{ mg cm}^{-3}$  de Ni+Ru. La quantité de phase active qui sera déposée a donc été fixée à

### 3. MILLI-RÉACTEUR STRUCTURÉ : CARACTÉRISATION, OPTIMISATION ET TESTS CATALYTIQUES

19 mg cm<sup>-3</sup>, c'est à dire 6,9 % massique sans NFC ou 7,0 % massique avec NFC pour le lot de mousse utilisé lors de cette étude (densité apparente : 0,21).

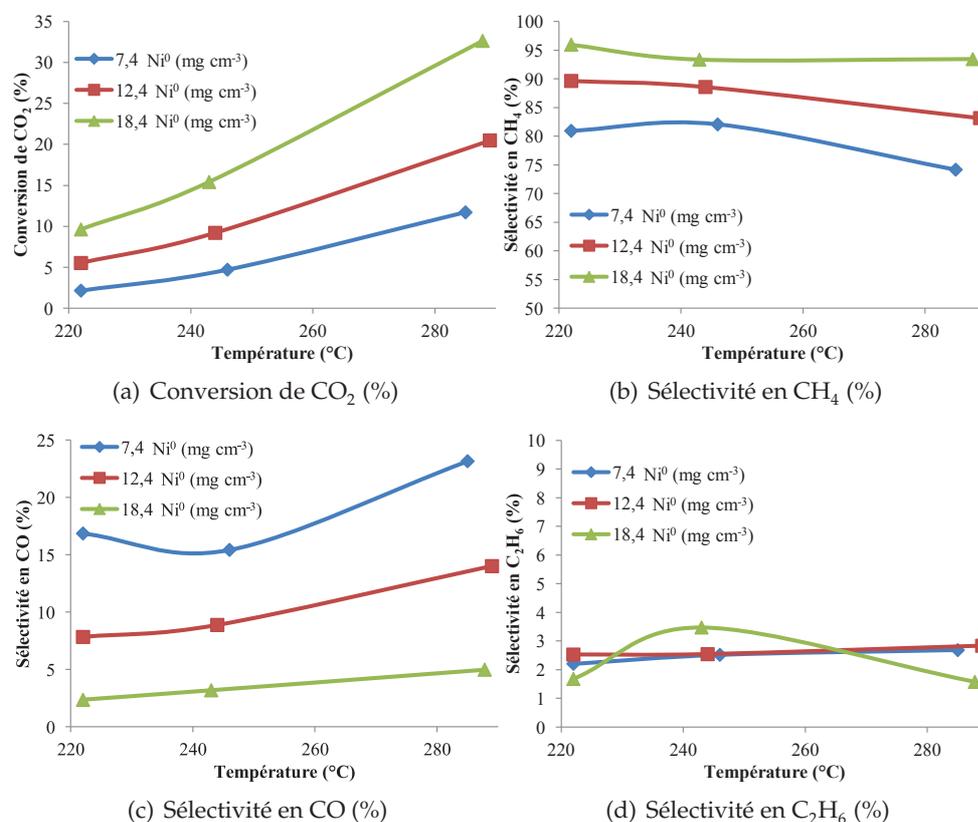


Figure 3.10 Variation de la teneur en nickel et ruthénium : activité catalytique en fonction de la température, sous pression atmosphérique et un flux réactionnel de 2 L.h<sup>-1</sup> (xNi+Ru/86 mg cm<sup>-3</sup>CZ/SiC)

#### Variation de la teneur en washcoat

L'optimisation de la teneur en CZ a été réalisée avec trois échantillons enduits de respectivement 18, 46 et 86 mg cm<sup>-3</sup> de CZ. La teneur en phase active utilisée est celle fixée précédemment : 19 mg cm<sup>-3</sup>.

Les résultats des tests catalytiques sont présentés figure 3.11. Les valeurs de conversions de CO<sub>2</sub> sont les plus faibles pour la plus basse teneur en CZ de 18 mg cm<sup>-3</sup>. Elles sont superposées pour 46 et 86 mg cm<sup>-3</sup> de CZ. Les sélectivités en méthane, éthane et CO sont, quant à elles, similaires pour les trois échantillons. La teneur en cérine-zircone peut donc être diminuée par rapport au catalyseur 27CZ<sub>f</sub> (86 mg cm<sup>-3</sup>) sélectionné lors des tests catalytiques en lit fixe. Ceci permet de réduire le nombre d'étapes nécessaires à la synthèse du catalyseur. Une teneur de 46 mg cm<sup>-3</sup> de CZ sera déposée sur les échantillons

## 3.2. Tests catalytiques (réacteur sans hublot)

sans NFC, c'est-à-dire 15,7 % massique pour le lot de mousse utilisé (densité apparente : 0,21).

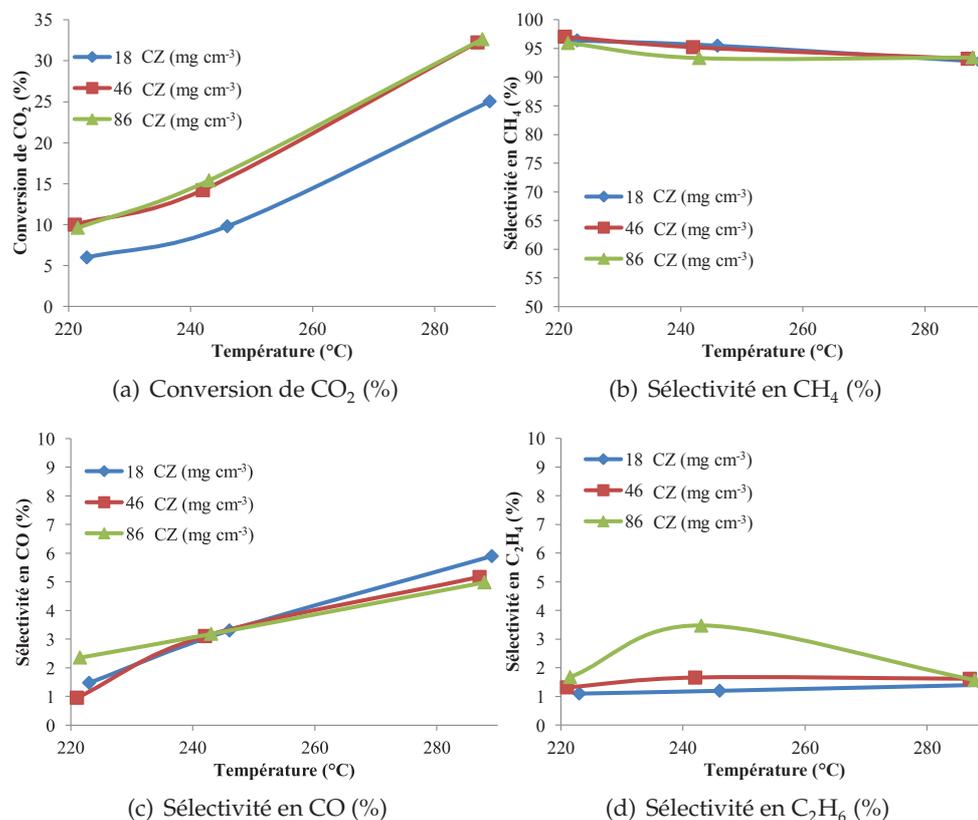


Figure 3.11 Variation de la teneur en cérine-zircone : : activité catalytique en fonction de la température, sous pression atmosphérique et un flux réactionnel de 2 L h<sup>-1</sup> (19 mg cm<sup>-3</sup> Ni+Ru/yCZ/SiC)

### 3.2.3 Conclusion

Les conditions expérimentales précédemment utilisées pour les tests en lit fixe ont été adaptées aux contraintes techniques du montage réactionnel et du milli-réacteur structuré.

La procédure de pré-activation du catalyseur a été modifiée et sera réalisée en deux étapes : une première étape *ex situ* dans un four tubulaire dans les mêmes conditions que les tests en lit fixe et une seconde étape *in situ* à 220 °C pendant 6 h, afin de réduire la couche d'oxyde formée à la surface des particules de phase active lorsque le catalyseur est mis dans le milli-réacteur structuré.

La teneur en nickel, adaptée afin d'atteindre des valeurs de conversions suffisantes, est fixée à 19 mg cm<sup>-3</sup> de mousse pour les catalyseurs sans et avec

NFC. La teneur en cérine-zircone, optimisée afin de réduire le nombre d'étapes nécessaires à la synthèse du catalyseur, est fixée à  $46 \text{ mg cm}^{-3}$  de mousse pour les catalyseurs sans NFC.

### 3.3 Tests catalytiques & imagerie thermique

Deux paramètres expérimentaux ont dans un premier temps été ajustés :  
— la calibration de l'émissivité pour chaque échantillon ;  
— la composition du flux de gaz utilisé pour balayer la chambre réactionnelle avant la réaction afin de s'affranchir de son influence sur les mesures par thermographie infrarouge

Une étude thermique par T.IR a été réalisée sur les deux échantillons choisis précédemment, 1CZ/16NFC<sub>f</sub> et 16CZ<sub>f</sub>, et dont la composition est détaillée dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3 Composition massique théorique des échantillons utilisés en thermographie IR

catalyseur	m <sub>CZ</sub> (mg cm <sup>-3</sup> )	m <sub>Ni-Ru</sub> (mg cm <sup>-3</sup> )	%SiC	%NFCs	%CZ	%Ni-Ru
1CZ/16NFC <sub>f</sub>	2,1	18,6	74,9	16,3	0,8	8,0
16CZ <sub>f</sub>	45,8	19,5	78,7	0,0	15,8	5,5

#### 3.3.1 Principe de fonctionnement de la caméra thermique

Chaque corps émet, à sa surface, des radiations électromagnétiques dans le domaine de l'infrarouge dès lors que sa température est supérieure au zéro absolu<sup>17</sup>. Ce sont ces radiations qui pourront être mesurées par thermographie infrarouge à l'aide d'une caméra infrarouge (figure 3.12). Les radiations émises sont focalisées à l'aide d'une lentille sur un détecteur qui va générer un signal électrique proportionnel à la radiation. Le signal analogique obtenu est ensuite amplifié, linéarisé et transformé en signal numérique afin de pouvoir être visualisé et traité à l'aide d'une interface graphique<sup>17,18</sup>.

La caméra utilisée lors de cette étude est munie d'un détecteur UFPA qui est une matrice bolométrique non refroidie. Sa réponse spectrale est située entre 7,5 et 13  $\mu\text{m}$  avec une résolution de 160 x 120 pixels. Ce type de détecteur est composé d'un semi-conducteur, dont la résistance électrique est modifiée lorsqu'il est soumis à un rayonnement électromagnétique dans un domaine de longueur d'onde défini<sup>19</sup>. Ce changement de résistance est traduit par une modification du signal électrique qui permet de calculer la température à

17. *Theory and Practice of Radiation Thermometry*, (éds. : D. P. DEWITT, G. D. NUTTER), John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 1988.

18. UNKNOWN, Basic Principles Of Non-contact Temperature Measurement.

19. A. L. LIN, « Bolometer having an amorphous titanium oxide layer with high resistance stability », US7442933 B2, 2008.

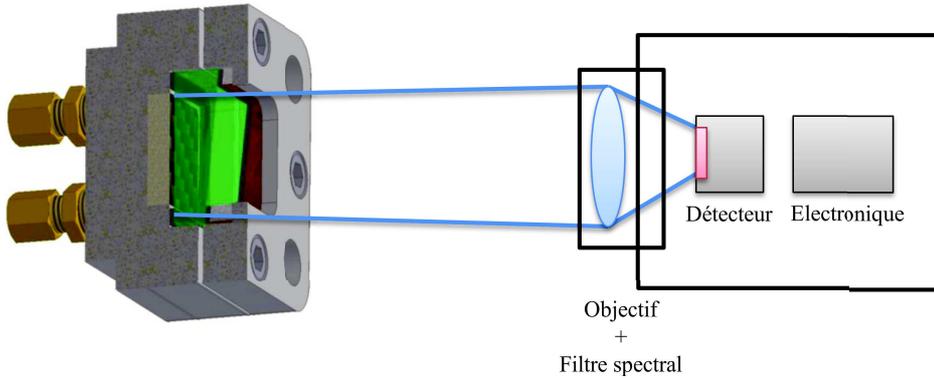


Figure 3.12 Représentation schématique de la thermométrie infrarouge

partir de la loi de Stefan-Boltzmann<sup>17</sup> (équation (3.13)), permettant ainsi de calculer la température de l'objet avec l'équation (3.14).

$$U \approx \epsilon T_{obj}^4 \quad (3.13)$$

$$T_{obj} = \sqrt[n]{\frac{U - CT_{amb}^n + C\epsilon T_{amb}^n + CT_{Pyr}^n}{C\epsilon}} \quad (3.14)$$

avec  $U$  le signal du détecteur,  $T_{obj}$  la température de l'objet,  $T_{amb}$  la température ambiante,  $T_{Pyr}$  la température de l'appareil,  $C$  une constante spécifique de l'appareil,  $\epsilon$  l'émissivité.

La connaissance de l'émissivité de l'objet étudié est indispensable pour une mesure de température précise. L'émissivité est une valeur caractéristique d'un matériau qui représente sa capacité à émettre ou absorber un rayonnement infrarouge par rapport à un corps noir. Il s'agit du rapport de la luminance de l'objet ( $L_{objet}$ ) et d'un corps noir ( $L_{corpsnoir}$ ) (équation (3.15)). Un corps noir étant capable d'absorber et de réémettre l'intégralité du rayonnement incident, les valeurs d'émissivité sont comprises entre 0 et 1.

$$\epsilon = \frac{L_{objet}}{L_{corpsnoir}} \quad (3.15)$$

### 3.3.2 Mise au point

#### 3.3.2.1 Montage réactionnel

Le montage réactionnel utilisé pour les tests catalytiques dans le milli-réacteur structuré avec une caméra infrarouge est présenté en figure 3.13. Il

s'agit du montage précédemment présenté en figure 3.7 et adapté au suivi de la réaction par imagerie thermique. Un nouveau couvercle étanche muni d'une ouverture centrale permettant d'observer la chambre réactionnelle à travers le hublot en ZnSe du milli-réacteur (11) avec une caméra infrarouge (10) placée au-dessus du réacteur.

La partie supérieure du MRS (11), formant le couvercle du réacteur, est composée de deux parties permettant de maintenir le hublot en ZnSe. Cette configuration permet d'accéder à la chambre réactionnelle sans avoir à démonter le hublot et ainsi limiter sa manipulation (hublot fragile et toxique<sup>20</sup>). Des essais préliminaires avec un hublot plan ont révélé un reflet de la lentille de la caméra couvrant une part importante de l'image, altérant ainsi les mesures de température. Afin d'éviter ce phénomène, la face supérieure du hublot a été biseautée (figure 3.13 (11)). Ceci n'a pas permis de s'affranchir complètement du reflet mais de le déplacer sur l'un des bords du hublot permettant ainsi d'utiliser entre 75 et 80 % de la surface disponible.

Afin d'assurer l'étanchéité du MRS (11), muni d'un hublot en ZnSe, des joints en Viton sont utilisés. En effet, la force de serrage nécessaire pour assurer l'étanchéité avec le joint Klingersil C-4500 abîmerait le hublot. Cependant, la température limite d'utilisation du Viton est de 250 °C et sa durée de vie est limitée à cette température car il se décompose rapidement. Dans nos conditions de tests, la durée de vie des joints Viton est de 2 à 3 jours.

### 3.3.2.2 Ajustements des paramètres expérimentaux

#### Emissivité

Différentes méthodes visant à déterminer l'émissivité d'un matériau sont référencées dans la littérature<sup>18,21</sup>.

La première consiste à mesurer la température de l'objet avec un thermocouple et à faire varier la valeur d'émissivité jusqu'à ce que la température mesurée avec la caméra infrarouge soit identique à celle affichée par le thermocouple.

Une autre méthode consiste à utiliser une pastille autocollante sur l'objet (autocollant d'émissivité ACLSED) (figure 3.14) et dont l'émissivité est connue. La température réelle de l'objet peut être mesurée au niveau de la pastille. L'émissivité peut ensuite être déterminée en mesurant une zone sur l'objet, proche de la pastille, en faisant varier la valeur d'émissivité jusqu'à ce que les deux zones de mesurées affichent les mêmes valeurs de températures.

Pour finir, une dernière méthode consiste à placer sur l'objet un élément mat et noir (peinture ou adhésif noir) avec une émissivité supérieure à 0,98

---

20. Séléniure De Zinc (Cristal Optique) - Fiche Dd Données De Sécurité, 2015, <http://www.crystran.co.uk/userfiles/files/zinc-selenide-znse-msds.pdf>.

21. R. P. MADDING in *Encycl. Opt. Eng. Abe-Las*, 2003, p. 476-480.

### 3.3. Tests catalytiques & imagerie thermique

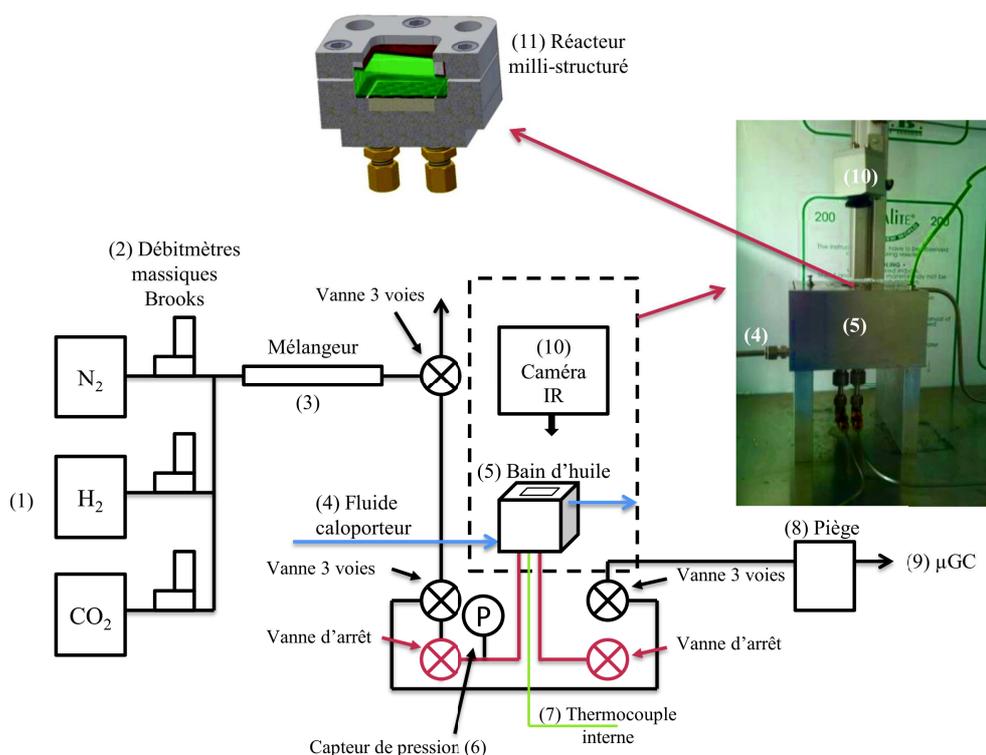


Figure 3.13 Schéma du bâti catalytique avec le RMS muni d'un hublot

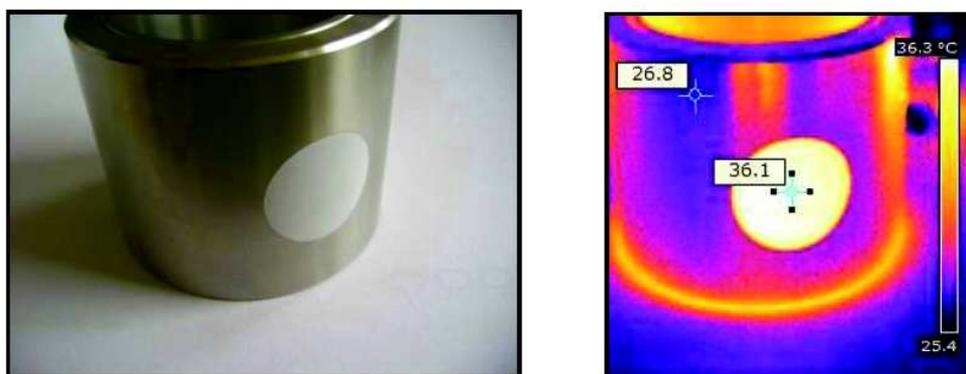


Figure 3.14 Ajustement de l'émissivité avec un autocollant d'émissivité

(figure 3.15). L'émissivité de l'objet peut ensuite être déterminée de la même manière qu'avec l'autocollant d'émissivité.

L'émissivité est dépendante de la température et de la composition de l'atmosphère environnant la zone de mesure. Il est donc primordial de déterminer la valeur d'émissivité pour une température et sous une atmosphère proches de celles utilisées lors des tests catalytiques. La seule

### 3. MILLI-RÉACTEUR STRUCTURÉ : CARACTÉRISATION, OPTIMISATION ET TESTS CATALYTIQUES



Figure 3.15 Ajustement de l'émissivité avec une surface partiellement noircie

méthode permettant de déterminer l'émissivité du matériau de façon *in situ* et sans altérer les propriétés du catalyseur ou en introduisant un objet non inerte est la première méthode (utilisation d'un thermocouple). Un thermocouple, en contact avec la surface inférieure de la mousse, est placé au centre de la chambre réactionnelle. La température est supposée isotherme dans cette direction au vu de la faible épaisseur de la mousse (0,5 cm) et des calculs effectués précédemment à l'aide du critère de Mears. Une zone de surface équivalente au thermocouple est utilisée sur la face supérieure de la mousse afin de déterminer la valeur d'émissivité au début de chaque réaction. Un exemple de calibration effectué sur l'échantillon 16CZ<sub>f</sub> est présenté figure 3.16. La différence de température entre le thermocouple et la mesure réalisée avec la caméra infrarouge est de  $\pm 0,5$  °C.

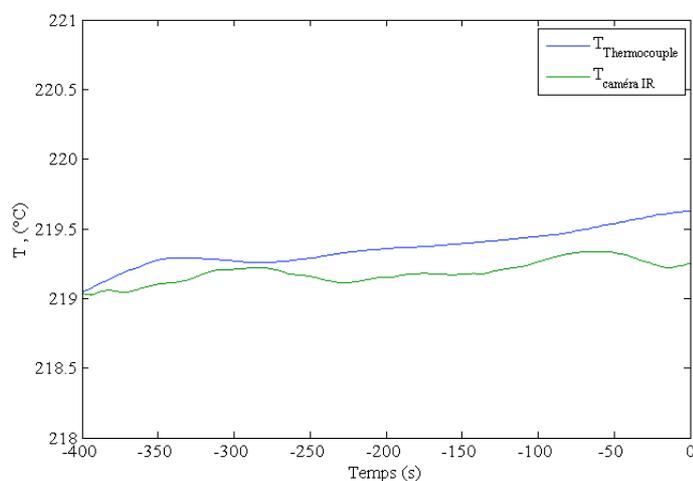


Figure 3.16 Calibration de la caméra IR, 400 s avant le début du test

#### Flux de gaz

Avant de débiter la réaction catalytique, le réacteur doit être chauffé jusqu'à la température de réaction. Afin de s'assurer que le catalyseur ne soit pas oxydé, il doit être conservé sous une atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) ou

### 3.3. Tests catalytiques & imagerie thermique

réductrice ( $N_2/H_2$ ). Cependant, la conductivité thermique<sup>22</sup> ou l'émissivité et l'absorption<sup>23</sup> des rayonnements dans l'infrarouge peuvent être fortement influencées par la composition du flux de gaz. Il est indispensable de s'assurer que le passage sous flux réactionnel n'induit uniquement des fluctuations de températures dues à l'exothermicité de la réaction et non à un artéfact lié aux propriétés physiques (conductivité thermique, émissivité, etc...) du flux réactionnel.

Différents paramètres de départ ont été étudiés à 220 °C (figure 3.17 et figure 3.19) en comparant la température de la chambre réactionnelle mesurée par la caméra IR (courbe noire) et le thermocouple interne (courbe verte) afin d'optimiser les conditions expérimentales.

Le premier paramètre étudié est l'influence du mode de changement de flux sur les mesures infrarouges. En figure 3.17 (a), la composition du flux est modifiée en ajustant les consignes d'ouverture sur le boîtier de régulation des débitmètres massiques. Un bruit de fond important du signal enregistré par la caméra thermique est observé ( $\pm 1$  °C) et la température mesurée par la caméra IR augmente tandis que celle du thermocouple reste stable.

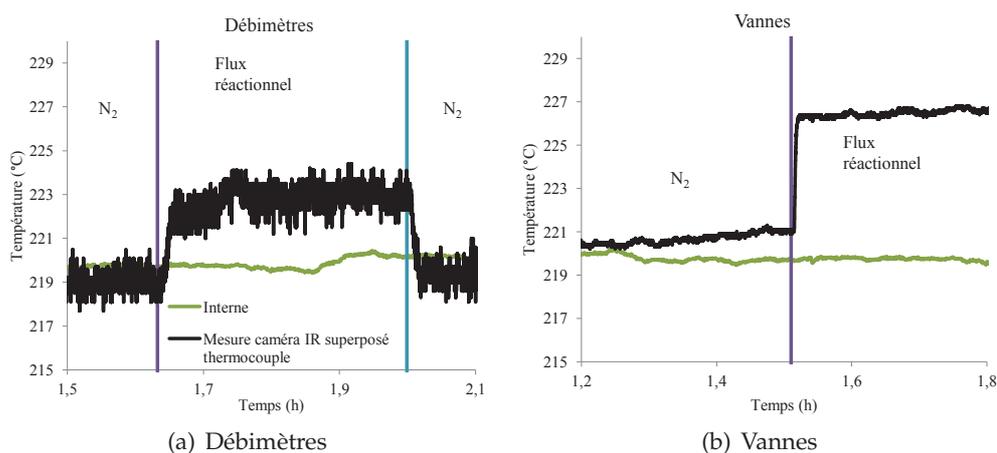


Figure 3.17 Influence de la stabilisation des débitmètres sur les mesures effectuées avec la caméra IR ( $N_2$  vers flux réactionnel 65,6%  $H_2$ /18,0%  $N_2$ /16,4%  $CO_2$ )

Le bruit de fond est probablement lié au temps de stabilisation des flux de gaz par les débitmètres. Une modification du montage réactionnel (figure 3.18) a donc été réalisée afin de permettre une meilleure stabilisation des flux de gaz, passant ainsi d'un flux à l'autre par un système de vannes. La figure 3.17 (b) confirme que ce système permet de diminuer significativement le bruit de fond qui provenait effectivement de la stabilisation des débitmètres. Il y

22. N. B. VARGAFNIK, *Handbook of Thermal Conductivity of Liquids and Gases*, (éd. : C. PRESS), Boca Raton, 1993, p. 368.

23. M. VOLLMER, K.-P. MÖLLMANN, *Infrared Thermal Imaging*, (éd. : J. W. bibinitperiod SONS), Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2010, p. 612.

### 3. MILLI-RÉACTEUR STRUCTURÉ : CARACTÉRISATION, OPTIMISATION ET TESTS CATALYTIQUES

a cependant toujours une augmentation de la température mesurée par la caméra lors du passage sous flux réactionnel alors que l'on travail avec une mousse sans catalyseur.

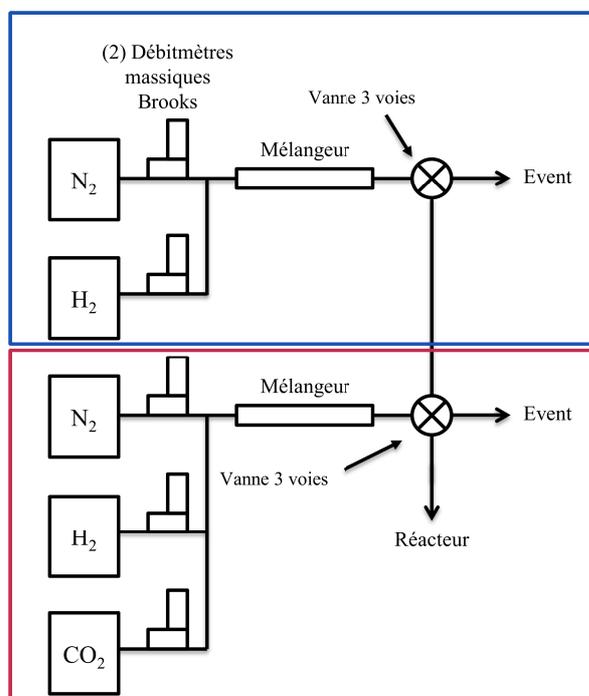


Figure 3.18 Modifications apportées au montage réactionnel

Afin de confirmer que cet effet est lié à la composition du mélange gazeux et non au montage expérimental, la même procédure est réalisée en utilisant uniquement de l'azote (figure 3.19 (a)). Les températures mesurées par la caméra IR et le thermocouple sont inchangées. Il est donc indispensable d'avoir une composition de flux proche du flux réactionnel afin de diminuer ou de s'affranchir d'une variation « fictive » de la température mesurée par T.IR (artefact que l'on peut attribuer essentiellement aux changements d'émissivité de la phase gaz). En figure 3.19 (b), aucune modification de la température n'est enregistrée par la caméra IR lorsque la chambre réactionnelle est balayée par un mélange à 65,6 %H<sub>2</sub> et 34,4 %N<sub>2</sub> avant d'injecter le flux réactionnel composé de 65,6 %H<sub>2</sub>, 18 %N<sub>2</sub> et 16,4 %CO<sub>2</sub>. La chambre réactionnelle sera donc balayée, avant la mise sous flux réactionnel, par un flux composé 65,6 %H<sub>2</sub> et 34,4 %N<sub>2</sub>.

#### 3.3.3 Procédure expérimentale

La température à la surface du catalyseur au cours de la réaction est enregistrée au moyen d'une caméra infrarouge placée au-dessus du milli-réacteur structuré muni d'un hublot en ZnSe. Un thermocouple placé au centre

### 3.3. Tests catalytiques & imagerie thermique

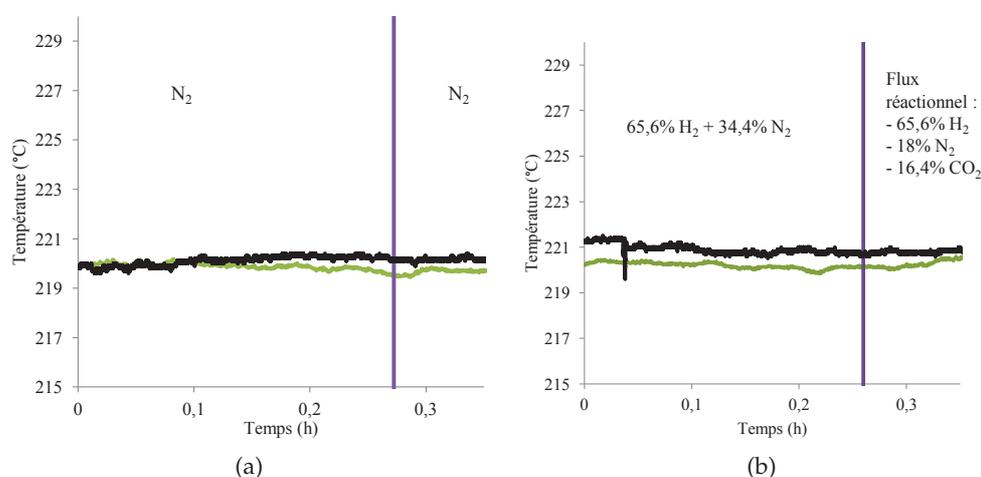


Figure 3.19 Influence de la composition du flux de gaz sur les mesures effectuées avec la caméra IR

de la face inférieure de la chambre réactionnelle est utilisé pour mesurer la température de la chambre et déterminer l'émissivité de l'échantillon étudié afin de calibrer la caméra IR. Les tests en caméra seront réalisés sous des flux de 2 et 3 L h<sup>-1</sup> avec une masse volumique de phase active identique pour les deux échantillons étudiés. La chambre réactionnelle est remplie avec deux échantillons de mousses cellulaires : une mousse non imprégnée, servant de blanc et qui remplit le premier tiers de la chambre réactionnelle, suivie par une mousse recouverte de catalyseur remplissant les 2/3 restant avant la sortie du réacteur. Les deux mousses sont placées de façon à avoir un écart de 1 mm environ entre elles, évitant ainsi un contact physique direct.

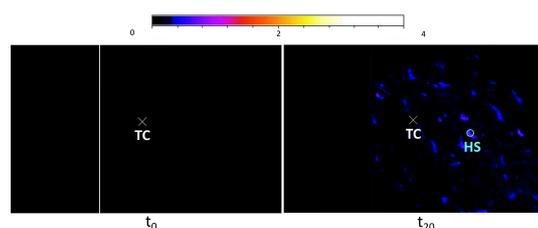


Figure 3.20 Positionnement des deux échantillons de mousse, du thermocouple (TC) sur un thermographe IR sans (t=0s) et avec (t=20s) des points chauds (HS)

Le catalyseur est pré-activé en deux étapes, puis la chambre réactionnelle est balayée par un flux de gaz composé de 65,6 %H<sub>2</sub> et 34,4 %N<sub>2</sub>. La température est augmentée à 220 °C (rampe de température : 2 °C min<sup>-1</sup>). Le suivi par thermographie infrarouge débute lorsque le régime permanent thermique est atteint. La mise sous flux réactionnel (65,6 %H<sub>2</sub>, 18 %N<sub>2</sub> et 16,4 %CO<sub>2</sub>) est réalisée environ 5 minutes après le début de l'enregistrement. Le test

catalytique est également suivi par une série d'injections sur un  $\mu$ GC afin de réaliser le bilan matière suivant la même procédure que dans le chapitre 2 (p.29). L'enregistrement est arrêté lorsque la conversion de  $\text{CO}_2$  est en régime permanent.

### 3.3.4 Résultats et discussion

#### 3.3.4.1 Bilan matière

Durant les premières secondes de test, la perte d'activité catalytique semble plus importante avant d'observer une stabilisation plus lente jusqu'à atteindre un état stationnaire. La figure 3.21, présente l'évolution de la composition de la phase gazeuse au cours d'un test. Durant les premières secondes du test, la stœchiométrie de  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  est supérieure à 4, le taux de conversion de  $\text{CO}_2$  plus important en début de test est donc partiellement lié à ce phénomène et ne peut donc pas être totalement attribué à une désactivation du catalyseur.

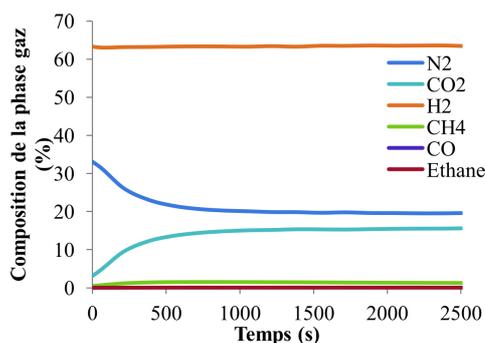


Figure 3.21 Composition du flux de gaz ( $16\text{CZ}_f$   $2\text{ L h}^{-1}$ )

Les valeurs de conversion de  $\text{CO}_2$  observées au cours des tests suivis par thermographie IR sont présentées figure 3.22. Les valeurs de conversions et sélectivités à l'état stationnaire (2000 s) sont présentées tableau 3.4.

L'échantillon  $16\text{CZ}_f$  présente, à débit identique, des valeurs de conversion de  $\text{CO}_2$  plus importantes que  $1\text{CZ}/16\text{NFC}_f$ . Ces différences d'activités peuvent être corrélées avec les surfaces spécifiques ( $S_{\text{BET}}$ ) respectives de  $33,8$  et  $23,8\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  pour  $16\text{CZ}_f$  et  $1\text{CZ}/16\text{NFC}_f$ . En effet, une surface spécifique plus faible induira la formation de particules de phase active plus grandes, ce qui diminuera leur surface et par conséquent le nombre de sites actifs et l'activité catalytique qui y est lié<sup>24</sup>.

Les sélectivités en CO sont semblables pour les échantillons  $16\text{CZ}_f$  et  $1\text{CZ}/16\text{NFC}_f$ , les faibles variations observées sont attribuées aux différences de conversions (et aux erreurs sur les mesures) et non aux échantillons ou débits. Les différences de sélectivités en méthane entre les deux échantillons,

24. M. FREY, G. MIGNANI, J. JOLLY, A. C. ROGER. *Adv. Chem. Lett.* **2013**, *1*, 257–263.

### 3.3. Tests catalytiques & imagerie thermique

respectivement de 94,3 et 95,5 % à 2 L h<sup>-1</sup> et 91,3 et 93,2 % à 3 L h<sup>-1</sup> pour 16CZ<sub>f</sub> et 1CZ/16NFC<sub>f</sub> semblent liées à une sélectivité plus importante en éthane observée pour 16CZ<sub>f</sub>. Des travaux antérieurs<sup>24</sup> ont en effet montré que, sur des catalyseurs à base de nickel/cérine, la sélectivité en éthane était favorisée lorsque le diamètre des pores diminuait alors que la surface spécifique n'avait pas d'influence sur ce paramètre. On observe effectivement que le catalyseur 16CZ<sub>f</sub> a un diamètre de pore (tableau 3.4) plus faible comparé à l'échantillon 1CZ/16NFC<sub>f</sub> (respectivement 8,1 et 11,6 nm).

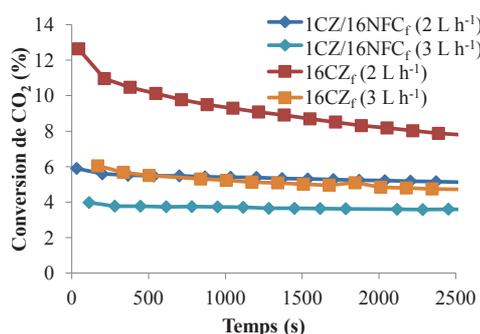


Figure 3.22 Conversion de CO<sub>2</sub>

Tableau 3.4 Bilan matière à t(≈ 2000 s) et résultats des analyses BET (S<sub>BET</sub> et D<sub>Pores</sub>)

Échantillon	Débit (L h <sup>-1</sup> )	Température (°C)	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)	S <sub>CH<sub>4</sub></sub> (%)	S <sub>CO</sub> (%)	S <sub>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></sub> (%)	Q (mW)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	D <sub>pores</sub> (nm)
16CZ <sub>f</sub>	2	223	7,8	94,3	4,1	1,6	45,4	33,8	8,1
	3	223	4,7	91,3	6,9	1,8	39,4		
1CZ/16NFC <sub>f</sub>	2	220	5,1	95,5	4,2	0,4	30,3	23,0	11,6
	3	220	3,6	93,2	6,4	0,4	30,8		

Une comparaison directe, c'est-à-dire à même débit, des thermographes IR semble donc difficile. Les flux de chaleur (Q) présentés dans le tableau 3.4 sont du même ordre de grandeur à l'état stationnaire (t ≈ 2000 s) pour les deux échantillons. Une comparaison pour des flux de chaleur générés dont les valeurs sont proches semble donc possible.

#### 3.3.4.2 Étude thermique

La surface initiale de la chambre réactionnelle, exprimée en pixels, est de 90x140 pixels. Chaque pixel équivaut à une surface de 0,04 mm<sup>2</sup>. Les joints assurant l'étanchéité recouvrent, à hauteur de 1-1,5 mm (soit 5-8 pixels), le pourtour de la chambre réactionnelle suite à leur dilatation. Les thermographes IR présentés dans ce chapitre ont donc été tronqués et représentent uniquement les zones des mousses sans et avec catalyseur qui peuvent être mesurées directement, à savoir 80x125 pixels.

### 3. MILLI-RÉACTEUR STRUCTURÉ : CARACTÉRISATION, OPTIMISATION ET TESTS CATALYTIQUES

Les thermographes IR présentés dans cette section présentent la variation de température,  $\Delta T_{pixel}$  (équation (3.16)), entre la température de chaque pixel à l'instant  $t$  et la température mesurée pour chaque pixel avant l'injection du flux réactionnel ( $t < 0$  s). Cette représentation relative permet de s'affranchir des différences d'émissivités locales, ainsi que d'une partie du bruit des mesures.

$$\Delta T_{pixel} = T_{pixel \text{ à } t} - T_{pixel \text{ à } t < 0s} \quad (3.16)$$

La figure 3.23 montre des exemples de thermographes avec une représentation des températures absolues (fig (a)) et relatives (fig (b), (c), (e) et (f)).

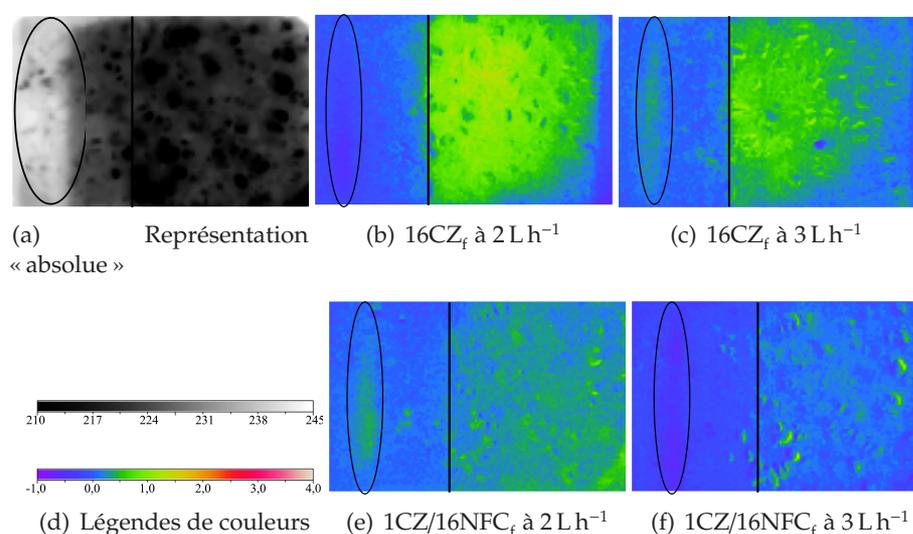


Figure 3.23 Exemple de thermographes IR obtenu avec les températures absolues (a) et relatives (b), (c), (e) et (f)

Le thermographe en représentation absolue permet une visualisation plus « fine » de la morphologie de la mousse. Une représentation « relative » au contraire permet en première approximation de mesurer uniquement les effets dus à la thermicité de la réaction. Cependant, l'artefact produit par le reflet de la lentille reste toujours présent. Par la suite, tous les thermographes IR seront donnés en représentation « relatives ».

Les thermographes IR présentés en figures 3.24 et 3.25, proches du temps de d'injection du flux réactionnel (10 et 16 s), permettent de visualiser « l'allumage » et la propagation du front de chaleur très rapides (4-5 s) dus à la réaction de méthanation de  $\text{CO}_2$  sur l'échantillon de mousse catalytique. Le temps initial ( $t_0$ ) correspond au moment où les vannes d'injection sont basculées afin que le flux réactionnel soit injecté. Au vu du volume des lignes, le temps nécessaire au flux réactionnel pour atteindre la chambre réactionnelle est

### 3.3. Tests catalytiques & imagerie thermique

d'environ 15-17 s à  $2 \text{ L h}^{-1}$  et 7-10 s à  $3 \text{ L h}^{-1}$ , expliquant ainsi l'écart de 5-6 s est observé entre « l'allumage » à 2 et  $3 \text{ L h}^{-1}$ .

La température de surface de la mousse inerte reste constante pendant les premiers instants de « l'allumage » de la réaction, puis une faible augmentation de la température est observée (en comparaison avec la mousse catalytique) en raison du contact de la mousse inerte avec les parois du réacteur et à l'inertie thermique de ce dernier.

Sur la figure 3.24 (b), dans la partie non catalytique, une zone plus chaude, parallèle à l'axe des y et à  $x \approx 10$  pixel, est certainement due à l'artefact résultant du reflet de la caméra IR mentionné précédemment.

Sur l'échantillon  $16\text{CZ}_f$  (figure 3.24), une élévation notable de la température sur toute la zone catalytique, correspondant au démarrage de la réaction, est observée pour les deux valeurs de débits étudiées ( $2$  et  $3 \text{ L h}^{-1}$ ). Lors de « l'allumage », nous ne remarquons pas de différences significatives sur les mesures relatives de température à la surface de la mousse catalytique pour ces valeurs de débits.

Cependant, on peut observer une différence notable dans les thermographes IR en régime permanent ( $t_{1000\text{s}}$  et  $t_{2000\text{s}}$ ). Cette différence est due, d'une part, au rôle que joue le fluide dans l'évacuation de la chaleur (phénomène de convection) et d'autre part, à la différence de chaleur produite par la réaction (due à la conversion).

La figure 3.25, représentant l'échantillon  $1\text{CZ}/16\text{NFC}_f$ . De manière générale, pour les deux débits étudiés, l'augmentation des  $\Delta T$  observée est plus faible que pour l'échantillon  $16\text{CZ}_f$ . Cette observation peut être attribuée à un dégagement de chaleur plus faible dû à une conversion plus basse, mais également à une température qui est plus homogène sur la surface de la mousse catalytique. Cette homogénéisation de la température permet une évacuation plus importante de la chaleur.

Contrairement à l'échantillon  $16\text{CZ}_f$ , avec  $1\text{CZ}/16\text{NFC}_f$  une différence notable est facilement observable pour les différents débits étudiés et cela dès « l'allumage ». En effet, seuls quelques points « chauds » sont observés à  $3 \text{ L h}^{-1}$ ; la température de surface de la mousse ne semble pas montrer d'évolution de la température relative. Ceci semble confirmer que la présence de nanofibres permet une meilleure évacuation de la chaleur.

L'évolution au cours du temps de la température moyenne de la zone catalytique, présentée en figure 3.26, indique, pour tous les échantillons, une élévation rapide de la température à  $2$  et  $3 \text{ L h}^{-1}$  durant les premières secondes de la réaction. A  $3 \text{ L h}^{-1}$ , un état stationnaire est rapidement atteint ( $< 500 \text{ s}$ ), tandis qu'à  $2 \text{ L h}^{-1}$ , une augmentation lente et constante de la température est observée, mais aucun état stationnaire ne semble atteint après  $3000 \text{ s}$  de test. La chaleur générée par la réaction n'est pas totalement évacuée et s'accumule lentement au sein de la chambre réactionnelle. Aucun emballement thermique

3. MILLI-RÉACTEUR STRUCTURÉ : CARACTÉRISATION, OPTIMISATION ET TESTS CATALYTIQUES

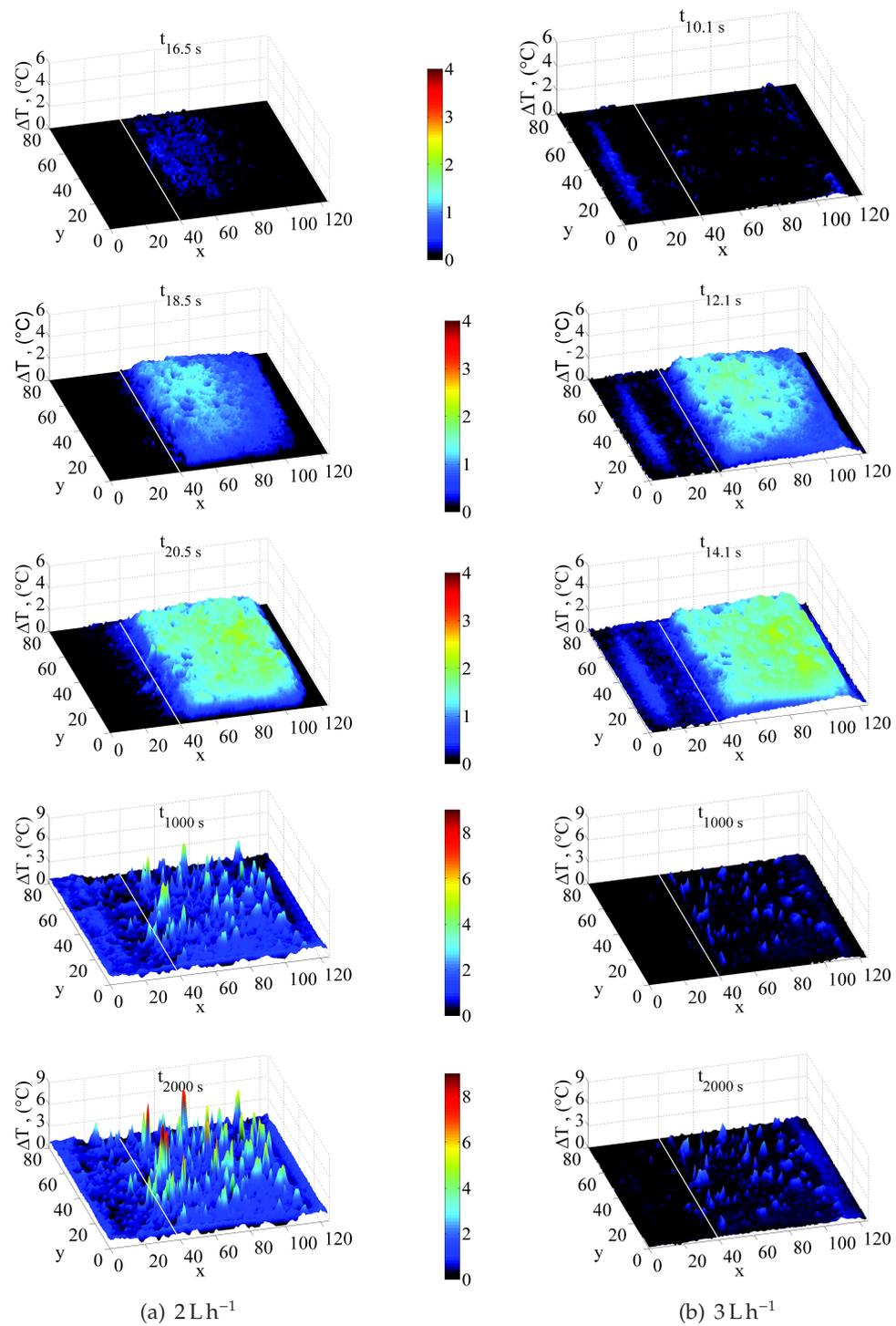


Figure 3.24 Thermographes infrarouge de  $16\text{CZ}_f$  (avec x et y en pixels)

### 3.3. Tests catalytiques & imagerie thermique

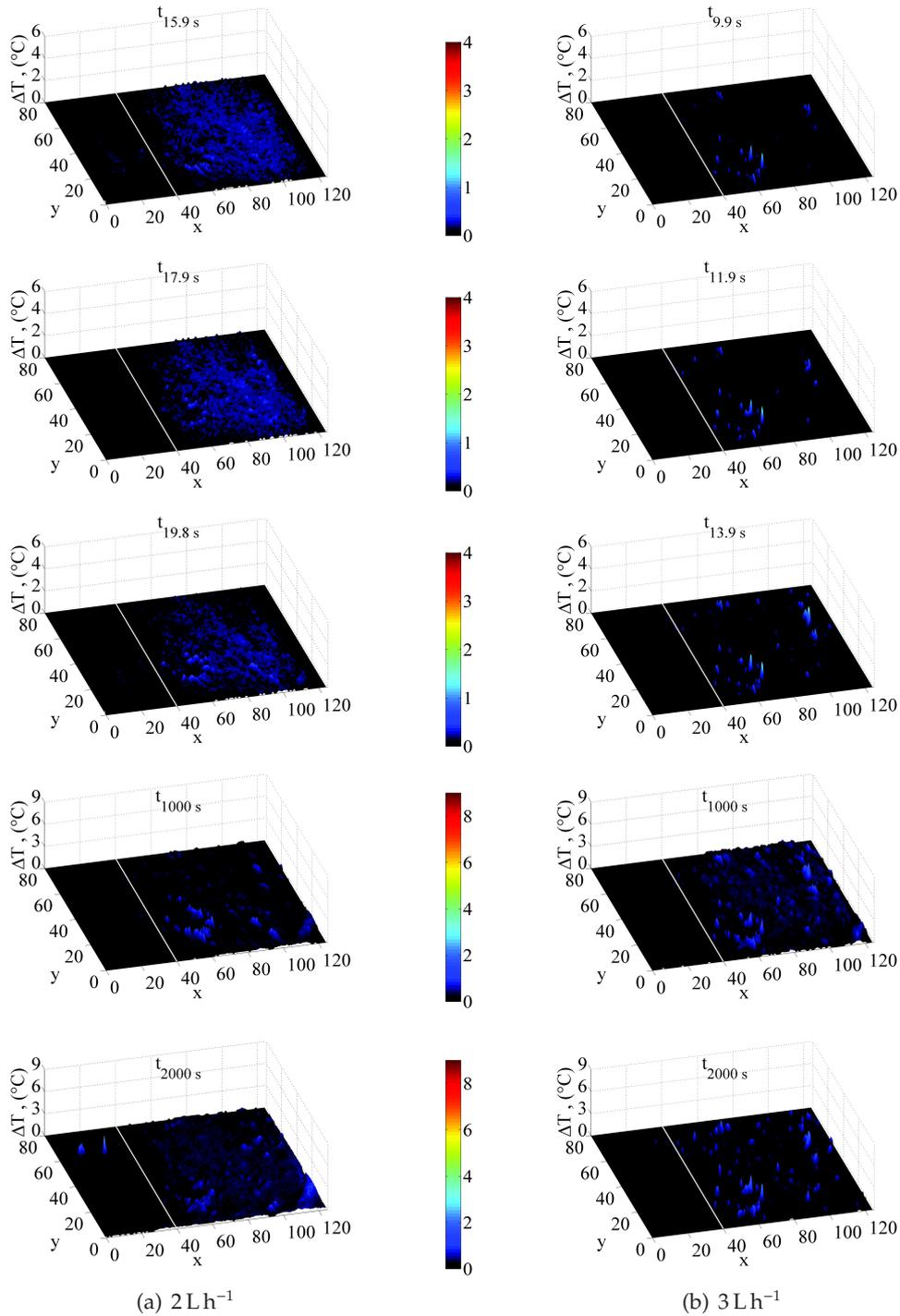


Figure 3.25 Thermographes infrarouge de 1CZ/16NFC<sub>f</sub> (avec x et y en pixels)

### 3. MILLI-RÉACTEUR STRUCTURÉ : CARACTÉRISATION, OPTIMISATION ET TESTS CATALYTIQUES

n'est cependant observé, probablement en raison d'une conversion trop faible. Sur cette figure, l'effet du débit (et de la conversion pour  $16CZ_f$ ) peut-être directement visualisé.

L'évolution de la température moyenne présentée en figure 3.26 semble similaire pour les échantillons  $16CZ_f$  à  $3\text{ L h}^{-1}$  et  $1CZ/16NFC_f$  à  $2\text{ L h}^{-1}$ . Les températures restent du même ordre de grandeur. Une différence importante est cependant observée avec  $1CZ/16NFC_f$  à  $3\text{ L h}^{-1}$  en raison de l'influence notable du débit sur l'évacuation de la chaleur, alors que la quantité de chaleur générée est du même ordre qu'à  $2\text{ L h}^{-1}$ . A même débit, la chaleur semble mieux évacuée en présence de nanofibres de carbone. L'influence non négligeable du débit sur l'évacuation du flux de chaleur ayant été montré, les échantillons, dont les flux de chaleur sont proches, ne pourront être comparés qu'à des débits identiques.

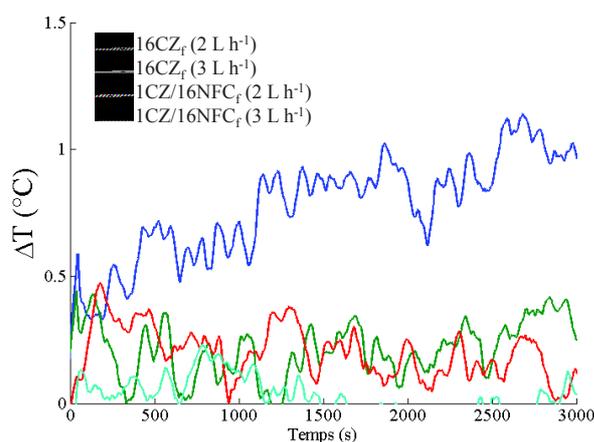


Figure 3.26  $\Delta T$  moyen de la zone catalytique

Les thermographes IR, à 1000 et 2000 s, des différents échantillons sont présentés en figure 3.27. Ces derniers confirment l'influence du débit observé précédemment. Pour des débits équivalents, l'intensité des points chauds est plus faible en présence de NFC. Les températures moyennes et l'écart-type correspondant des échantillons  $16CZ_f$  et  $1CZ/16NFC_f$ , présentés dans le tableau 3.5, confortent ces observations avec des températures moyennes, pour  $16CZ_f$  et  $1CZ/16NFC_f$ , respectivement de  $0,94$  et  $0,24\text{ °C}$  à  $2\text{ L h}^{-1}$  et  $0,33$  et  $0,00\text{ °C}$  à  $3\text{ L h}^{-1}$ . Les écarts-types calculés pour ces échantillons sont respectivement de  $1,102$  et  $0,15$  à  $2\text{ L h}^{-1}$  et  $0,31$  et  $0,31$  à  $3\text{ L h}^{-1}$ . A plus faible débit, c'est-à-dire  $2\text{ L h}^{-1}$ , la distribution de la température de surface semble plus homogène pour  $1CZ/16NFC_f$ , alors qu'à  $3\text{ L h}^{-1}$ , la différence entre les deux supports est plus faible, l'évacuation de la chaleur par le fluide jouant un rôle plus important.

### 3.3. Tests catalytiques & imagerie thermique

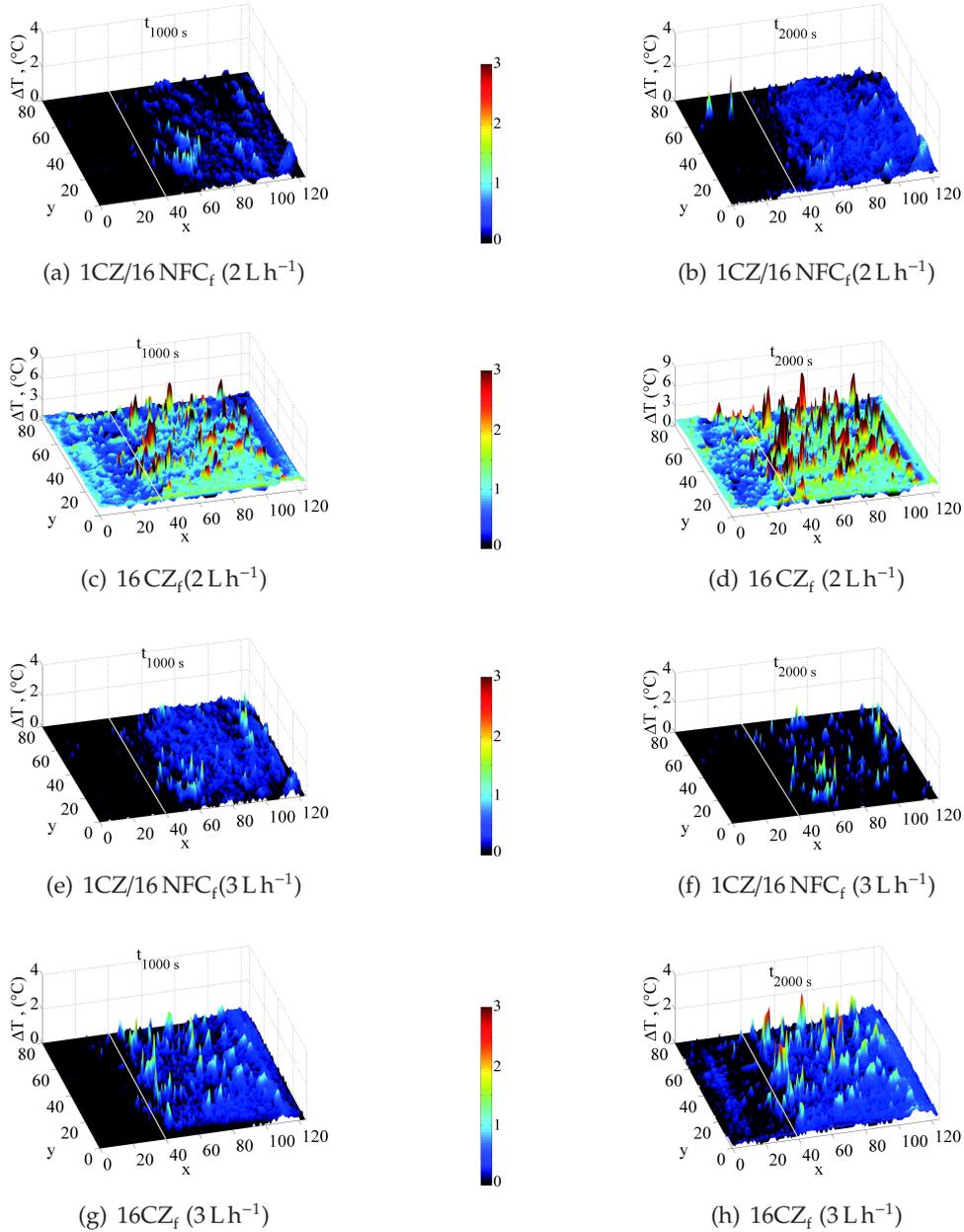


Figure 3.27 Thermographe infrarouge de 1CZ/16NFC<sub>f</sub> et 16CZ<sub>f</sub> pour des flux de chaleur générés proches : au cours de la réaction (Avec x et y en pixels)

La température de toute la surface de la mousse catalytique en régime permanent à 2000 s ( $\Delta T_{\text{total}}$ ), c'est-à-dire la somme des  $\Delta T_{\text{pixel}}$  de l'ensemble des pixels constituant la zone catalytique, est présentée dans le tableau 3.5 pour les différents échantillons étudiés. Dans les deux cas,  $\Delta T_{\text{total}}$  est plus

### 3. MILLI-RÉACTEUR STRUCTURÉ : CARACTÉRISATION, OPTIMISATION ET TESTS CATALYTIQUES

important pour 16CZ<sub>f</sub> que 1CZ/16NFC<sub>f</sub> avec des valeurs respectives de 4841 et 1255 K à 2 L h<sup>-1</sup> et de 1740 et -169 K à 3 L h<sup>-1</sup>. Les écarts de température sont attribués aux écarts de conversions et de sélectivités entre les échantillons qui induisent des flux de chaleurs différents. On observe également que l'une des valeurs de  $\Delta T_{\text{total}}$  est négative, ceci peut-être attribué au bruit de fond qui représente  $\pm 0,1$  °C par pixel, c'est à dire une erreur de  $\pm 650$  °C pour  $\Delta T_{\text{total}}$ . Le  $\Delta T_{\text{total}}$  peut être normé par la quantité de chaleur Q produite par la réaction, afin de s'affranchir des écarts de conversion qui influent sur la température de surface. Ceci permet de quantifier la variation de température par watt dégagé par la réaction. Pour chaque échantillon, l'écart entre les valeurs reste conséquent pour les deux débits étudiés avec 107 et 43 K W<sup>-1</sup> à 2 et 3 L h<sup>-1</sup> pour 16CZ<sub>f</sub> et 41 et 0 K W<sup>-1</sup> à 2 et 3 L h<sup>-1</sup> pour 1CZ/16NFC<sub>f</sub>. De plus, à débit identique, cette représentation montre clairement une différence entre les deux échantillons à même débit. La présence des nanofibres de carbone joue un rôle majeur dans la température de surface de la mousse et donc sur la température globale du réacteur.

Tableau 3.5 Flux de chaleur généré au cours de la réaction (Q),  $\sum_{i=0}^n \Delta T_i$ ,  $\Delta T_{\text{moyen}}$  et écart-type des  $\Delta T_{\text{pixel}}$  à t=2000 s

Échantillon	Débit (L h <sup>-1</sup> )	Q (mW)	$\sum_{i=0}^n \Delta T_i$ (K)	$\sum_{i=0}^n \Delta T_i/Q$ (K W <sup>-1</sup> )	$\Delta T_{\text{moyen}}$ (K)	Écart-type (K)
16CZ <sub>f</sub>	2	45,4	4841	107	0,94	1,102
	3	39,4	1686	43	0,33	0,31
1CZ/16NFC <sub>f</sub>	2	30,3	1255	41	0,24	0,15
	3	30,8	-169	-5	0,0	0,30

#### 3.3.4.3 Étude complémentaire à plus haute température (sans hublot)

Des tests ont été réalisés à plus haute température et à 2 L h<sup>-1</sup>, sans hublot, afin de voir le comportement de ces deux catalyseurs à plus haute température. Pour ces tests, un second lot d'échantillons, 16CZ<sub>f2</sub> et 1CZ/16NFC<sub>f2</sub>, remplissant entièrement la chambre réactionnelle, a été utilisé. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 3.6.

Les valeurs de conversion sont plus faibles pour 16CZ<sub>f2</sub> que pour 1CZ/16NFC<sub>f2</sub> avec des valeurs de conversion respectives de 9,5 et 19,2 % vers 220 °C ; l'inverse avait été observé sur le lot précédent (16CZ<sub>f</sub> et 1CZ/16NFC<sub>f</sub>). Cette différence par rapport aux résultats obtenus lors des tests suivis par caméra IR est attribuée à une surface spécifique plus faible pour 16CZ<sub>f2</sub> (13,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) par rapport à 1CZ/16NFC<sub>f2</sub> (26,3 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>).

Comme pour le lot précédent, les sélectivités en éthane sont plus importantes pour 16CZ<sub>f2</sub> qui présente le diamètre de pore le plus faible. Les sélectivités en méthane sont de 96,9, 95,4 et 93,5 % respectivement à 220,

### 3.3. Tests catalytiques & imagerie thermique

Tableau 3.6 Bilan matière en fonction de la conversion et résultats des analyses BET ( $S_{\text{BET}}$  et  $D_{\text{Pores}}$ )

Échantillon	Température (°C)	$X_{\text{CO}_2}$ (%)	$S_{\text{CH}_4}$ (%)	$S_{\text{CO}}$ (%)	$S_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (%)	$m_{\text{Ni+Ru}}$ (mg)	$S_{\text{BET}}$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$D_{\text{pores}}$ nm
16CZ <sub>f2</sub>	220	9,5	96,9	1,7	1,4	37,7	13,5	11,9
	242	13,8	95,4	3,0	1,6			
	287	32,1	93,3	5,1	1,6			
1CZ/16NFC <sub>f2</sub>	227	19,2	98,4	0,9	0,7	35,6	26,3	14,0
	250	27,5	98,1	1,4	0,5			
	294	60,4	98,1	1,8	0,1			

242 et 287 °C pour 16CZ<sub>f2</sub>. La sélectivité en méthane diminue en fonction de la température sur cet échantillon, tandis que pour 1CZ/16NFC<sub>f2</sub> une diminution bien plus faible de 98,4 à 98,1 % entre 227 et 294 °C est observée. Dans le cas de 16CZ<sub>f2</sub>, la diminution de l'hydrogénation catalytique de CO<sub>2</sub> en méthane est corrélée à une augmentation de la sélectivité en CO qui passe de 1,7 à 5,1 % entre 220 et 287 °C. Dans le cas de 1CZ/16NFC<sub>f2</sub>, l'augmentation de la sélectivité en CO est principalement corrélée à une diminution de la sélectivité en éthane, ainsi qu'à une faible baisse de la sélectivité en méthane.

L'hydrogénation catalytique de CO<sub>2</sub> en méthane est une réaction exothermique, dont la somme des coefficients stœchiométriques est négative ( $\Delta v = -2$ ). D'après le principe de Le Chatelier, cette réaction est donc favorisée à basse température et haute pression. Il est cependant indispensable d'apporter de l'énergie afin d'assurer l'activation du catalyseur qui permet d'augmenter la cinétique de la réaction.

Les valeurs de conversion de CO<sub>2</sub> et sélectivité en CH<sub>4</sub> et CO en fonction de la température (0 à 500 °C), à l'équilibre thermodynamique et à pression atmosphérique sont présentées en figure 3.28. Ces valeurs ont été calculées à partir de la composition de la phase gazeuse en sortie de réacteur, correspondant à l'équilibre thermodynamique, calculée en utilisant le logiciel ProSimPlus (minimisation de l'énergie de Gibbs) avec le modèle NRTL (Non-Random Two-Liquid), adapté à la représentation des mélanges contenant de l'eau et des hydrocarbures<sup>25,26</sup>. Les calculs ont été réalisés en considérant le système suivant :

- les réactifs, le dioxyde de carbone et l'hydrogène, sont introduits dans des proportions stœchiométriques ( $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/4$ ) ;
- les produits susceptibles de se former sont : le méthane, l'eau, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone et l'éthane ;
- les deux réactifs introduits, pouvant n'être que partiellement convertis, peuvent également être présents en sortie.

25. H. RENON, J. M. PRAUSNITZ. *AIChE J.* **1968**, *14*, 135–144.

26. O. HERNANDEZ-GARDUZA, F. GARCÍA-SANCHEZ, A. SALAS-PADRON, G. ELIOSA-JIMENEZ. *Chem. Eng. J.* **2000**, *77*, 203–213.

### 3. MILLI-RÉACTEUR STRUCTURÉ : CARACTÉRISATION, OPTIMISATION ET TESTS CATALYTIQUES

D'après les résultats présentes figure 3.28, la thermique n'influe de façon significative sur les sélectivités qu'à partir de 450-500°C pour une pression de 1 bar. Aux températures étudiées, les différences de sélectivités entre les deux catalyseurs ne sont donc pas directement liées a un effet thermique. Un autre phénomène probablement également lié à l'exothermicité de la réaction est donc en cause.

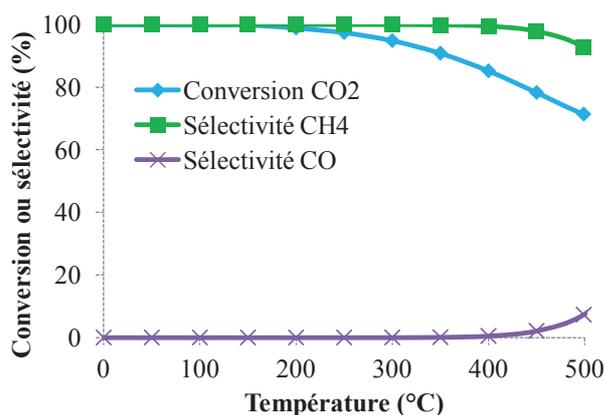


Figure 3.28 Conversion de CO<sub>2</sub> et sélectivités en CH<sub>4</sub> et CO en fonction de la température à l'équilibre thermodynamique pour une pression de 1 bar

La différence globale de sélectivité en méthane peut-être due d'une part, à une sélectivité en éthane plus importante pour 16CZ<sub>f2</sub>, mais également à une production plus importante de CO. D'après la littérature<sup>24</sup>, cette sélectivité plus importante en CO peut-être attribuée à la surface spécifique plus faible observée pour 16CZ<sub>f2</sub>, laissant supposer une dispersion plus faible de la phase active. L'interface Ni-CZ, favorable à l'hydrogénation catalytique de CO<sub>2</sub> en méthane<sup>27</sup> est donc moins importante. Ceci peut donc expliquer la sélectivité globalement plus importante en CO pour 16CZ<sub>f2</sub>.

La diminution plus importante de sélectivité en méthane en fonction de la température au profit de CO, quant à elle, peut également être corrélée à la surface spécifique plus faible, qui va induire un phénomène de frittage plus important pour 16CZ<sub>f2</sub> que 1CZ/16NFC<sub>f2</sub><sup>24</sup>. On peut également supposer un effet combiné de la différence de surface et de la meilleure évacuation de chaleur en présence de nanofibres de carbone sur le phénomène de frittage. Une étude complémentaire à des surfaces spécifiques similaires pour une durée de tests plus longue est indispensable pour conclure.

27. P. U. ALDANA, F. OCAMPO, K. KOBL, B. LOUIS, F. THIBAUT-STARZYK, M. DATURI, P. BAZIN, S. THOMAS, A. C. ROGER. *Catal. Today* **2013**, 215, 201-207.

### 3.3.5 Conclusion

Des paramètres expérimentaux supplémentaires ont été adaptés en vue de l'étude thermique par thermographie IR. Les valeurs d'émissivité ont été ajustées en fonction de l'échantillon étudié avec une précision de  $\pm 0,5$  °C par rapport au thermocouple interne de référence. La composition du flux de gaz balayant la chambre réactionnelle avant de débiter la réaction a été optimisée afin de supprimer toute fluctuation de température lors du passage sous flux réactionnel.

Les mesures par thermographie IR ont permis de mettre en évidence la présence de points chauds pour les deux échantillons étudiés (16CZ<sub>f</sub> et 1CZ/16NFC<sub>f</sub>). La comparaison des deux échantillons a permis de mettre en évidence une capacité en matière d'évacuation de chaleur plus importante en présence de nanofibres de carbone pour l'échantillon 1CZ/16NFC<sub>f</sub>.

## 3.4 Conclusion

Dans un premier temps, une étude hydrodynamique a été réalisée à partir de la technique du traceur en phase gaz. L'absence de court-circuit, de volume mort ou de volume stagnant a été démontrée. Cependant, une déviation significative des valeurs est observée lorsqu'un échantillon présente un nombre important de cellules bouchées. D'autres investigations sont nécessaires pour mieux comprendre ce phénomène. Les résultats obtenus indiquent également l'absence de déviations significatives de l'hydrodynamique des milli-réacteurs structurés en présence d'un washcoat du type nanofibres de carbone. Jusqu'à des teneurs de l'ordre de  $74 \text{ mg cm}^{-3}$  de nanofibres de carbone, celles-ci se comportent comme un simple washcoat et permettent donc d'augmenter la surface spécifique sans modification majeure de l'hydrodynamique du réacteur.

En second lieu, les conditions expérimentales précédemment utilisées pour les tests en lit fixe ont été adaptées aux contraintes techniques du montage réactionnel et du milli-réacteur structuré. Une procédure de pré-activation du catalyseur en deux étapes a été mise au point : une première étape *ex situ* dans un four tubulaire suivi par une seconde étape *in situ*, afin de réduire la couche d'oxyde formée à la surface des particules de phase active lorsque le catalyseur est placé dans le milli-réacteur structuré. La teneur en phase active a été augmentée afin d'atteindre une conversion visée de 10 % et générer assez de chaleur en vue de l'étude thermique. La teneur en nickel requise pour atteindre cet objectif est de  $19 \text{ mg cm}^{-3}$  ( $\approx 15-16$  % massique) pour les catalyseurs avec et sans nanofibres de carbone. La teneur en cériine zirconée, quant à elle, également optimisée dans le but de réduire le nombre d'étapes nécessaires à la synthèse du catalyseur et de diminuer l'épaisseur de la couche d'oxyde moins conductrice. La teneur en cériine-zirconée est fixée à  $46 \text{ mg cm}^{-3}$  ( $\approx 16-17$  % massique) pour les catalyseurs sans nanofibres de

### 3. MILLI-RÉACTEUR STRUCTURÉ : CARACTÉRISATION, OPTIMISATION ET TESTS CATALYTIQUES

---

carbone et à  $2 \text{ mg cm}^{-3}$  ( $\approx 1 \%$  massique) pour les catalyseurs avec nanofibres de carbone.

Finalement, une étude thermique, suivie par thermographie IR a été réalisée sur les deux échantillons, sans nanofibres de carbone (16CZ<sub>f</sub>) et avec nanofibres de carbone (1CZ/16NFC<sub>f</sub>). La présence de points chauds est observée pour les deux échantillons étudiés. La présence de NFC sur une mousse de SiC a permis d'augmenter la capacité à évacuer la chaleur du support de catalyseur. Enfin, une étude à plus haute température (sans hublot) des deux supports semble confirmer que la présence de nanofibres de carbone permet une « gestion » de la chaleur par le support, notamment en diminuant les effets de frittage contribuant à une meilleure sélectivité à haute température.

## Etude de supports de catalyseurs à base de mousses cellulaires de différentes conductivités

La conductivité thermique du SiC- $\beta$ <sup>1</sup> est de l'ordre de  $120 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  (matériau dense, polycristallin, température ambiante). Les mousses de SiC utilisées sont des matériaux poreux, leur conductivité thermique intrinsèque<sup>2,3</sup> est de l'ordre de  $4\text{-}5 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Afin d'évaluer l'influence de la conductivité thermique sur l'évacuation de la chaleur, deux mousses de conductivités thermiques différentes ont été choisies. La morphologie globale (géométrie des cellule, porosité) et la teneur volumique en catalyseur ( $45 \text{ mg cm}^{-3}$  de CZ et  $20 \text{ mg cm}^{-3}$  de Ni+Ru) seront maintenues constantes et seront donc similaires à l'échantillon 16CZ<sub>f</sub> à base de SiC présenté dans le chapitre précédent.

La seule caractéristique donnée par les fournisseurs concernant leur morphologie est le nombre de PPI (Pores Per Inch), et non la taille des cellules ou la porosité  $\varepsilon$ . Dans notre cas, les mousses de  $2700 \mu\text{m}$  ( $\varepsilon \approx 0,90\text{-}0,95$ ) sont équivalentes à des mousses de 30 à 40 PPI.

L'alumine est également une céramique disponible commercialement sous forme de mousse, qui a été choisie pour sa conductivité thermique<sup>1</sup> bien plus faible que le SiC avec une valeur de  $26\text{-}35 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  dans le cas d'un matériau dense, et comprise entre  $1\text{-}2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  dans le cas d'une mousse cellulaire<sup>2</sup>. C'est un support catalytique fréquemment utilisé dans la littérature pour la

1. R. MORELL, Kaye&Laby. Tables of Physical and Chemical Constants. (2.3.7. Thermal conductivities), 1995.

2. R. PHILIPPE, M. LACROIX, L. DREIBINE, C. PHAM-HUU, D. EDOUARD, S. SAVIN, F. LUCK, D. SCHWEICH. *Catal. Today* **2009**, *147*, S305–S312.

3. D. EDOUARD, T. TRUONG HUU, C. PHAM HUU, F. LUCK, D. SCHWEICH. *Int. J. Heat Mass Transf.* **2010**, *53*, 3807–3816.

réaction de méthanation de  $\text{CO}_2$ <sup>4-8</sup>. La majorité des mousses commerciales disponibles en alumine sont des aluminés- $\alpha$ . La mousse d'alumine utilisée est donc une mousse d'alumine- $\alpha$  avec une porosité d'environ 0,94 et de 30 PPI.

L'aluminium, également disponible commercialement sous forme de mousse et connu pour être un bon conducteur thermique dans la famille des métaux, a été sélectionné pour sa conductivité thermique supérieure au SiC avec une valeur de  $237 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  dans le cas d'aluminium pur. Les alliages d'aluminium (pureté 98-99 %) disponibles commercialement ont des conductivités thermiques variant de  $110$  à  $237 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Il est donc essentiel de choisir un matériau le plus pur possible et/ou un alliage dont la conductivité thermique reste supérieure à celle du SiC. L'alliage utilisé est l'aluminium T6001, dont la conductivité thermique<sup>9,10</sup> est de  $218 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  dans le cas d'un matériau dense et est comprise entre  $6-8 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$  pour un matériau sous forme de mousse cellulaire<sup>11-13</sup> (porosité de 89 %). La mousse d'aluminium choisie, qui est la plus proche de l'échantillon de référence, a une porosité d'environ 0,94 et de 40 PPI.

Dans un premier temps, des procédures d'enduction développées dans le chapitre 2 pour les mousses de SiC seront adaptées pour ces deux types de mousses.

Des tests catalytiques réalisés avec hublot, puis sans, seront présentés.

Pour finir, des tests à plus grande échelle, en collaboration avec le CEA-Liten, réalisés sur un pilote, à plus haute température et conversion, seront également présentés.

## 4.1 Enduction des mousses

Afin de comparer les résultats obtenus pour le SiC avec l'échantillon 16CZ<sub>f</sub>, étudié dans le chapitre précédent, les mêmes teneurs par unité de volume en CZ ( $45 \text{ mg cm}^{-3}$ ) et en phase active ( $20 \text{ mg cm}^{-3}$ ) seront déposées sur les mousses d'alumine et d'aluminium.

---

4. S. HWANG, U. G. HONG, J. LEE, J. G. SEO, J. H. BAIK, D. J. KOH, H. LIM, I. K. SONG. *J. Ind. Eng. Chem.* **2013**, *19*, 2016–2021.

5. P. RIANI, G. GARBARINO, M. A. LUCCHINI, F. CANEPA, G. BUSCA. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2014**, *383-384*, 10–16.

6. R. RAZZAQ, C. LI, M. USMAN, K. SUZUKI, S. ZHANG. *Chem. Eng. J.* **2014**, ,

7. S. ABELLÓ, C. BERRUECO, D. MONTANÉ. *Fuel* **2013**, *113*, 598–609.

8. S. K. HOEKMAN, A. BROCH, C. ROBBINS, R. PURCELL. *Int. J. Greenh. Gas Control* **2010**, *4*, 44–50.

9. « Alloy Data Sheet AW-6101B (Nedal Aluminium) », **2005**.

10. E. BIANCHI, T. HEIDIG, C. G. VISCONTI, G. GROPPI, H. FREUND, E. TRONCONI. *Catal. Today* **2013**, *216*, 121–134.

11. D. EDOUARD. *AIChE J.* **2011**, *57*, 1646–1651.

12. E. BIANCHI, T. HEIDIG, C. G. VISCONTI, G. GROPPI, H. FREUND, E. TRONCONI. *Chem. Eng. J.* **2012**, *198-199*, 512–528.

13. E. BIANCHI, T. HEIDIG, C. G. VISCONTI, G. GROPPI, H. FREUND, E. TRONCONI. *Catal. Today* **2013**, *216*, 121–134.

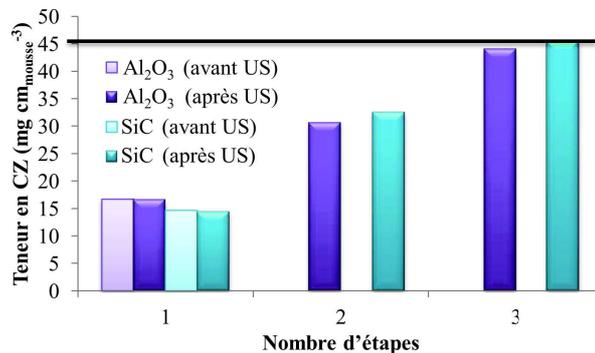


Figure 4.1 Enduction de CZ sur une mousse d'alumine

### 4.1.1 Enduction de la cérine-zircon

#### 4.1.1.1 Mousses d'alumine

Les mousses en alumines- $\alpha$  ont de faibles surfaces spécifiques, de l'ordre de  $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . Parmi les différentes phases d'alumine, la phase  $\alpha$  est la plus stable thermodynamiquement<sup>14</sup>. Un traitement thermique comme pour les mousses de SiC- $\beta$  serait donc inefficace pour augmenter la surface spécifique des mousses d'alumine utilisées dans ce chapitre.

Le procédé d'enduction utilisé est celui mis au point précédemment pour les mousses de SiC- $\beta$  (chapitre 2 p.50). Les teneurs en CZ au fil des étapes d'enduction pour un échantillon d'alumine- $\alpha$  et de SiC- $\beta$  sont présentées en figure 4.1. La quantité de CZ déposée à chaque étape montre une tendance linéaire pour les deux types de mousses. Lors de la première étape d'enduction, les teneurs en CZ sur les mousses d'alumine- $\alpha$  et de SiC- $\beta$  sont respectivement de 16,5 et 14,6  $\text{mg cm}^{-3}$  avec des pertes relatives de 1 et 2% lors des tests d'ancrage aux ultrasons. La qualité de l'ancrage de la CZ sur l'alumine- $\alpha$ , malgré sa très faible surface spécifique, est du même ordre que celle du SiC- $\beta$ , ce qui laisse supposer un ancrage chimique comme dans le cas du SiC- $\beta$ . Le nombre d'étape nécessaire afin d'atteindre la teneur en CZ ( $45 \text{ mg cm}^{-3}$ ) est donc de trois, comme pour les mousses de SiC- $\beta$ .

#### 4.1.1.2 Mousses d'aluminium

Les mousses d'aluminium ont des surfaces spécifiques proche de 0 (non mesurable ici, car inférieur à la limite de détection de l'appareil). Parmi les procédures d'enduction décrites dans la littérature pour des monolithes métalliques, la plupart utilisent des traitements chimiques, à base d'acide

14. *Ceramic and Glass Materials*, (éds. : J. F. SHAC KELFORD, R. H. DOREMUS), Springer US, New York, 2008, p. 201.

chlorhydrique et/ou d'acide nitrique<sup>15-17</sup>. Un traitement acide va, dans un premier temps, permettre une dissolution partielle des couches superficielles d'oxyde d'aluminium présents à la surface du matériau ce qui permet d'induire des imperfections en surface, puis dans un second temps, promouvoir le développement d'une couche plus importante d'oxyde d'aluminium sur toute la surface de la mousse. Ce type de traitement permet ainsi d'accroître la surface d'ancrage.

La teneur en CZ avant et après test d'ancrage aux ultra-sons selon les différents traitements étudiés sont présentés en figure 4.2. Les traitements en rouge sont des traitements décrits dans la littérature<sup>17</sup> qui utilisent des solutions diluées (HCl à 3 % et HNO<sub>3</sub> à 4,6 %) et les traitements en violet sont des traitements que nous avons réalisés avec des solutions commerciales (HCl à 37 % et HNO<sub>3</sub> à 65 %) non diluées et dont la durée de traitement a été variée afin de définir un optimum. En comparaison avec une mousse non traitée, dont la perte lors du test d'ancrage est de 89 %, les différents traitements, hormis celui de 120 s dans HCl à 37 %, présentent tous une meilleure qualité d'ancrage. Un traitement court de 20 s dans l'acide chlorhydrique à 37 % suivi d'un second bain de 20 s dans l'acide nitrique à 65 % présente de meilleurs résultats pour nos échantillons que les traitements décrits dans la littérature (solutions diluées), avec des pertes relatives lors du test d'ancrage de 32 contre 44 % et des teneurs en CZ de 5,8 contre 4,3 mg cm<sup>-3</sup>. Une augmentation du temps de traitement a un effet négatif sur la qualité de l'ancrage avec des pertes croissantes allant de 56 à 100 % pour des traitements de 30 à 120 s. Le traitement de 300 s dans la solution commerciale de HNO<sub>3</sub> (sans HCl) est celui qui présente les meilleurs résultats avec une perte raisonnable de 38 % lors des tests d'ancrage et une teneur en CZ de 8,0 mg cm<sup>-3</sup>. Ce traitement chimique a donc été choisi pour l'enduction des mousses d'aluminium et a permis d'augmenter la surface spécifique de la mousse de départ, à une valeur mesurable de 0,5 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, bien que proche de la limite de détection de l'appareil.

Le procédé d'enduction mis au point pour les mousses de SiC-β a été utilisé sur ces mousses pré-traitées. L'évolution de la teneur en CZ (après test d'ancrage) en fonction du nombre d'étapes d'enduction, comparé à un échantillon non traité, est présenté en figure 4.3. Pour l'échantillon non traité, une perte importante de dépôt est observée au bout de 7 étapes et la teneur en CZ après 8 étapes n'est que de 19 mg cm<sup>-3</sup>. La teneur en CZ augmente de façon linéaire en fonction du nombre d'étapes pour l'échantillon pré-traité. L'objectif fixé de 45 mg cm<sup>-3</sup> est atteint en 8 étapes. Le nombre d'étapes nécessaires pour

---

15. D. J. LIU, D. R. WINSTEAD, N. VAN DEN BUSSCHE, « Method of preparing a catalyst layer over a metallic surface of a recuperator », US6540843 B1, 2003.

16. P. A. BEAUSEIGNEUR, I. M. LACHMAN, M. D. PATIL, S. H. SWAROOP, R. R. WUSIRIKA, « Pore impregnated catalyst device », US5334570A, 1994.

17. M. VALENTINI, G. GROPPI, C. CRISTIANI, M. LEVI, E. TRONCONI, P. FORZATTI. *Catal. Today* 2001, 69, 307-314.

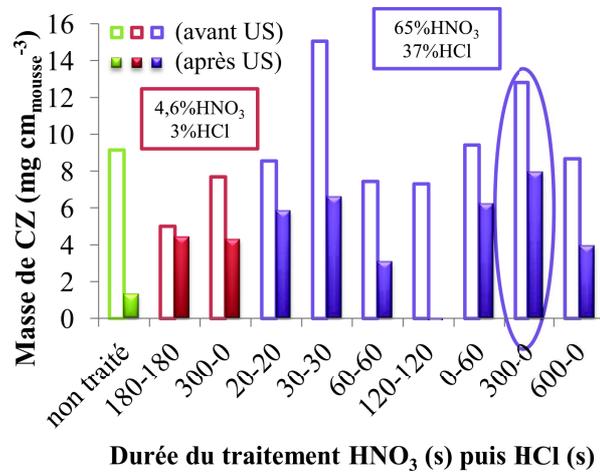


Figure 4.2 Effet du pré-traitement sur la qualité d'ancrage en fonction de sa durée et de la concentration des solution d'acides : 3,0% HCl et/ou 4,6% HNO<sub>3</sub> en rouge et 37% HCl et/ou 65% HNO<sub>3</sub> en violet

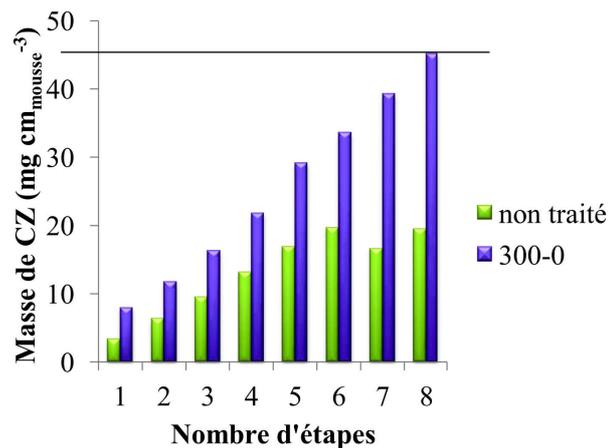


Figure 4.3 Enduction de CZ sur une mousse d'aluminium : Masse de washcoat déposé au fil des étapes d'enduction

L'enduction d'une mousse d'aluminium est deux fois plus importante que pour les mousses de SiC et d'alumine en raison d'une surface spécifique plus faible, ainsi qu'une qualité d'ancrage plus faible.

#### 4.1.2 Enduction de la phase active

L'enduction de la phase active est réalisée en plongeant les mousses recouvertes de CZ dans une solution éthanolique de précurseurs (nitrate de nickel et ruthénium acétylacétonate) selon la méthode mise au point dans le chapitre 2.

## 4.2 Tests catalytiques

Les tests catalytiques réalisés sur les différents échantillons ont été effectués selon les mêmes procédures expérimentales décrites dans le chapitre précédent (section 3.3.3 p.104) : en premier avec un hublot pour suivre la réaction avec la caméra thermique puis sans hublot afin d'estimer l'activité catalytique des différents échantillons à plus haute température. Dans le chapitre précédent, l'influence non négligeable du débit du mélange réactionnel sur l'évacuation de la chaleur a été observée, la comparaison des différents supports ne pourra donc être réalisée qu'à débits identiques. Seuls les résultats des tests catalytiques réalisés à  $2 \text{ L h}^{-1}$  seront présentés.

### 4.2.1 Tests suivis par thermographie IR

#### 4.2.1.1 Bilan matière

Les valeurs de conversion de  $\text{CO}_2$  observées au cours des tests suivis par thermographie IR sont présentées en figure 4.4. Les valeurs de conversion de  $\text{CO}_2$  et sélectivités à l'état stationnaire (2000 s) sont, quant à elles, présentées dans le tableau 4.1.

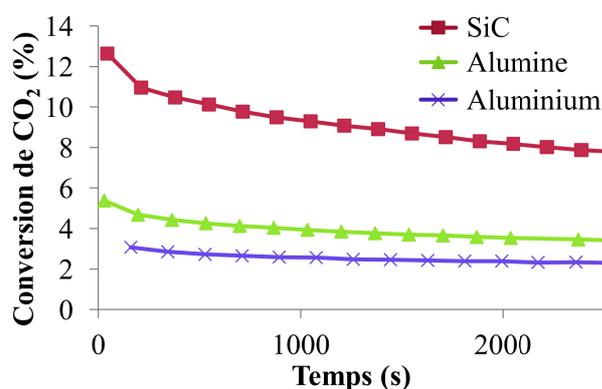


Figure 4.4 Conversion de  $\text{CO}_2$  pour les différents échantillons à  $2 \text{ L h}^{-1}$

Tableau 4.1 Bilan matière et flux de chaleur (Q) à  $220^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ L h}^{-1}$  et  $t=2000 \text{ s}$

Catalyseur	$X_{\text{CO}_2}$ (%)	$S_{\text{CH}_4}$ (%)	$S_{\text{CO}}$ (%)	$S_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (%)	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$ )	Q (mW)
SiC	7,8	94,3	4,1	1,6	33,8	45,4
Alumine	3,7	89,9	8,5	1,6	7,7	20,4
Aluminium	2,3	83,0	14,8	2,2	6,3	11,4

Les valeurs de conversion de  $\text{CO}_2$  à  $220^\circ\text{C}$  sont respectivement de 7,8, 3,7 et 2,3 % pour le SiC, l'alumine et l'aluminium. La même tendance est observée

au cours du temps (figure 4.4). Ces différences d'activité peuvent être corrélées avec les surfaces spécifiques ( $S_{\text{BET}}$ ) respectives de 33,8, 5,5 et 3,0 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. En effet, une surface spécifique plus faible induira une dispersion de la phase active plus faible et par conséquent un nombre de sites actif et une activité catalytique plus faible<sup>18</sup>.

Les sélectivités en éthane ne semblent pas corrélées aux variations de surfaces spécifiques, celles-ci étant identiques pour le SiC et l'alumine. Les sélectivités en méthane, au contraire, diminuent respectivement de 94,3, 89,9 à 83,0 % pour le SiC, l'alumine et l'aluminium, au profit d'une sélectivité croissante en CO lorsque la surface spécifique diminue. Ceci est cohérent avec l'augmentation de la taille des particules de phases actives supposées précédemment qui induisent une diminution l'interface Ni-CZ favorisant l'hydrogénation catalytique de CO<sub>2</sub> en méthane, d'après la littérature<sup>19</sup>.

Ces différences de conversions et de sélectivités ont un effet important sur les flux de chaleur théoriques calculés (tableau 4.1) qui sont très différents avec des valeurs respectives de 45,4, 20,4 et 11,4 mW pour le SiC, l'alumine et l'aluminium. La comparaison des ces supports de catalyseur basée sur leur conductivité thermique ne sera pas évidente au vu de ces différences de flux de chaleur généré, qui semblent liées aux propriétés texturales des différents supports de catalyseurs.

#### 4.2.1.2 Bilan thermique

Les thermographes IR des différents échantillons à 220 °C et 2 L h<sup>-1</sup>, proches du temps d'injection du flux réactionnel (17 s) et à l'état stationnaire (2000 s), sont présentés en figure 4.5. Pour les trois échantillons, « l'allumage » de la réaction est observable, ainsi que la propagation du front de chaleur très rapide (4-5 s).

La variation de la température moyenne ( $\Delta T_{\text{moyen}}$ ) en fonction du temps (figure 4.6) et les thermographes IR (figure 4.5) à l'état stationnaire (2000 s) montrent que  $\Delta T_{\text{moyen}}$  et l'intensité des points chauds observés à 2000 s sont fortement corrélées avec les différences d'activité catalytique. La comparaison des différents types de mousses ne peut pas être réalisée directement à partir de ces représentations comme c'était le cas dans pour les échantillons de SiC avec et sans NFC étudiés dans le chapitre précédent.

Les écarts-types des valeurs  $\Delta T_{\text{pixel}}$  de la zone catalytique à 2000 s (tableau 4.2) ont dans un premier temps été calculés afin d'évaluer l'homogénéité de la température de surface des différents échantillons. Les écart-types augmentent avec le flux de chaleur théorique calculé et ne peuvent être corrélés avec les conductivités thermiques des différentes mousses.

18. M. FREY, G. MIGNANI, J. JOLLY, A. C. ROGER. *Adv. Chem. Lett.* **2013**, *1*, 257–263.

19. P. U. ALDANA, F. OCAMPO, K. KOBL, B. LOUIS, F. THIBAUT-STARZYK, M. DATURI, P. BAZIN, S. THOMAS, A. C. ROGER. *Catal. Today* **2013**, *215*, 201–207.

4. ÉTUDE DE SUPPORTS DE CATALYSEURS À BASE DE MOUSSES CELLULAIRES DE DIFFÉRENTES CONDUCTIVITÉS

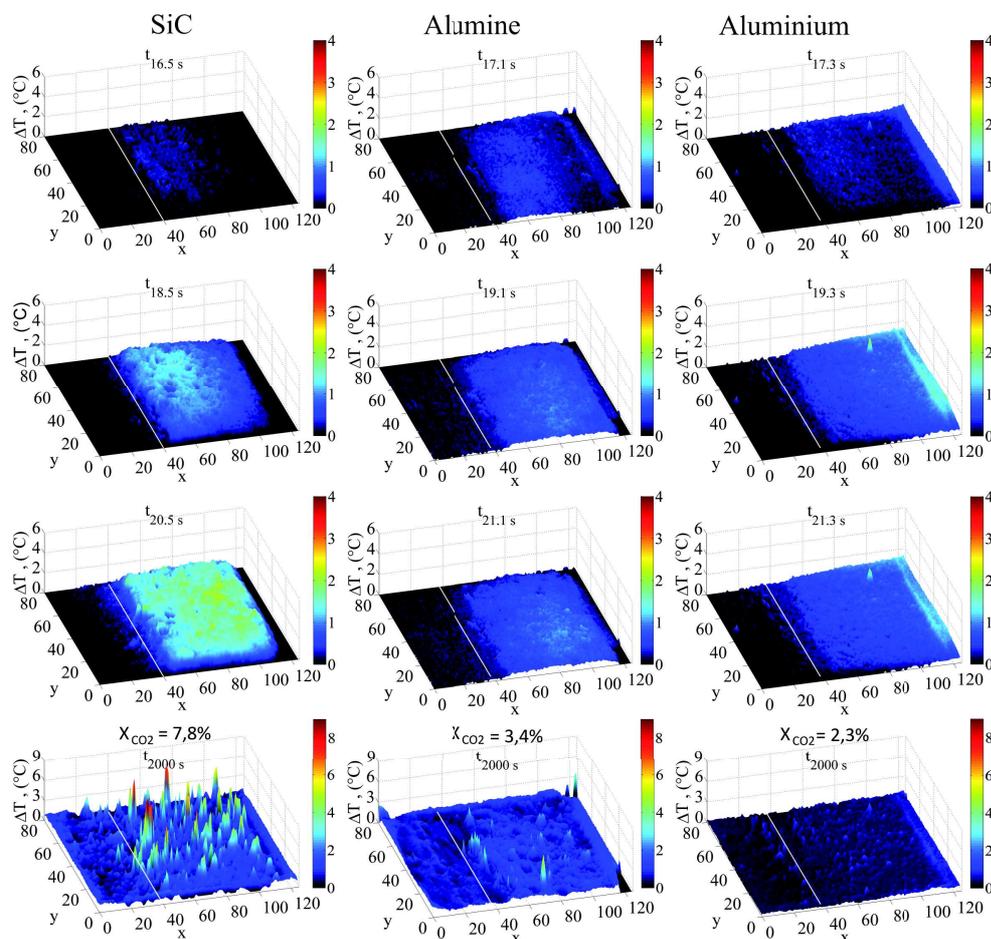


Figure 4.5 Thermographes infrarouges à  $2 \text{ L h}^{-1}$  en début de réaction et à  $t=2000$  s

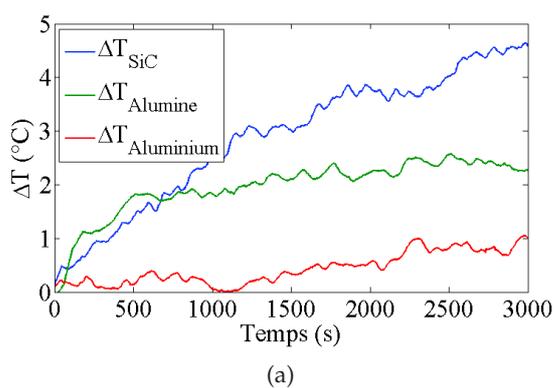


Figure 4.6 Évolution de la température moyenne en fonction du temps à  $2 \text{ L h}^{-1}$

## 4.2. Tests catalytiques

Tableau 4.2 Conversion de CO<sub>2</sub> (X<sub>CO<sub>2</sub></sub>) Flux de chaleur généré au cours de la réaction (Q), écart-type des  $\Delta T_{\text{pixel}}$  et  $\sum_{i=0}^n \Delta T_i$  à t=2000 s pour les trois types de mousses étudiées

Échantillon	X <sub>CO<sub>2</sub></sub> (%)	Q (mW)	Écart-type (K)	$\Delta T_{\text{moyen}}$ (K)	$\sum_{i=0}^n \Delta T_i$ (K)	$\sum_{i=0}^n \Delta T_i/Q$ (K mW <sup>-1</sup> )
SiC	7,8	45,4	1,10	0,94	4841	107
Alumine	3,4	20,4	0,39	0,90	4629	227
Aluminium	2,3	11,4	0,17	0,37	1927	169

Afin de s'affranchir des différences de flux de chaleur, la somme des  $\Delta T_{\text{pixel}}$  a été normée par le flux de chaleur (Q) et est présentée dans le tableau 4.2. Des valeurs de 107, 227 et 169 K mW<sup>-1</sup> sont observées pour le SiC, l'alumine et l'aluminium, respectivement. Les mousses de SiC et l'aluminium présentent de meilleurs résultats que l'alumine, ce qui est cohérent avec les conductivités thermiques effectives données dans la littérature. Malgré une conductivité thermique théorique plus importante pour l'aluminium, le SiC présente une valeur de  $\sum_{i=0}^n \Delta T_i/Q$  plus faible que l'aluminium. L'ordre des valeurs obtenues, SiC > Aluminium > Alumine, est en contradiction par rapport à l'ordre supposé d'après les valeurs de conductivité thermique des mousses cellulaires « nues » (Aluminium > SiC > Alumine).

Deux hypothèses peuvent être émises en réponse à ces résultats.

Dans un premier temps, au vu des faibles valeurs de conversions, notamment pour l'aluminium, l'incertitude sur les mesures de températures est importante, notamment pour le calcul des valeurs de  $\sum_{i=0}^n \Delta T_i/Q$ .

Dans un second temps, on peut également supposer la présence d'une couche plus épaisse d'oxyde (CZ) sur l'aluminium en raison de sa surface spécifique bien plus faible que pour l'échantillon de SiC (rapport  $S_{\text{BET}_{\text{SiC}}}/S_{\text{BET}_{\text{Aluminium}}} = 5,4$ ). Ceci aurait un effet notable sur la conductivité thermique de l'aluminium qui est moins importante que pour la mousse « nue ». La présence de cette couche d'oxyde semble donc diminuer localement la conductivité thermique de la surface de la mousse cellulaire. De plus, le traitement chimique réalisé avant l'enduction de CZ oxyde également une partie de l'aluminium en surface afin de générer une couche d'oxyde d'aluminium, altérant ainsi également les propriétés intrinsèques de la mousse d'aluminium et abaissant donc localement sa conductivité thermique.

Une étude complémentaire avec des mousses ayant des surfaces spécifiques similaires, permettant une dispersion similaire de la phase active, est indispensable afin de conclure.

#### 4.2.2 Étude complémentaire à plus haute température (sans hublot)

Afin de voir le comportement des échantillons à plus haute température, des tests catalytiques ont été réalisés sans hublot, à un débit de réactifs de  $2 \text{ L h}^{-1}$  pour les différents échantillons étudiés. Les conversions de  $\text{CO}_2$ , sélectivités en  $\text{CH}_4$  et  $\text{CO}$ , ainsi que les pertes relatives de sélectivité (équation (4.1)) sont présentées en figure 4.7. Au vu des faibles valeurs de conversions obtenues pour l'aluminium et l'alumine (vers  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ ), les écarts de sélectivités observés pour l'éthane seront négligés car leurs variations sont proches des erreurs dues aux mesures.

$$\text{Variation relative de sélectivité}(\%) = \frac{S_{\text{CH}_4, T_{\text{ref}}} - S_{\text{CH}_4, T}}{S_{\text{CH}_4, T_{\text{ref}}}} \quad (4.1)$$

avec  $S_{\text{CH}_4, T_{\text{ref}}}$  la sélectivité en méthane (%) à la température de référence, c'est-à-dire la première valeur de température étudiée (ici  $220, 227$  et  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  respectivement pour le SiC, l'alumine et l'aluminium) et  $S_{\text{CH}_4, T}$  la sélectivité en méthane (%) à une température T.

Les valeurs de conversion de  $\text{CO}_2$  entre  $220$  et  $230 \text{ }^\circ\text{C}$  sont respectivement de  $9,5, 2,5$  et  $1,1 \%$  pour les échantillons sur mousse de SiC, d'alumine et d'aluminium. Les sélectivités en méthane diminuent de  $96,9, 94,3$  à  $85,2 \%$  respectivement pour les échantillons sur mousse de SiC, d'alumine et d'aluminium entre  $220$  et  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ , tandis que les sélectivités en  $\text{CO}$  augmentent respectivement de  $1,7, 5,2$  à  $14,0 \%$ . Les mêmes tendances sont observées pour les autres températures étudiées. Ces différences d'activités peuvent, comme pour les tests suivis par thermographie infrarouge, être corrélées avec les différentes valeurs de surfaces spécifiques ( $S_{\text{BET}}$ ), qui sont respectivement de  $13,5, 5,5$  et  $3,0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour le SiC, l'alumine et l'aluminium, qui influent sur la dispersion de la phase active et donc sur l'interface Ni-Ru favorable à la méthanation de  $\text{CO}_2$  et mentionnée précédemment<sup>19</sup>. Dans le cas de la mousse d'aluminium, le catalyseur présente des sélectivités semblables à celles observées dans le chapitre 2 lorsqu'il n'y a pas de CZ.

Ces différences de sélectivités entre les catalyseurs étudiés semblent amplifiées avec la température. Si l'on calcule la perte relative de sélectivité en méthane (équation (4.1)) en fonction de la température on observe que cette dernière est croissante lorsque la surface spécifique diminue (figure 4.7 (c)). Une étude antérieure<sup>18</sup> a montré que le phénomène de frittage du catalyseur, responsable en partie de la désactivation des catalyseurs de méthanation était plus important pour des catalyseurs ayant de faibles surfaces spécifiques. Ces mêmes catalyseurs montraient une diminution plus importante de la sélectivité en méthane. Les différences texturales, en particulier les surfaces spécifiques, des mousses de départ masquent les effets bénéfiques des mousses. En effet, ces dernières devraient permettre une meilleure évacuation de la chaleur

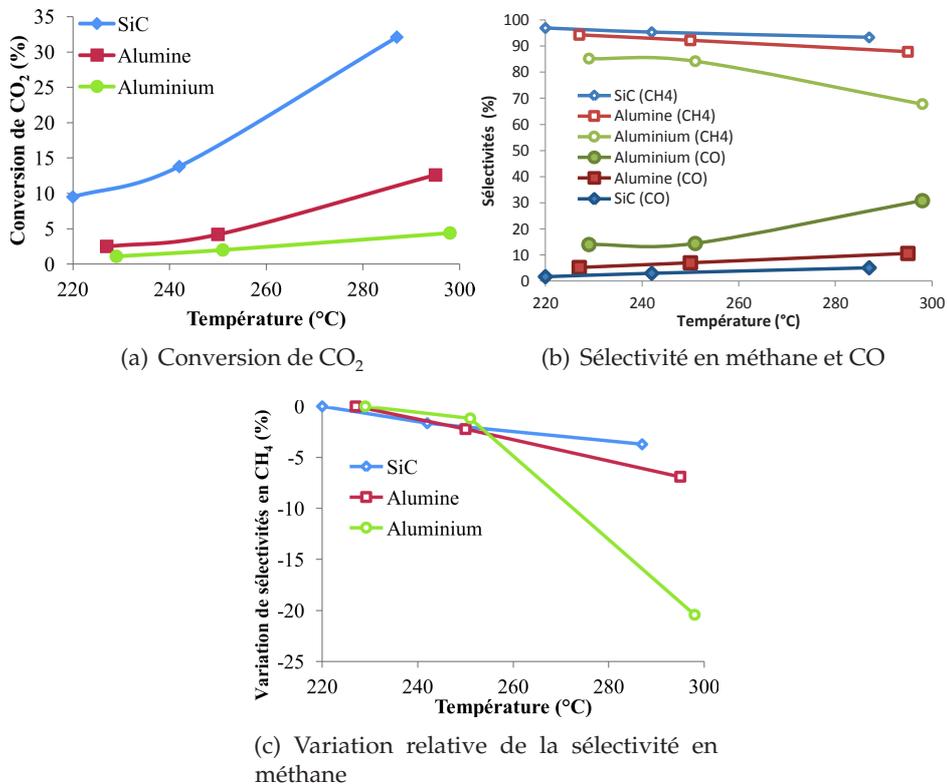


Figure 4.7 Résultat des tests catalytiques réalisés dans le réacteur sans hublot à 2 L h<sup>-1</sup> en fonction du support de catalyseur utilisé (SiC, alumine et aluminium)

générée par la réaction et donc diminuer la désactivation des catalyseurs de méthanation par le phénomène de frittage.

### 4.2.3 Changement d'échelle

Des tests catalytiques à plus grande échelle ont été réalisés en collaboration avec le CEA-Liten avec un volume de lit catalytique de 75 cm<sup>3</sup> au lieu 2,2 cm<sup>3</sup> dans le milli-réacteur. Les tests ont été réalisés avec les mousses d'aluminium en raison de leur conductivité thermique plus importante d'après la littérature et leur résistance mécanique bien meilleure que les mousses céramiques qui sont cassantes et risquent d'être endommagées pendant le transport ou lors de la mise en place dans le réacteur. Différents paramètres ont été variés afin d'augmenter l'activité catalytique et de mesurer l'augmentation de la température ( $\Delta T$ ) due à l'exothermicité de la réaction.

#### 4. ÉTUDE DE SUPPORTS DE CATALYSEURS À BASE DE MOUSSES CELLULAIRES DE DIFFÉRENTES CONDUCTIVITÉS

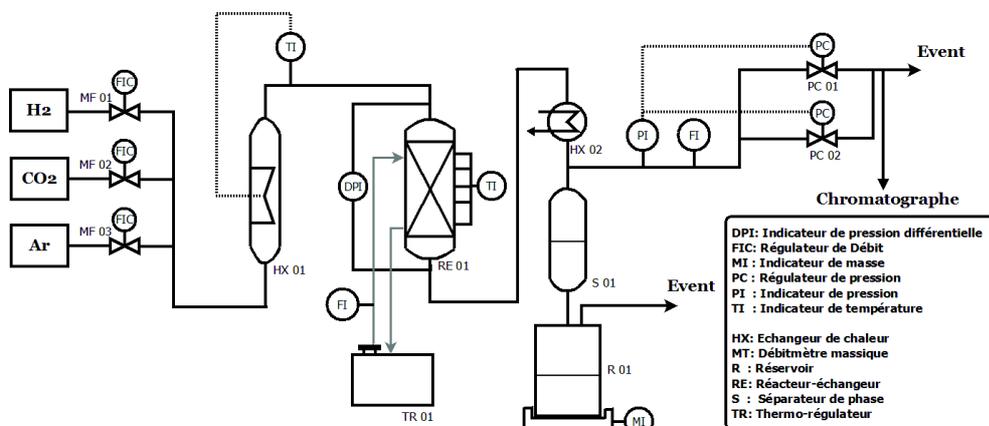


Figure 4.8 Schéma du pilote

##### 4.2.3.1 Mise au point

##### Montage réactionnel

Le schéma du pilote utilisé pour les tests à plus grande échelle est présenté en figure 4.8. Il est composé des éléments suivants :

- bouteilles de gaz des différents réactifs ;
- des débitmètres massiques (MF01, MF02, MF03), qui permettent de réguler le flux des différents gaz en entrée par le biais d'un régulateur de débit (FIC) ;
- un échangeur de chaleur permettant de préchauffer (HX2) le flux de gaz avec un indicateur de température (TI) à la sortie de l'échangeur ;
- un réacteur échangeur (RE01) à double enveloppe, alimenté par un thermorégulateur permettant la circulation et le chauffage du fluide caloporteur, une canne de thermocouples composée de 6 thermocouples est au centre du réacteur afin de mesurer la température du lit catalytique ;
- un indicateur de pression différentiel (DPI) afin de mesurer la perte de charge au cours de la réaction ;
- un second échangeur de chaleur (HX02) et un séparateur (S01) afin de condenser et piéger l'eau formée au cours de la réaction, puis un réservoir (R01) muni d'une balance (MI) afin de quantifier la phase liquide ;
- un indicateur de pression (PI) et deux régulateurs de pression (PC01 et PC02) ;
- un micro-chromatographe équipé de deux colonnes : tamis moléculaire (séparation de  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  et  $CO$ ) et poraplot U (séparation de  $CO_2$  et  $C_2H_6$ ).

Le pilote présenté est muni de deux gammes de débitmètres :  $0,15\text{-}3\text{ NL h}^{-1}$

et 2-50 NL h<sup>-1</sup> pour H<sub>2</sub> et 0,05-0,85 NL h<sup>-1</sup> et 0,75-12,5 NL h<sup>-1</sup> pour CO<sub>2</sub>. La pression peut être variée de 1 à 15 bar. Un débit minimal 5 NL h<sup>-1</sup> est nécessaire pour assurer une régulation optimale de la pression à 15 bar. La température limite pour les tests est de 320 °C.

### Choix des conditions de test

Les tests catalytiques réalisés dans le milli-réacteur structuré, menés à 1 bar, avec une température maximale de 300 °C et une VVH de 926 h<sup>-1</sup> ont permis d'atteindre une conversion maximale de CO<sub>2</sub> de 4,4 %. Afin de montrer que l'utilisation de mousses cellulaires permet un meilleur contrôle de la température, pour une réaction fortement exothermique, la quantité de chaleur générée doit être plus importante que lors des tests réalisés précédemment. Il est donc indispensable d'accroître la productivité en méthane en augmentant la conversion et/ou la quantité de matière apportée.

Afin d'évaluer l'effet de la température et de la pression dans les gammes de débits et de pressions disponibles, une étude thermodynamique a été réalisée en utilisant le logiciel ProSimPlus par un calcul de minimisation de l'énergie de Gibbs. Les calculs ont été réalisés de 1 à 15 bar et 270 à 320 °C. Le système thermodynamique considéré est le même que celui présenté dans le chapitre précédent (section 3.3.4.3 p.114).

Les valeurs de conversion de CO<sub>2</sub> et de sélectivité en méthane calculées à l'équilibre thermodynamique sont présentées en figure 4.9. Aux températures étudiées, un effet non négligeable de la pression est constaté sur les valeurs de conversions de CO<sub>2</sub> qui passent de 93,6 à 97,8 % à 320 °C lorsque la pression est augmentée de 1 à 5 bar. L'effet sur les sélectivités à ces températures n'est pas notable, en effet, elle est déjà proche de 100 % avec une valeur de 99,97 % à 1 bar et 320 °C. Cette dernière passe à 100 % à 15 bar et 320 °C.

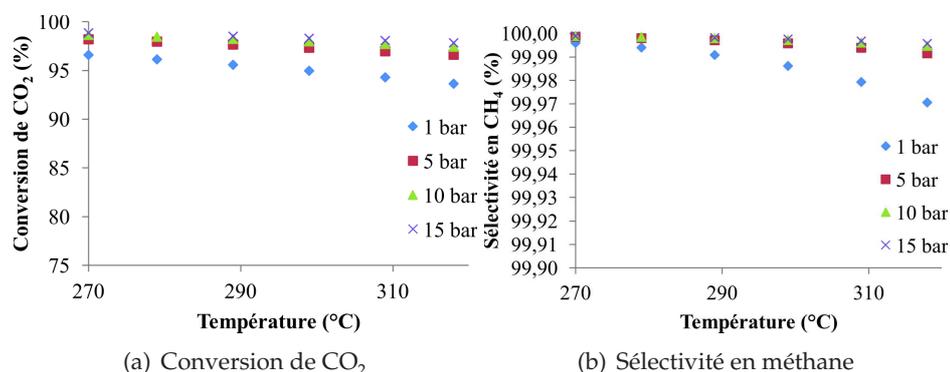


Figure 4.9 Conversion de CO<sub>2</sub> et sélectivité en CH<sub>4</sub> à l'équilibre thermodynamique en fonction de la pression et de la température

#### 4. ETUDE DE SUPPORTS DE CATALYSEURS À BASE DE MOUSSES CELLULAIRES DE DIFFÉRENTES CONDUCTIVITÉS

---

Trois paramètres seront variés de façon successive afin d'augmenter la quantité de chaleur produite et étudier l'évacuation de cette dernière le long du lit catalytique : la pression de 5 à 15 bar, la température de 270 à 320 °C, puis la quantité de matière apportée en variant le débit, c'est-à-dire la vitesse volumique horaire (VVH).

##### **Procédure expérimentale**

Un schéma détaillé du réacteur représentant la position des mousses catalytiques et la position des thermocouples est présenté en figure 4.10. Le lit catalytique est composé de huit mousses catalytiques (diamètre : 2 cm ; longueur : 3 cm ; avec un canal de 0,2mm de diamètre pour permettre le passage de la canne de thermocouples) recouvertes avec 45 mg cm<sup>-3</sup> de CZ et 20 mg cm<sup>-3</sup> de nickel. Il n'y a pas de ruthénium dans la composition du catalyseur ici, car, contrairement à l'étude thermique, la température de fonctionnement n'étant pas limitée à 220 °C, un dopage du catalyseur au ruthénium est inutile.

En amont du lit catalytique, une mousse « vierge » est insérée, le premier thermocouple de mesure est donc dans le lit catalytique. Deux autres mousses « vierges » ont également été placées en aval du lit catalytique afin de le maintenir. Un fritté a été placé avant la sortie du lit afin de prévenir une éventuelle contamination des lignes si des fragments de catalyseurs venaient à se décrocher des mousses.

Afin d'avoir accès à la température de travail, il faudrait dans l'idéal avoir un thermocouple en amont du lit catalytique qui ne sera théoriquement pas affecté par l'exothermicité de la réaction. Dans notre cas, le dernier thermocouple de mesure est le seul point de mesure de la température qui n'est pas dans le lit catalytique. Il est dans la dernière mousse « vierge » (292 mm), c'est-à-dire en aval du lit catalytique. Or, en théorie, une partie du flux de chaleur généré au cours de la réaction est logiquement évacuée par le flux de gaz et une autre partie peut être évacuée au niveau des parois du réacteur par le fluide caloporteur. Ce thermocouple sera donc logiquement affecté par l'exothermicité de la réaction et la température lue sur ce dernier sera supérieure à la température de travail. Dans notre cas, la variation maximale de température mesurée au cours des tests sur ce thermocouple est de  $\pm 0,2$  °C. Sachant que l'erreur sur la mesure des thermocouple est de l'ordre du degré, cette variation est négligeable par rapport à la précision de la mesure. Dans nos conditions de test, avec le montage utilisé et des mousses en aluminium, la chaleur générée au cours de la réaction serait donc majoritairement évacuée par le fluide caloporteur. La part évacuée par le flux de gaz sera négligée. La température mesurée par ce dernier thermocouple est donc considérée comme étant représentative de la température opératoire et sera donc utilisée comme température de référence ( $T_{ref}$ ).

## 4.2. Tests catalytiques

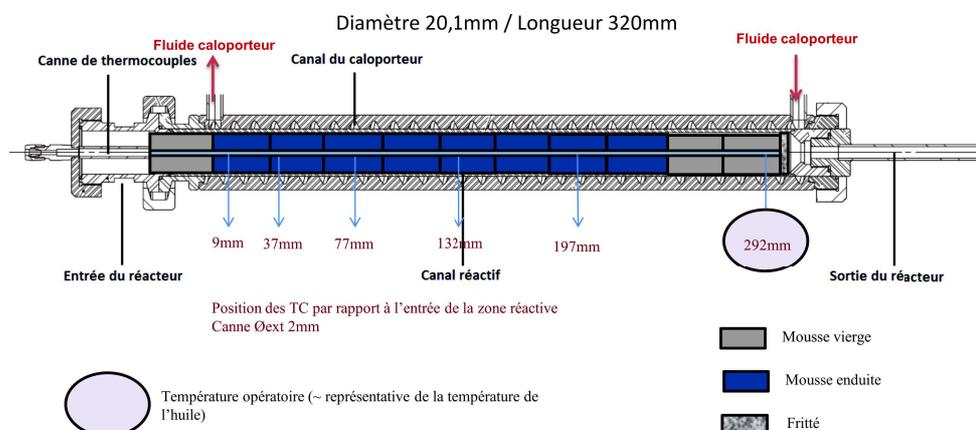


Figure 4.10 Schéma du réacteur

Les catalyseurs frais étant sous forme d'oxyde (NiO) et la phase active étant le métal réduit (Ni<sup>0</sup>), le catalyseur doit dans un premier temps être réduit pour être activé. Le catalyseur est donc pré-activé sous un mélange H<sub>2</sub>/Ar (16 : 4) avec un flux total de 2 NL min<sup>-1</sup>, à 310 °C pendant 6 h. Le test catalytique est effectué avec le mélange de réactifs : H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> (4 : 1), sous un flux total allant de 3,5 NL min<sup>-1</sup> à 10 NL min<sup>-1</sup>.

Les conversions (X) et sélectivités ont été calculées par bilan carbone, à partir des teneurs en % (A) des différentes espèces obtenues par chromatographie (étalonnage externe) et selon les équations (4.2) et (4.3).

$$\text{Par bilan carbone : } X_{\text{CO}_2}(\%) = \left( 1 - \frac{A_{\text{CO}_2}}{A_{\text{CO}_2} + A_{\text{CH}_4} + A_{\text{CO}} + 2A_{\text{C}_2\text{H}_6}} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

$$\text{Sélectivités : } S_{\text{produit}}(\%) = \left( 1 - \frac{A_{\text{produit}}}{A_{\text{CH}_4} + A_{\text{CO}} + 2A_{\text{C}_2\text{H}_6}} \right) \times 100 \quad (4.3)$$

Lors des tests catalytiques, l'activité en fonction de la température est déterminée par une analyse en ligne de la phase gaz avec une série d'injections réalisées toutes les 3,5 min.

### 4.2.3.2 Résultats des Tests catalytiques

La grille des essais réalisés est présentée dans le tableau 4.3. La même charge de catalyseur ayant été utilisée pour les différents paramètres étudiés, des points de mesure ont été répétés plusieurs fois au cours du test à 5 bar et 4000 h<sup>-1</sup> pour des températures de 289 et 299 °C. Ces points « retour », présentés en figure 4.11, permettent d'évaluer la désactivation du catalyseur. A 289 °C, la conversion de CO<sub>2</sub> diminue de 37 à 25 % après 15,6 h de test, la perte relative est de 32 %. A 299 °C, la conversion de CO<sub>2</sub> diminue de 49 à

#### 4. ETUDE DE SUPPORTS DE CATALYSEURS À BASE DE MOUSSES CELLULAIRES DE DIFFÉRENTES CONDUCTIVITÉS

Tableau 4.3 Conditions expérimentales des tests à grande échelle

Expérience (n°)	Condition Variée	Débit (NL min <sup>-1</sup> )	VVH (h <sup>-1</sup> )	Pression (bar)	Température (°C)
1	Température	5	4000	5	270
2					279
3					289
4					299
5					309
6					318
7	Pression	5	4000	5	299
8				10	
9				15	
10	Débit (VVH)	3,8	3000	5	299
11		5,0	4000		
12		7,5	6000		
13		10,0	8000		

35 % après 15 h de test, la perte relative est de 28 %. La perte d'activité la plus importante est observée lors des 8-9 premières heures de test. Le catalyseur semble stabilisé à partir de 10-11 h de test, les valeurs de conversion sont constantes.

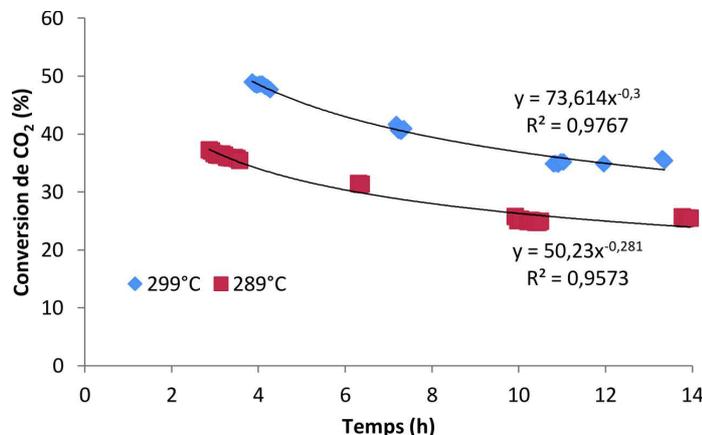


Figure 4.11 Conversion de CO<sub>2</sub> à 5 bar et 3000 h<sup>-1</sup> en fonction du temps de réaction

La comparaison directe des points expérimentaux réalisés (tableau 4.3) sera difficile, car les valeurs de conversions sont sous-estimées dans le cas des derniers points par rapport aux premiers. Afin de permettre une comparaison directe des différents paramètres sur l'activité catalytique, les conversions de CO<sub>2</sub> ont été « normalisées », c'est-à-dire recalculées afin de s'affranchir de la désactivation au cours du temps. Pour cela, les équations des courbes de tendance (de type puissance) présentées figure 4.11 ont été utilisées afin

de déterminer les valeurs de conversions normalisées selon l'équation (4.4), comme si les points expérimentaux avaient tous été mesurés à 10 h de test.

$$X_{norm} = X \frac{at_{norm}^b}{at^b} \quad (4.4)$$

avec  $X_{norm}$  la conversion de  $\text{CO}_2$  (%) normalisée,  $t_{norm}$  le temps de réaction normalisé (=10 h),  $X$  la conversion (%) au temps  $t$  (h) et  $a$  et  $b$  les constantes de l'équation de la courbe de tendance  $y = ax^b$ .

Les conversions de  $\text{CO}_2$  normalisées à 10 h en fonction des différents paramètres étudiés (température, pression, VVH) et les productivités en méthane qui en découlent sont présentées en figure 4.12 (graphique non normé mis en annexe B p.179).

La conversion de  $\text{CO}_2$  et la productivité en méthane augmentent avec la température, respectivement de 13 à 65% et 3,6 à 17,1  $\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{g}_{\text{Ni}}^{-1} \text{h}^{-1}$  de 270 à 318 °C. Les valeurs de conversion obtenues sont bien plus proches de l'équilibre thermodynamique dans ces conditions réactionnelles en comparaison aux tests réalisés dans le milli-réacteur structuré. Le flux de chaleur produit par la réaction est par conséquent bien plus important que lors des tests réalisés par thermographie IR : environ 400 W à 318 °C au lieu des 11 mW atteints à 220 °C lors des tests suivis par caméra IR.

Dans le milli-réacteur, à pression atmosphérique (environ 1 bar), une conversion maximale de  $\text{CO}_2$  de 4,4% est obtenue vers 300 °C et VVH de 926  $\text{h}^{-1}$ , alors qu'à la même température, mais à 5 bar et pour une VVH plus importante (3000  $\text{h}^{-1}$ ), la conversion de  $\text{CO}_2$ , normalisée à 10 h, est de 39%. Malgré une VVH plus importante qui a un effet négatif sur les valeurs de conversion en raison d'un temps de séjour des réactifs plus court, l'activité catalytique est 9 fois plus importante.

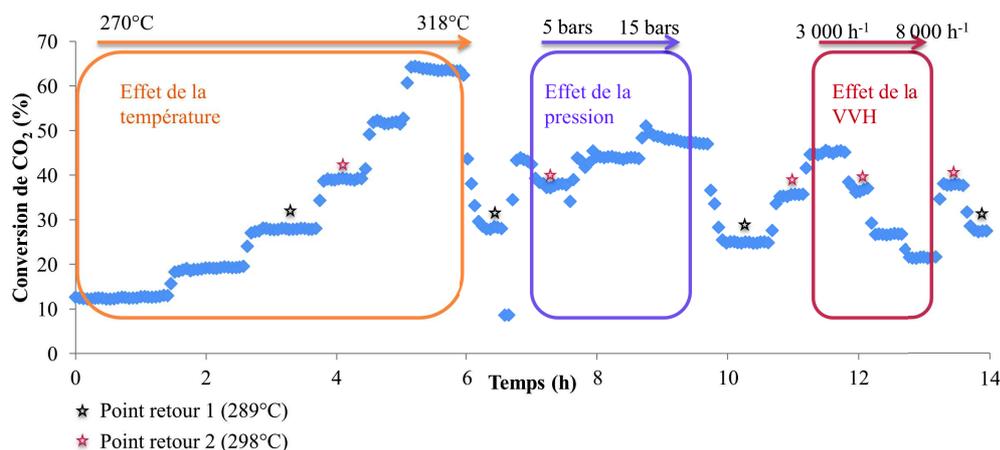
Comme le prévoit la loi de Le Chatelier, déjà mentionné précédemment, la réaction d'hydrogénation de  $\text{CO}_2$  est favorisée thermodynamiquement lorsque la pression du mélange réactionnel augmente. Une augmentation des pressions partielles des réactifs a également un effet positif sur la cinétique de la réaction d'hydrogénation de  $\text{CO}_2$ . Ces deux facteurs favorisent donc l'augmentation de la conversion de  $\text{CO}_2$  observée lorsque la pression augmente. L'effet de la pression est très important entre 1 et 5 bar. Entre 5 et 15 bar, à 299 °C, l'influence de la pression est moins importante au-delà de 5 bar avec des augmentations de conversions de  $\text{CO}_2$  et des productivités en méthane plus modérées.

Lorsque la VVH est augmentée, de 3000 à 8000  $\text{h}^{-1}$ , la conversion de  $\text{CO}_2$  à 299 °C diminue de 45 à 22 %. Cependant, la quantité de matière en entrée du réacteur est plus importante lorsque le débit est augmenté. Pour la variation de ce paramètre, il est donc préférable d'observer la productivité qui est directement liée au flux de chaleur généré au cours de la réaction. La productivité augmente de 9,1 à 12,0  $\text{mol}_{\text{CH}_4} \text{g}_{\text{Ni}}^{-1} \text{h}^{-1}$  de 3000 à 8000  $\text{h}^{-1}$ . La

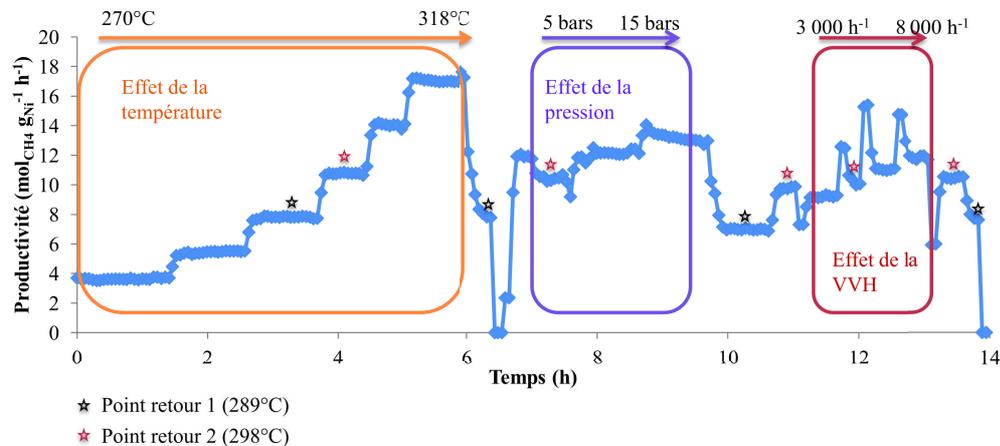
#### 4. ETUDE DE SUPPORTS DE CATALYSEURS À BASE DE MOUSSES CELLULAIRES DE DIFFÉRENTES CONDUCTIVITÉS

productivité augmente donc avec la VVH, la baisse de conversion n'étant pas assez importante pour diminuer la productivité en méthane.

Les trois paramètres variés permettent donc d'accroître la production de méthane comme prédit et donc d'augmenter le flux de chaleur généré.



(a) Conversion de CO<sub>2</sub> normalisée à 10h de fonctionnement



(b) Productivité en CH<sub>4</sub> normalisée à 10h de fonctionnement

Figure 4.12 Vue d'ensemble en fonction des différents paramètres étudiés

L'exothermicité de la réaction lors des tests réalisés avec le pilote a été suivie par des mesures de température le long du lit avec les thermocouples décrits précédemment (figure 4.10). La différence maximale de température ( $\Delta T_{max}$ ) calculée selon équation (4.5), la productivité en méthane (non normalisée) et  $\Delta T_{max}$  normée par la quantité de chaleur produite au cours de la réaction (Q), sont présentées en figure 4.13.

$$\Delta T_{max} = T_{max} - T_{ref} \quad (4.5)$$

avec  $\Delta T_{max}$  la différence de température maximale (°C) calculée entre  $T_{max}$  (°C), la température maximale mesurable parmi les différents thermocouples de mesure (figure 4.10), et la température de référence  $T_{ref}$  (°C), mesurée par le dernier thermocouple (à 292 mm sur la figure 4.10).

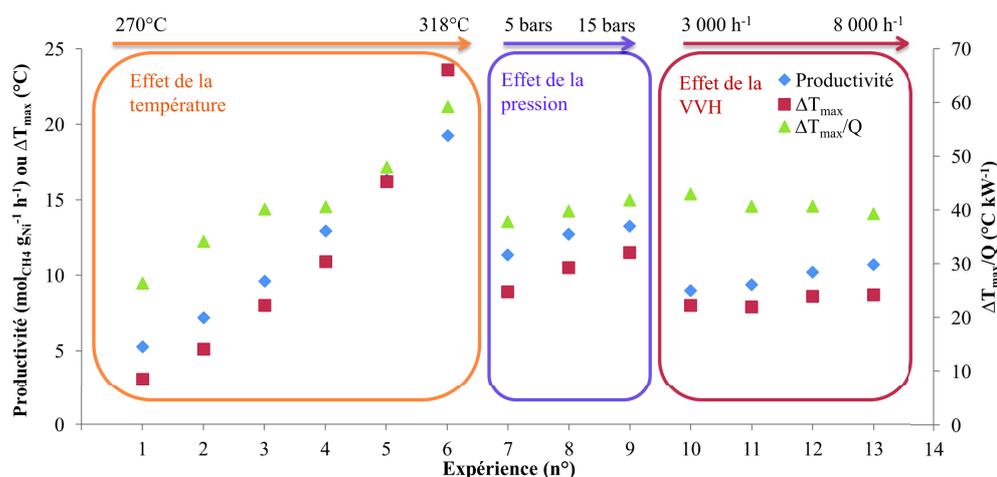


Figure 4.13 Productivité en CH<sub>4</sub>,  $\Delta T_{max}$  et  $\frac{\Delta T_{max}}{Q}$  pour les différents paramètres étudiés

Pour tous les paramètres variés, la valeur de  $\Delta T_{max}$  mesurée augmente avec la productivité en méthane. Les sélectivités en méthane sont proches de 98-99 % pour tous les paramètres variés. Le profil des  $\Delta T_{max}$  en comparaison à la productivité en méthane sont sensiblement similaires : tous deux sont croissants, avec des pentes proches. Cependant, deux zones laissent supposer des divergences. Notamment pour les expériences 4 à 6 où l'on observe un « décrochage » avec une pente plus importante de  $\Delta T_{max}$  par rapport aux premiers points, ainsi que dans le cas des expériences 10 à 13 où le profil de température présente une pente quasi nulle. La valeur de  $\Delta T_{max}$  a donc été normée par la quantité de chaleur générée par la réaction (Q) afin de donner une idée de l'influence des différents paramètres variés sur son évacuation lors des tests catalytiques. Un rapport  $\frac{\Delta T_{max}}{Q}$  plus faible indiquera une évacuation de la chaleur plus efficace.

Lorsque la température de réaction est augmentée, le rapport  $\frac{\Delta T_{max}}{Q}$  augmente de 26 à 59 °C kW<sup>-1</sup> de 270 à 318 °C, l'évacuation de la chaleur est donc moins efficace lorsque la température de travail augmente. La même tendance est observée lorsque la pression est augmentée de 5 à 15 bar, avec un rapport qui augmente de 38 à 42 °C kW<sup>-1</sup>. Lorsque la VVH est augmentée, bien que la valeur de  $\Delta T_{max}$  augmente avec le débit et donc la productivité, le

rapport  $\frac{\Delta T_{max}}{Q}$  diminue de 43 à 39 °C kW<sup>-1</sup> de 3000 à 8000 h<sup>-1</sup>. Comme pour les suivis par thermographie infrarouge, l'évacuation de la chaleur est plus importante quand le débit augmente.

Pour la productivité la plus importante observée, c'est-à-dire à 5 bar, 4000 h<sup>-1</sup> et 318 °C, la valeur maximale de  $\Delta T_{max}$  obtenue est de 24 °C. En comparaison aux valeurs généralement observées en lit fixe sur des poudres où  $\Delta T_{max}$  peut atteindre jusqu'à 200-300 °C dans des conditions similaires (réacteur similaire, débit, pression, VVH)<sup>20</sup>, l'augmentation de température ici de 24 °C est très faible. Notons cependant que cette valeur représente la valeur maximale mesurable. En effet, cette valeur est susceptible d'être sous-estimée puisque le point le plus chaud peut se situer entre deux thermocouples de mesure.

### 4.3 Conclusion

Dans un premier temps, des procédures de dépôt de cérine-zircone ont été mises au point pour les mousses d'alumine et d'aluminium. Les mêmes procédures génériques d'enduction, du support catalytique CZ et de la phase active Ni+Ru, développées pour le SiC dans le chapitre 3 ont été utilisées. Seul le pré-traitement avant enduction de la cérine-zircone a été adapté au support de catalyseur. Les mousses d'alumine n'ont nécessité aucun pré-traitement thermique ou chimique pour obtenir une qualité d'ancrage équivalente à celle observée pour le SiC. Les mousses d'aluminium, quant à elles, ont nécessité un traitement chimique afin d'augmenter la qualité de l'ancrage de la cérine-zircone. Un optimum entre qualité d'ancrage et teneur en cérine-zircone déposée est obtenu lorsque les mousses sont plongées pendant 5 minutes dans une solution aqueuse d'acide nitrique (65%). Cependant, la teneur en cérine-zircone déposée par étape d'enduction est plus faible que pour les deux échantillons de mousse céramique. Pour atteindre les mêmes teneurs en cérine-zircone pour l'aluminium que pour le SiC ou l'alumine, le nombre d'étapes doit être doublé. Trois mousses catalytiques, de composition catalytique volumique semblables, 45 mg cm<sup>-3</sup> de CZ et (20 mg cm<sup>-3</sup> de phase active Ni+Ru, ont été préparées.

Dans un second temps, des tests catalytiques ont été réalisés sur les différents échantillons avec hublot pour suivre la réaction par imagerie thermique, puis sans hublot afin d'évaluer l'activité catalytique à plus haute température. La différence de surface spécifique des différents échantillons a une influence notable sur l'activité catalytique et donc sur le flux de chaleur généré au cours de la réaction. Ceci rend difficile la comparaison des trois types de mousses en matière d'évacuation de la chaleur générée et d'établir un lien avec l'activité catalytique, qui ici est fortement influencée par les

---

20. *Le Stockage d'énergie. Conversion d'énergie en gaz combustible*. (Éd. : C. BOUALLOU), Presses des Mines, collection technologie, Paris, 2015, p. 267.

propriétés texturales des mousses de départ. La normalisation des différences de température ( $\Delta T$ ) par le flux de chaleur ( $Q$ ) permet néanmoins de montrer une différence entre l'alumine et les deux autres supports de catalyseur qui présentent tous deux de meilleurs résultats. La comparaison entre le SiC et l'aluminium, en raison de la faible activité catalytique observée pour l'aluminium, est plus délicate. La valeur de  $\Delta T/Q$  observée pour l'aluminium étant supérieure au SiC, indique une meilleure évacuation de la chaleur pour l'échantillon à base de SiC. Deux hypothèses ont été proposées : soit il y a un cumul d'erreurs sur le calcul  $\Delta T/Q$  dans le cas l'aluminium trop important en raison de la faible activité catalytique mesurée, soit la présence d'une couche plus épaisse de cérine-zircone diminue localement la conductivité thermique de l'échantillon. Une étude complémentaire est essentielle pour conclure, avec des échantillons ayant des surfaces spécifiques proches, afin d'obtenir des particules de phase active de taille similaire et donc un nombre de sites actifs équivalent pour tous les échantillons.

Pour finir, des tests catalytiques à plus grande échelle (75 cm<sup>3</sup> contre 2,2 cm<sup>3</sup> dans le milli-réacteur) réalisés en collaboration avec le CEA-Liten, ont été menés avec des mousses d'aluminium en raison de leur excellente conductivité thermique et de leur résistance mécanique plus adaptée à ces tests en comparaison aux mousses de SiC. Les paramètres expérimentaux ont été ajustés (pression, débit, température) afin d'atteindre des conversions et flux de chaleur suffisants. Une différence de température maximale ( $\Delta T_{max}$ ) de 24 °C a été mesurée pour une conversion de CO<sub>2</sub> de 72 % (5 bar, 318 °C, 4000 h<sup>-1</sup>), ce qui est négligeable en comparaison des augmentations de température pouvant atteindre jusqu'à 200-300 °C pour des lits fixes en poudre. Il est cependant important de noter que cette valeur est peut-être sous-estimée puisque ce n'est pas le « vrai » point le plus chaud qui est retenu pour calculer  $\Delta T_{max}$  mais le point le plus chaud qui est mesurable par l'un des thermocouples.



## Etude cinétique

Dans ce chapitre, une étude cinétique a été réalisée sur le catalyseur Ni+Ru/CZ<sub>p</sub> sous forme de poudre. Ce catalyseur a une teneur massique de 10 % en nickel et 0,1 % en ruthénium, tous deux supportés sur un oxyde mixte de cérium-zircone (Ce<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>8</sub>).

Une mise au point de la procédure expérimentale sera dans un premier temps présentée : le dimensionnement du réacteur, le traitement réalisé sur le catalyseur pour le stabiliser afin de s'affranchir de la désactivation de ce dernier, ainsi que la vérification de l'absence de limitations de transfert de matière et de chaleur afin de s'assurer que les points expérimentaux utilisés sont bien obtenus en régime cinétique.

Pour finir, deux types de modèles cinétiques seront proposés et leur cohérence vérifiée avec des points expérimentaux. Une loi simple de type loi de puissance sera proposée, ainsi que des lois plus complexes de type Langmuir-Hinshelwood basées sur les mécanismes réactionnels proposés dans la littérature et les étapes déterminantes de vitesse qui y sont associées.

### 5.1 Mise au point

#### 5.1.1 Montage réactionnel

Deux modifications ont été apportées au montage réactionnel présenté dans le chapitre 2 (section 2.1.2.1 p.29).

Un capteur de pression a été placé entre le mélangeur et la vanne trois voies en amont du lit catalytique afin de quantifier la perte de charge liée au lit catalytique.

Une entrée d'argon et un débitmètre supplémentaire ont été ajoutés, afin de pouvoir faire varier les pressions partielles d'hydrogène et de CO<sub>2</sub>, sans modifier la pression partielle de l'étalon interne (l'azote).

Les dimensions du réacteur, par conséquent du lit catalytique, ont été modifiées afin de s'assurer que l'écoulement au sein de l'empilement des particules de catalyseur soit de type piston. D'après la littérature<sup>1</sup>, les relations requises entre le diamètre des particules de catalyseur ( $d_p$ ), la hauteur ( $H_{lit}$ ) et le diamètre du lit catalytique ( $d_t$ ) sont les suivantes :  $\frac{H_{lit}}{d_p} > 50$  et  $\frac{H_{lit}}{d_t} > 0,5$ . De plus, un rapport  $\frac{d_t}{d_p} > 10$  est indispensable afin que le degré de vide ( $\epsilon$ ) ne dépende plus du rapport  $d_t/d_p$ . En effet, plus les particules sont grandes par rapport au diamètre du réacteur, plus le milieu est radialement non uniforme. Ceci induit une porosité plus importante à la paroi du réacteur ( $\epsilon \rightarrow 1$ ) et augmente la probabilité d'un passage préférentiel au niveau de cette paroi<sup>2</sup>.

Les dimensions du lit catalytique seront néanmoins limitées par un certain nombre de contraintes techniques :

- Le diamètre des particules de catalyseur, car la fraction majoritaire (75-80 %) obtenue lors de la synthèse est comprise entre 125 et 200  $\mu\text{m}$ , la fraction résiduelle étant de taille inférieure. Cette grandeur ne sera donc pas modifiée.
- La hauteur maximale du lit catalytique est limitée à une zone de 2 cm, où la différence maximale de température est inférieure à 2 °C. Au-delà de cette zone, la température du four n'est plus homogène, avec une différence de température de l'ordre de 10 à 50 °C par rapport au centre de cette zone.
- Le diamètre interne du réacteur est également contraint par un thermocouple interne placé dans le réacteur et dont le diamètre est de 1,5 mm. Un diamètre de réacteur minimum de 2 à 2,5 mm est donc nécessaire, si l'on tient compte de la dilatation thermique du thermocouple supérieure à celle du verre, pour laisser un volume de passage suffisant au flux réactionnel.
- La valeur de VVH doit être fortement augmentée afin de s'éloigner des valeurs de conversion à l'équilibre thermodynamique et s'approcher de la conversion maximale de  $\text{CO}_2$  recommandée pour une étude cinétique de 15-30 %. La VVH est fixée à 45 000  $\text{h}^{-1}$  en s'appuyant sur les travaux de thèse d'Ocampo<sup>3</sup> réalisés sur des catalyseurs de composition chimique similaire et dans des conditions réactionnelles proches. Le débit total maximal de 80  $\text{mL min}^{-1}$ , qui peut être atteint avec le montage réactionnel actuel, sera utilisé afin de ne pas être limité par des phénomènes de diffusion externe (qui seront vérifiés plus loin). La masse de catalyseur pour ce débit est de 220 mg (densité apparente :

---

1. J. VILLERMAUX, *Génie de la réaction chimique : conception et fonctionnement des réacteurs*, (éd. : TECHNIQUE & DOCUMENTATION), Lavoisier, 2e édition, 1993, p. 448.

2. J.-P. COUDERC, C. GOURDON, A. LINÉ, *Phénomènes de transfert en génie des procédés*, (éd. : TECHNIQUE & DOCUMENTATION), Lavoisier, Paris, 2008, p. 847.

3. F. OCAMPO, « Développement de catalyseurs pour la réaction de méthanation du dioxyde de carbone », thèse de doct., Strasbourg, 2011.

2,05).

Les différents rapports  $\frac{H_{lit}}{d_p}$ ,  $\frac{H_{lit}}{d_t}$  et  $\frac{d_t}{d_p}$  qui ont été calculés pour des diamètres de lits catalytiques allant de 6,8 mm (diamètre du réacteur au chapitre 2) à la valeur limite de 2,0 mm, ainsi que la hauteur de lit correspondant à la masse de catalyseur proposée précédemment (220 mg) sont présentés dans le tableau 5.1. De plus, la réaction étant conduite à pression atmosphérique, les pertes de charge doivent être les plus faibles possible pour minimiser l'effet de cette dernière sur la réaction de méthanation qui, même pour de faibles augmentations de pression, est favorisée cinétiquement et thermodynamiquement. Les pertes de charge théoriques ( $\Delta P$ ) sont également présentées dans le tableau 5.1. Elles ont été estimées d'après la loi d'Ergun<sup>4</sup> (équation (5.1)). La viscosité dynamique et la masse volumique de CO<sub>2</sub> dont les valeurs sont les plus élevées parmi les composés présents dans le mélange réactionnel (H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, Ar et CO<sub>2</sub>) ont été utilisées afin d'estimer une valeur maximale de  $\Delta P$ .

$$\Delta P = \left( \frac{150 \mu_{\text{gaz}} (1 - \varepsilon)^2 u_v H_{\text{lit}}}{\varepsilon^3 d_p^2} + \frac{1,75 \rho_{\text{gaz}} (1 - \varepsilon) u_v^2 H_{\text{lit}}}{\varepsilon^3 d_p} \right) \quad (5.1)$$

avec  $\Delta P$  la perte de charge (Pa),  $\varepsilon$  la porosité du lit,  $u_v$  la vitesse superficielle du fluide ( $\text{m s}^{-1}$ ),  $H_{\text{lit}}$  la hauteur du lit (m),  $d_p$  le diamètre des particules de catalyseur (m),  $\rho_{\text{gaz}}$  la masse volumique de CO<sub>2</sub> ( $\text{kg m}^{-3}$ ) et  $\mu_{\text{gaz}}$  la viscosité dynamique de CO<sub>2</sub> (Pa s).

Afin de permettre une vue d'ensemble des différents paramètres étudiés, les valeurs qui respectent les conditions décrites précédemment sont surlignées en vert dans le tableau 5.1, les autres sont en rouge. Parmi les différents diamètres de réacteurs disponibles commercialement, celui de 3,0 mm est celui qui permet à la fois de respecter les relations requises entre  $d_p$ ,  $H_{\text{lit}}$  et  $d_t$  et d'avoir le meilleur compromis en matière de pertes de charge avec des valeurs respectivement de 1,2 ou 0,2 bar pour un empilement compact ou aléatoire.

Des mesures de pression ont été réalisées à l'aide du capteur de pression mentionné précédemment sous un flux réactionnel de  $80 \text{ mL min}^{-1}$ , à pression atmosphérique et température ambiante. Une pression de 1,05 bar est lue lorsque le flux de gaz passe par le bypass, tandis qu'une pression de 1,16 bar est mesurée lorsque le flux passe par le réacteur. Un  $\Delta P$  négligeable de l'ordre de 0,1 bar qui provient de la section comprenant le réacteur (lit catalytique et de la laine de quartz utilisée pour maintenir le lit) est estimé.

### 5.1.2 Limitations de transfert de matière et de chaleur

Les réactions en catalyse hétérogène peuvent être scindées en 7 étapes élémentaires qui sont présentées en figure 5.1. Pour une étude cinétique il est

4. S. ERGUN. *Chem. Eng. Prog.* **1952**, 48, 89–94.

## 5. ETUDE CINÉTIQUE

Tableau 5.1 Pertes de charge théoriques en fonction du diamètre de réacteur et rapports  $\frac{H_{lit}}{d_p}$ ,  $\frac{H_{lit}}{d_t}$  et  $\frac{d_t}{d_p}$  correspondants

$d_t$ (mm)	$H_{lit}$ (mm)	$\frac{H_{lit}}{d_p}$	$\frac{H_{lit}}{d_t}$	$\frac{d_t}{d_p}$	$\Delta P$ (bar)	
					Empilement compact <sup>a</sup>	Empilement aléatoire <sup>b</sup>
6,8	2,9	14,7	0,4	34	0,0	0,0
5,0	5,4	27,2	1,1	25	0,1	0,0
4,0	8,5	42,4	2,1	20	0,2	0,1
3,0	15,1	75,5	5,0	15	1,2	0,2
2,5	21,7	108,6	8,7	13	3,2	0,7
2,0	34,0	169,8	17,0	10	11,3	2,4

<sup>a</sup>  $\varepsilon = 0,26$  et <sup>b</sup>  $\varepsilon = 0,40$

indispensable d'être en régime chimique. La vitesse de réaction doit donc être régie par des phénomènes chimiques (étapes 3 à 5) et non par des phénomènes physiques (étapes 1, 2, 6 et 7). Il est primordial de s'assurer qu'il n'y ait pas de limitations de transfert de matière et de chaleur externe et interne dans les conditions réactionnelles qui seront utilisées.

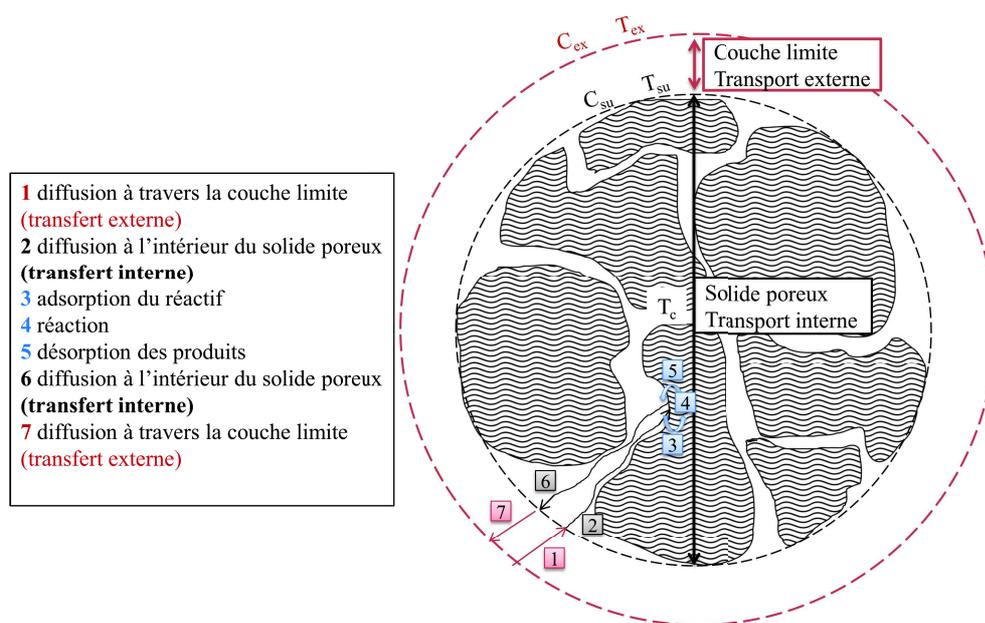


Figure 5.1 Schéma d'un grain de catalyseur représentant les étapes élémentaires d'une réaction de catalyse hétérogène

Dans cette section, l'absence de limitations de transfert de matière externe pour la granulométrie de catalyseur utilisée a dans un premier temps été vérifiée expérimentalement. Ces tests ont également permis de déterminer le débit qui sera utilisé pour l'étude cinétique.

Dans un second temps, l'absence de limitations de transfert de matière

et de chaleur externe et interne sera établie par le calcul. Les différentes grandeurs calculées ou mesurées qui ont été utilisées sont présentées dans le tableau 5.2<sup>5-9</sup>. Les calculs ont été réalisés en supposant un rapport H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> stœchiométrique (4/1 et composition du mélange en entrée H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 36 :9 :10) avec une conversion de 30 % qui a été obtenue pour la température expérimentale la plus élevée (T=577 K=304 °C) et à pression atmosphérique. Une sélectivité en méthane de 100 % a été utilisée, car c'est la condition la plus défavorable pour le transfert de chaleur en raison de l'exothermicité de la réaction de méthanation, réaction majoritaire à 90-95 % pour ce catalyseur, vis-à-vis de la réaction inverse du gaz à l'eau qui est endothermique. Les calculs seront réalisés pour les deux réactifs puisqu'aucun des deux n'est limitant dans les conditions définies. Les hypothèses de calculs qui ont permis de définir les équations présentées dans cette section sont détaillées dans les travaux de Guichard<sup>10</sup>.

### Vérification par l'expérience de l'absence de limitations de transfert de matière externe

L'absence de limitations de transfert externe de matière a dans un premier temps été déterminée expérimentalement. Une série de tests catalytiques a donc été réalisée en variant le débit du flux réactionnel (25, 55 et 80 mL min<sup>-1</sup>) et en adaptant la masse de catalyseur afin de conserver un temps de contact constant (VVH = 45 000 h<sup>-1</sup>). En effet, à temps de contact constant et en variant la quantité de catalyseur, c'est-à-dire en faisant varier le régime d'écoulement, la vitesse apparente de la réaction et la conversion ne devraient pas être impactées en l'absence de limitations diffusionnelles externes. Les résultats de ces tests sont présentés en figure 5.2.

On observe une conversion de CO<sub>2</sub> identique, de l'ordre de 82,5 %, entre les points de mesure à 55 et 80 mL min<sup>-1</sup>. A plus faible débit, la conversion de CO<sub>2</sub> n'est que de 73 %. Il n'y a donc pas de limitations diffusionnelles au transfert externe de matière pour des débits supérieurs à 55 mL min<sup>-1</sup>. Un débit de 80 mL min<sup>-1</sup> peut donc être envisagé pour l'étude cinétique. Ceci devra évidemment être conforté par les calculs de limitations de transferts de chaleur et de matière présentés ci-dessous.

5. L'encyclopédie des gaz - Air Liquide, <http://encyclopedia.airliquide.com/encyclopedia.asp?languageid=2>.

6. D. A. SKOOG, D. M. WEST, F. J. HOLLER, *Chimie analytique*, (éds. : C. BUSS-HERMAN, J. DAUCHOT-WEYMEERS, F. DUMONT), De Boeck Université, Bruxelles, 7e édition, 1997, p. 719.

7. P. E. LILEY, G. H. THOMSON, T. E. DAUBERT, E. BUCK in *Perry's Chem. Eng. Handb.* (Éds. : R. H. PERRY, D. W. GREEN, J. O. MALONEY), McGraw-Hill, 7th editio, 1997, p. 162.

8. W. WANG, S. WANG, X. MA, J. GONG. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 3703-27.

9. J. B. BUTT, *Reaction Kinetics and Reactor Design*, Marcel Dekker Inc., New York, 2nd editio, 1980, p. 500.

10. A. GUICHARD, « Etude expérimentale et modélisation d'échangeur compact multifonctionnel en réaction catalytique », thèse de doct., Université de Toulouse, 2007, p. 264.

## 5. ETUDE CINÉTIQUE

Tableau 5.2 Grandeurs utilisées pour les calculs de limitations de transfert de matière et de chaleur, en conditions stœchiométriques, à 577 K, avec une masse de catalyseur ( $m_{\text{cat}}$ ) de 220 mg ayant une masse volumique apparente ( $\rho_{\text{app}}$ ) de  $2,05 \text{ g cm}^{-3}$

Grandeur	Symbole	Définition/ Hypothèse/Source	Unité	Valeur H <sub>2</sub>	Valeur CO <sub>2</sub>
Vitesse superficielle	$u_v$	–	$\text{m s}^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-1}$	
Volume apparent (lit)	$V_{\text{lit}}$	$\frac{m_{\text{cat}}}{\rho_{\text{app}}}$	$\text{m}^3$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	
Porosité (lit)	$\varepsilon$	Empilement aléatoire	–	0,4	
Porosité (grain)	$\varepsilon_p$	$\frac{V_{\text{pores}}}{V_{\text{grain}}}$	–	0,15	
Diamètre (tube)	$d_t$	–	m	$3,0 \cdot 10^{-3}$	
Diamètre (grain)	$d_p$	Particules sphériques	m	$2,0 \cdot 10^{-4}$	
Masse volumique (gaz)	$\rho_{\text{gaz}}$	Encyclopédie air liquide <sup>5</sup>	$\text{kg m}^{-3}$	0,04	0,94
Viscosité dynamique (gaz)	$\mu_{\text{gaz}}$	Encyclopédie air liquide <sup>5</sup>	$\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Concentration externe de l'espèce i (gaz)	$C_{i,\text{ex}}$	$\frac{n}{V}$	$\text{mol m}^{-3}$	13,7	3,4
Diffusivité moléculaire (gaz)	$D_m$	Littérature <sup>6</sup>	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$3,7 \cdot 10^{-5}$	
Conductivité thermique (gaz)	$\lambda_{\text{gaz}}$	ProSimPlus	$\text{W m}^{-1} \text{s}^{-1}$	0,30	0,04
Conductivité thermique effective (lit)	$\lambda_{\text{eff}}$	Littérature <sup>9</sup>	$\text{W m}^{-1} \text{s}^{-1}$	0,2	
Capacité calorifique (gaz)	$C_{p,\text{gaz}}$	Perry <sup>7</sup>	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^3$
Vitesse apparente	$\bar{r}_p$	$\frac{F_i}{V_{\text{lit}}(1-\varepsilon)}$ <sup>a</sup>	$\text{mol s}^{-1} \text{m}_{\text{cat}}^{-3}$	168	42
Nombre de Reynolds	Re	$\frac{\rho u_v d_p}{\mu}$	–	0,1	1,2
Nombre de Sherwood	Sh <sup>b</sup>	$\frac{k_D^0 d_p}{D_m}$	–	2,4	2,6
Nombre de Schmidt	Sc	$\frac{\mu}{\rho D_m}$	–	8,9	0,9
Nombre de Prandtl	Pr	$\frac{\mu C_p}{\lambda_{\text{gaz}}}$	–	0,7	1,5
Nombre de Nusselt	Nu <sup>c</sup>	$\frac{h d_p}{\lambda_{\text{gaz}}}$	–	0,5	1,3
Conductance standard de transfert de matière externe	$k_D^0$	–	$\text{m s}^{-1}$	0,44	0,48
Fraction molaire externe de l'espèce i	$x_{\text{exi}}$	–	$\text{mol mol}^{-1}$	0,65	0,16
Somme des coefficients stœchiométriques	$\Delta \nu$	–	–		-2
Facteur de film de l'espèce i	$x_{\text{fi}}$	$1 - x_{\text{exi}} \frac{\Delta \nu}{\nu}$	$\text{mol mol}^{-1}$	0,67	0,67
Conductance de transfert de matière externe	$k_D$	$\frac{k_D^0}{x_{\text{fi}}}$	$\text{m s}^{-1}$	0,44	0,48
Conductance de transfert de chaleur externe	h	$\frac{\text{Nu } \lambda_{\text{gaz}}}{d_{\text{grain}}}$	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$	0,7	1,5
Tortuosité	$\tau_p$	Littérature <sup>9</sup>	–		3
Diffusivité effective incluant la convection	$D'_e$	$\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} \frac{1}{\frac{1}{D_m} + \frac{1}{D_{\text{ki}}}}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$1,2 \cdot 10^{-7}$
Enthalpie de réaction	$\Delta_r H$	–	$\text{J mol}^{-1}$	$1,8 \cdot 10^5$	
Energie d'activation	E	– <sup>8</sup>	$\text{J mol}^{-1}$	$1 \cdot 10^5$	
Hauteur du lit	$H_{\text{lit}}$	–	m	$1,5 \cdot 10^{-2}$	

<sup>a</sup>avec  $F_i$  le flux molaire de l'espèce i convertie ( $\text{mols}^{-1}$ )

<sup>b</sup>Sh =  $2 + 0,6\text{Re}^{1/2}\text{Sc}^{1/3}$  (écoulement laminaire  $\text{Re} < 2500$ )

<sup>c</sup>Nu =  $1,86(\text{RePr})^{1/3} \left(\frac{d_{\text{tube}}}{H_{\text{lit}}}\right)^{1/3} \frac{\mu_{\text{bulk}}}{\mu_{\text{paroi}}}^{1/3}$  avec  $\frac{\mu_{\text{bulk}}}{\mu_{\text{paroi}}} \approx 1$  (écoulement laminaire  $\text{Re} < 2500$ )

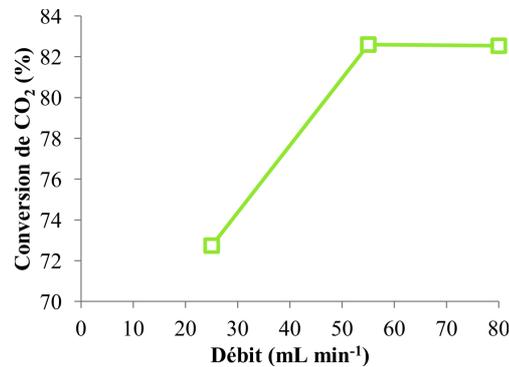


Figure 5.2 Conversion en fonction du débit à pression atmosphérique, 300 °C et une VVH de 45 000 h<sup>-1</sup>

### Transfert de matière externe

L'absence de gradient de concentration de matière, due à des phénomènes de limitations de transfert de matière externe, a également été vérifiée à l'aide de la théorie du film stagnant par le calcul de la fraction de résistance externe  $f_{ex}$  selon l'équation (5.2). On peut considérer que les limitations de transfert externe peuvent être négligées lorsque  $f_{ex}$  est inférieure à 0,05.

$$f_{ex} = \frac{\bar{r}_p L}{k_D C_{iex}} < 0,05 \quad (5.2)$$

avec  $L = \frac{\text{Volume de la particule}}{\text{Surface de la particule}} = \frac{d_p}{6}$ , en supposant des particules sphériques.

Les valeurs de  $f_{ex}$  calculées sont de  $6,6 \cdot 10^{-4}$  pour H<sub>2</sub> et  $5,6 \cdot 10^{-4}$  lorsqu'on considère CO<sub>2</sub>. Il n'y a donc pas de limitations de transfert externe de matière pour les conditions réactionnelles définies.

### Transfert de matière interne

Le module de Weisz (équation (5.3)), permet de déterminer s'il y a ou non une résistance au transfert de matière interne lorsque la vitesse apparente de réaction est connue. Si le module de Weisz est très inférieur à 1, il s'agit d'un régime chimique et le facteur d'efficacité  $\eta_{su}$  vaut 1. Au contraire, si le module de Weisz est très supérieur à 1, il y a un régime de diffusion interne et le facteur d'efficacité  $\eta_{su}$  équivaut à  $\approx 1/\varphi'_{su}$ . Pour finir, si le module de Weisz est proche de 1, le facteur d'efficacité  $\eta_{su}$  ne peut être calculé et un régime de diffusion interne est possible.

$$\varphi'_{su} = \eta_{su} \varphi_{su}^2 = \frac{\bar{r}_p L^2}{D_e' C_{isu}} \ll 1 \quad (5.3)$$

avec  $C_{isu}$  (concentration de l'espèce en surface)  $\approx C_{iex}$  (concentration externe de l'espèce) en l'absence de limitations de transfert de matière externe.

Les valeurs de  $\varphi'_{su}$  sont comprises entre de 0,045 et 0,11 pour une taille de particule allant de 125 à 200  $\mu\text{m}$ . Il n'y a donc pas de limitations de transfert interne.

### Transfert de chaleur externe

Afin d'évaluer l'absence de limitations de transfert de chaleur externe, l'écart entre la température à la surface du grain de catalyseur et la température externe ( $T_{su} - T_{ex}$ ) (équation (5.4)), ainsi que le taux variation entre la vitesse de réaction à la surface et l'extérieur de la couche limite ( $\text{Var}_{su-ex}$ ) qui en résulte (équation (5.5)) ont été calculés.

$$T_{su} - T_{ex} = \frac{\bar{r}_p L (-\Delta H)}{h} \quad (5.4)$$

$$\text{Var}_{su-ex} = \frac{E}{R T_{su}} \left| \frac{\alpha_e}{1 + \alpha_e f_{ex}} \right| \quad (5.5)$$

sachant que :

$$\frac{T_{su} - T_{ex}}{T_{ex}} = \frac{\bar{r}_p L (-\Delta H)}{h T_{ex}} = \frac{\bar{r}_p L}{k_D C_{iex}} \frac{k_D C_{iex} (-\Delta H_r)}{h T_{ex}}$$

et

$$\text{avec } \frac{\bar{r}_p L}{k_D C_{iex}} = f_{ex} \text{ et } \frac{k_D C_{iex} (-\Delta H_r)}{h T_{ex}} = \alpha_e$$

La différence maximale de  $T_{su} - T_{ex}$  est de 0,36 K pour  $\text{H}_2$  et 1,19 K pour  $\text{CO}_2$ . Il y a donc une variation maximale de la vitesse de réaction entre l'extérieur et la surface du grain de 1,3 % pour  $\text{H}_2$  et 2,9 % pour  $\text{CO}_2$ . La résistance au transfert de chaleur externe est donc considérée comme étant négligeable dans les conditions réactionnelles choisies pour l'étude cinétique.

### Transfert de chaleur interne

L'écart de température entre le cœur du grain de catalyseur et sa surface ( $T_c - T_{su}$ ) (équation (5.6)), ainsi que le taux variation entre la vitesse de réaction au cœur et la surface du grain ( $Var_{c-su}$ ) (équation (5.7)) ont été calculés afin de vérifier l'absence de limitations internes au niveau du transfert de chaleur.

$$(T_c - T_{su})_{\max} = \frac{D_e (-\Delta H)(C_{isu} - C_{eq})}{\lambda_e} \quad (5.6)$$

$$Var_{c-su} = \frac{E}{RT_{su}} \left| \frac{\beta_c}{1 + \beta_c} \right| \quad (5.7)$$

sachant que :

$$\left( \frac{T_c - T_{su}}{T_{su}} \right)_{\max} = \frac{D_e (-\Delta H)(C_{isu} - C_{eq})}{\lambda_e T_{su}} = \beta_c$$

Les valeurs de  $(T_c - T_{su})$  maximales sont de 0,69 K pour  $H_2$  et de 0,16 K pour  $CO_2$ , ce qui représente une variation maximale de 2,5 % pour  $H_2$  et 0,6 % pour  $CO_2$  de la vitesse de réaction entre la surface et le cœur du grain. La résistance au transfert de chaleur interne est donc considérée comme étant négligeable dans les conditions réactionnelles choisies pour l'étude cinétique.

#### 5.1.3 Stabilisation/Vieillissement du catalyseur

L'étude cinétique présentée dans ce chapitre a été réalisée sur un catalyseur stabilisé afin de simplifier les modèles présentés et de s'affranchir de la désactivation du catalyseur. Une procédure de « vieillissement » a donc été développée afin d'obtenir un catalyseur stabilisé. Pour cela, le catalyseur, réduit au préalable à 400 °C pendant 6h sous un flux  $H_2/N_2$  (36 et 10 mL min<sup>-1</sup>), est mis sous flux réactionnel ( $H_2/CO_2/N_2$  36 :9 :10, flux total de 55 mL min<sup>-1</sup>) à 400 °C. Des paliers à 300 °C ont été réalisés afin de déterminer la durée de cette procédure de « vieillissement ».

La figure 5.3 présente la courbe de conversion obtenue de cette procédure de « vieillissement », comparée à un test catalytique « classique » réalisé pendant 200 h en isotherme à 300 °C (B). Lors du premier palier à 300 °C, réalisé entre 20 et 29 h de test, le catalyseur n'est pas stabilisé. Lors du second palier, réalisé vers 45 h de test, le catalyseur est stable, avec des baisses de conversion négligeables à 300 et 250 °C durant près de 300 h. La durée du « vieillissement » est donc fixée à 36 h. Une comparaison avec le test catalytique réalisé pendant 200 h montre bien le gain de temps permis par cette procédure afin d'avoir un catalyseur stable, puisque qu'un « vieillissement » isotherme à 300 °C nécessiterait plusieurs semaines.

## 5. ETUDE CINÉTIQUE

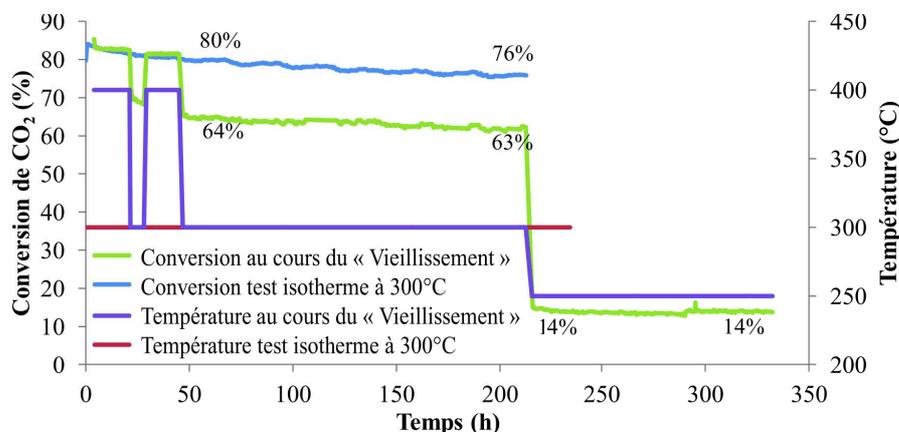


Figure 5.3 Conversion de CO<sub>2</sub> en fonction du temps pour la procédure de vieillissement et un test catalytique en isotherme à 300 °C

### 5.1.4 Déroulement des tests catalytiques

Les tests sont réalisés à une VVH constante de 45 000 h<sup>-1</sup>, avec une masse de catalyseur de 220 mg, un flux réactionnel total de 80 mL min<sup>-1</sup> et sous pression atmosphérique. Le catalyseur est pré-réduit, à 400 °C pendant 6h sous un flux H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (36 et 10 mL min<sup>-1</sup>), puis stabilisé selon la procédure de vieillissement établie précédemment. Les différentes compositions de flux réactionnels sont décrites dans le tableau 5.3.

Code	Rapport		Pression (bar)					Q(total)	
	H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub>	p(H <sub>2</sub> )	p(CO <sub>2</sub> )	p(Ar)	p(N <sub>2</sub> )	p(total)			
B1	2,0	0,24	0,12	0,48	0,17	1,01	80	P <sub>H<sub>2</sub></sub> variable P <sub>CO<sub>2</sub></sub> constant	
B2	3,0	0,36	0,12	0,36	0,17	1,01	80		
B3	4,0	0,48	0,12	0,24	0,17	1,01	80		
B4	5,0	0,60	0,12	0,12	0,17	1,01	80		
B5	6,0	0,72	0,12	0,00	0,17	1,01	80		
B6	2,3	0,48	0,21	0,15	0,17	1,01	80	P <sub>H<sub>2</sub></sub> constant P <sub>CO<sub>2</sub></sub> variable	
B7	3,0	0,48	0,16	0,20	0,17	1,01	80		
B3	4,0	0,48	0,12	0,24	0,17	1,01	80		
B8	5,0	0,48	0,10	0,26	0,17	1,01	80		
B9	6,0	0,48	0,08	0,28	0,17	1,01	80		
B3*	4,0	0,66	0,17	/	0,18	1,01	80		

Tableau 5.3 Composition du flux de gaz réactionnel pour les tests catalytiques réalisés pour l'étude cinétique

Deux séries de tests ont été réalisées. La première série, avec les compositions de flux B3 et B3\*, a été réalisée pour différentes températures de réaction (237 à 304 °C) afin de déterminer l'énergie d'activation apparente des différentes réactions considérées. La seconde série de tests a été réalisée en variant la pression partielle de H<sub>2</sub> (Flux B1 à B5) ou de CO<sub>2</sub> (Flux B6 à B9) à 247 et 268 °C, afin de résoudre les lois cinétiques proposées dont les pressions

partielles de H<sub>2</sub> et/ou CO<sub>2</sub> sont des variables.

La phase gazeuse est analysée afin d'accéder aux valeurs de conversions (X) et sélectivités (S), calculées de la même manière que dans le chapitre 2 (p.29).

## 5.2 Modèles cinétiques proposés

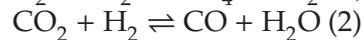
Deux modèles cinétiques ont été proposés : un modèle simple de type loi de puissance et des modèles plus complexes élaborés à partir des mécanismes réactionnels proposés dans la littérature.

### 5.2.1 Modèle simple de type loi de puissance

#### 5.2.1.1 Hypothèses de départ

Afin d'établir un modèle de type loi de puissance, les hypothèses suivantes ont été formulées :

- Les réactions considérées sont l'hydrogénation de CO<sub>2</sub> en méthane (1) et la réaction inverse du gaz à l'eau (2). L'hydrogénation de CO<sub>2</sub> en éthane est négligée.



- Le méthane n'est produit qu'à partir de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>, la pression partielle de CO étant négligeable.
- CO, quant à lui, n'est produit qu'à partir de CO<sub>2</sub>.
- Les tests catalytiques sont réalisés à de faibles conversions de CO<sub>2</sub> et d'H<sub>2</sub> (<15-30 %). Les pressions partielles de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> sont donc supposées constantes le long du lit catalytique et les pressions partielles des espèces CO et H<sub>2</sub>O produites sont faibles. Leur influence sur la cinétique est donc négligée. Par conséquent, la réaction dans le sens direct est majoritaire et celle dans le sens indirect peut être déduite de la thermodynamique.
- La dépendance de la température de réaction est formulée, par le biais de l'énergie d'activation (E<sub>a</sub>), par un terme exponentiel de type Arrhenius (exp(-E<sub>a</sub>/RT)).
- Les équilibres et interactions de surface qui ne sont pas détaillées dans cette loi simplifiée sont regroupées dans le facteur préexponentiel k<sub>0</sub>.

Les équations de type loi de puissance proposées à partir de ces hypothèses sont les suivantes :

$$\bar{r}_{\text{CH}_4} = k_{0,\text{CH}_4} e^{\frac{E_{a,\text{CH}_4}}{RT}} p_{\text{H}_2}^{m_{\text{CH}_4}} p_{\text{CO}_2}^{n_{\text{CH}_4}} (1 - \beta_{\text{CH}_4}) \quad (5.8)$$

$$\bar{r}_{\text{CO}} = k_{0,\text{CO}} e^{\frac{E_{a,\text{CO}}}{RT}} p_{\text{H}_2}^{m_{\text{CO}}} p_{\text{CO}_2}^{n_{\text{CO}}} (1 - \beta_{\text{CO}}) \quad (5.9)$$

Quatre paramètres devront être déterminés pour chaque réaction : les ordres partiels de réaction  $n$  et  $m$ , le facteur préexponentiel  $k_0$  et l'énergie d'activation apparente  $E_a$ .

Le terme  $\beta$ , quant à lui, correspond au rapport entre le quotient de la réaction et la constante thermodynamique. Ce n'est donc pas un paramètre du modèle, puisqu'il est calculé à partir des données expérimentales et thermodynamiques pour chaque point expérimental. Ce terme permet de prendre en compte l'approche à l'équilibre si, pour l'un des points expérimentaux, l'hypothèse disant que seule la réaction directe se produit est incorrecte. Plus le terme «  $1-\beta$  » est proche de 1, c'est-à-dire pour une valeur de  $\beta$  négligeable, plus les conditions sont éloignées de l'équilibre thermodynamique et indique une dominance de la réaction directe.

### 5.2.1.2 Calcul de $\beta$ et détermination graphique des paramètres

Pour le calcul des valeurs de  $\beta$ , les constantes thermodynamiques ont été calculées selon l'équation (5.10)<sup>1,11</sup>.

$$K_i(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_f G(T)}{RT}\right) \quad (5.10)$$

Sachant que

$$\Delta_f G(T) = \Delta_r H(T) - \Delta_r S(T) \times T$$

$$\Delta_r H(T) = \Delta_r H_{298K}^0 + \Delta_r C_p^0_{298K} (T - 298)$$

$$\Delta_r S(T) = \Delta_r S_{298K}^0 + \Delta_r C_p^0_{298K} \ln(T/298)$$

avec une enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H_{298K}^0$  de  $41,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , une entropie standard de réaction  $\Delta_r S_{298K}^0$  de  $42,1 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ , une capacité calorifique standard de réaction  $\Delta_r C_p^0_{298K}$  de  $-2,9 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  et  $T$  la température de réaction considérée (K).

On obtient les  $\beta_i$  suivant, à partir des pressions expérimentales en sortie du réacteur :

$$\beta_{CH_4} = \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}^2 p_0^2}{K_{CH_4} p_{CO_2} p_{H_2}^4} \quad (5.11)$$

$$\beta_{RWGS} = \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{K_{RWGS} p_{CO_2} p_{H_2}} \quad (5.12)$$

Les valeurs de  $\beta_i$ , calculées à partir des résultats expérimentaux à la sortie du réacteur, sont comprises entre  $3,3 \cdot 10^{-3}$  et  $1,7 \cdot 10^{-1}$  pour la réaction inverse

11. J. LIETO, *Le génie chimique à l'usage des chimistes*, Tec & Doc Lavoisier, Paris, 2e édition, 2004, p. 756.

## 5.2. Modèles cinétiques proposés

du gaz à l'eau et entre  $1,9 \cdot 10^{-14}$  et  $4,3 \cdot 10^{-7}$  pour la réaction de méthanation. Comme  $\beta_{CH_4}$  est très petit ( $< 0,01$ ), la réaction directe est dominante. L'équation cinétique proposée précédemment (5.8) peut être simplifiée par l'équation (5.13).

$$\bar{r}_{CH_4} = k_{0,CH_4} e^{\frac{E_{a,CH_4}}{RT}} P_{H_2}^{m_{CH_4}} P_{CO_2}^{n_{CH_4}} \quad (5.13)$$

Les quatre paramètres à déterminer sont obtenus par régression linéaire des équations (5.13) et (5.9), suite à une transformation logarithmique.

L'énergie d'activation peut ainsi être déterminée, avec des pressions partielles de  $CO_2$  et  $H_2$  constantes en entrée et en variant la température, en traçant  $\ln\left(\frac{\bar{r}_i}{1-\beta}\right)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  selon l'équation (5.14) (figure 5.4).

$$\ln\left(\frac{\bar{r}_i}{1-\beta}\right) = \ln(k'_i) + \frac{-E_{a,i}}{R} \frac{1}{T} \quad (5.14)$$

avec  $k'_i = k_{0,i} P_{H_2}^{m_i} P_{CO_2}^{n_i}$

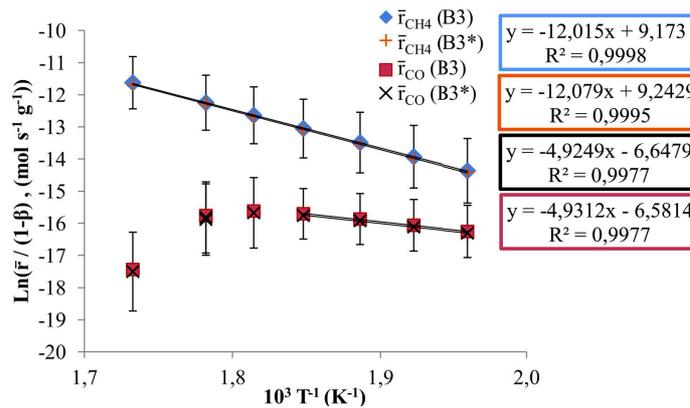


Figure 5.4 Détermination de l'énergie apparente d'activation

Sur le graphe d'Arrhenius (figure 5.4), on observe que les points pour des températures supérieures à  $268^\circ\text{C}$  ne s'alignent pas avec les autres points à plus basse température dans le cas de la réaction inverse du gaz à l'eau. On peut émettre l'hypothèse que la diminution de la production apparente de  $CO$ , lorsque la température augmente, est due au fait qu'une partie du  $CO$  formé aurait le temps de réagir. Ces points sont exclus de la régression linéaire. Les pentes obtenues par régression linéaire permettent de calculer des énergies d'activation apparentes de  $100,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour l'hydrogénation de  $CO_2$  en méthane et de  $41,0 \text{ kJ mol}^{-1}$  pour la réaction inverse du gaz à l'eau.

Les ordres de réaction sont, quant à eux, déterminés par régression linéaire (équation (5.15) et (5.16)) à partir des tests réalisés à température constante.

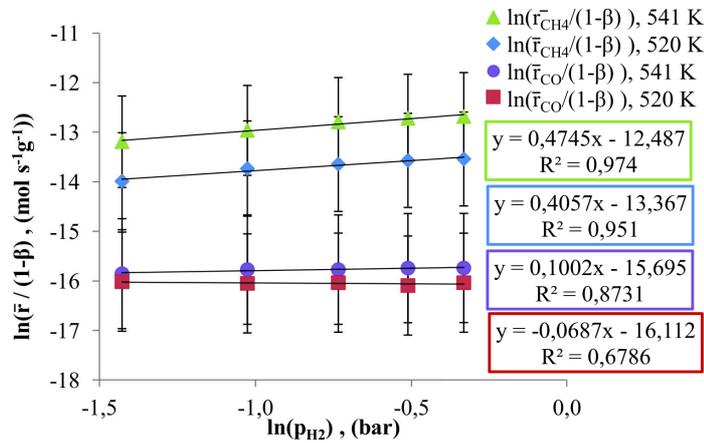
## 5. ETUDE CINÉTIQUE

L'ordre  $m$  est déterminé, à partir des points réalisés à pression partielle de  $\text{CO}_2$  constante, en traçant  $\ln\left(\frac{\bar{r}_i}{1-\beta}\right)$  en fonction de  $\ln(p_{\text{H}_2})$  (figure 5.5 (a)), tandis que l'ordre  $n$  est déterminé, à partir des points réalisés à pression partielle d' $\text{H}_2$  constante, en traçant  $\ln\left(\frac{\bar{r}_i}{1-\beta}\right)$  en fonction de  $\ln(p_{\text{CO}_2})$  (figure 5.5 (b)).

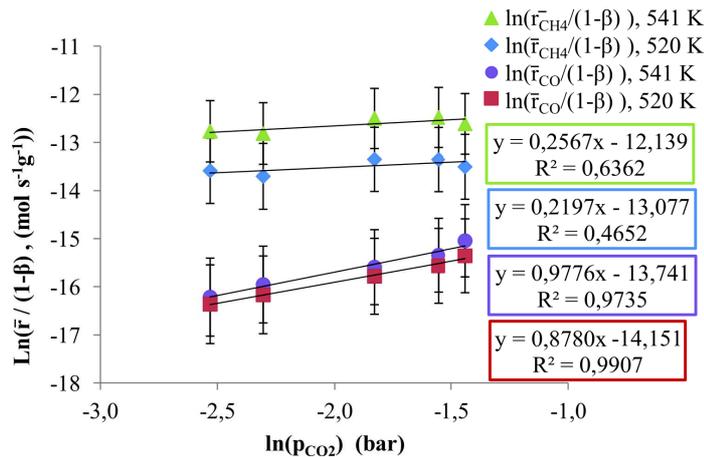
$$\ln\left(\frac{\bar{r}_i}{1-\beta}\right) = \ln(k_i'') + m_i \ln(p_{\text{H}_2}) \quad (5.15)$$

$$\ln\left(\frac{\bar{r}_i}{1-\beta}\right) = \ln(k_i''') + n_i \ln(p_{\text{CO}_2}) \quad (5.16)$$

avec  $k_i'' = k_{0,i} e^{\frac{E_{a,i}}{RT}} p_{\text{CO}_2}^{n_i}$  et  $k_i''' = k_{0,i} e^{\frac{E_{a,i}}{RT}} p_{\text{H}_2}^{m_i}$



(a) Variation de la pression partielle d' $\text{H}_2$



(b) Variation de la pression partielle de  $\text{CO}_2$

Figure 5.5 Détermination des ordres de réaction partiels

## 5.2. Modèles cinétiques proposés

Les ordres partiels obtenus par régression linéaire pour la réaction de méthanation sont de  $0,44 \pm 0,03$  pour le  $\text{CO}_2$  ( $n_{\text{CH}_4}$ ), avec un coefficient de corrélation compris entre 0,95 et 0,97, et de  $0,24 \pm 0,02$  pour  $\text{H}_2$  ( $n_{\text{CH}_4}$ ), avec un coefficient de corrélation très faible compris entre 0,47 et 0,64. Pour la réaction inverse du gaz à l'eau, les ordres partiels sont de  $0,08 \pm 0,01$  pour le  $\text{CO}_2$  ( $n_{\text{CO}}$ ), avec un coefficient de corrélation compris entre 0,68 et 0,87, et  $0,93 \pm 0,06$  pour  $\text{H}_2$  ( $n_{\text{CO}}$ ), avec un coefficient de corrélation bien plus important et compris entre 0,97 et 0,99.

Pour finir, les facteurs préexponentiels sont également déterminés graphiquement en traçant la vitesse apparente de réaction  $\bar{r}_{\text{CH}_4}$  en fonction de  $e^{\frac{E_{\text{app}}}{RT}} p_{\text{H}_2}^{m_i} p_{\text{CO}_2}^{n_i} (1 - \beta_i)$ , selon les équations de vitesse (équations (5.13) et (5.9)) proposées précédemment, pour tous les points expérimentaux réalisés à 520 et 541 K (figure 5.6).

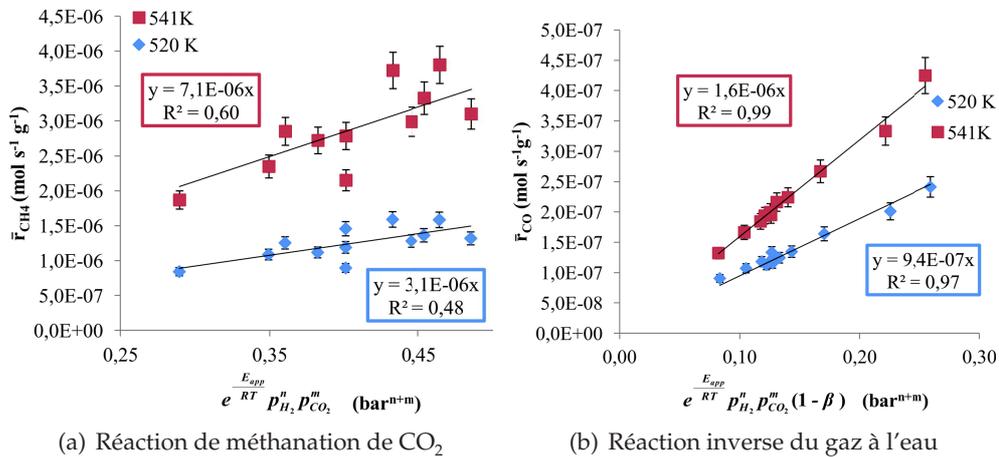


Figure 5.6 Détermination des facteurs préexponentiels

Pour la réaction de méthanation (figure 5.6 (a)), la dispersion des points expérimentaux est trop importante pour proposer une corrélation fiable. Ceci est probablement la conséquence de la faible corrélation obtenue pour la détermination de l'ordre partiel de  $\text{H}_2$  ( $n_{\text{CH}_4}$ ). Dans le cas de la réaction inverse du gaz à l'eau (figure 5.6 (b)), une corrélation très faible de l'ordre de 0,2 est obtenue si l'on considère tous les points expérimentaux, tandis que des coefficients de corrélation compris entre 0,99 et 0,97 sont obtenus si l'on considère les deux séries de mesures, à 520 et 541 K, séparément. On observe donc une déviation du facteur préexponentiel en fonction de la température (également visible pour la réaction de méthanation) pour une plage de température de 520 à 541 K, donc un écart de 20 K. Or, pour une loi d'Arrhenius, le facteur préexponentiel est très peu dépendant de la température et est donc considéré comme étant constant (pour une plage de température donnée). Pour le catalyseur utilisé dans cette thèse, une équation

simplifiée de type loi de puissance, dépendant uniquement des pressions partielles en entrée des réactifs, ne peut donc pas être proposée.

### 5.2.2 Modèles basés sur le mécanisme réactionnel

Une simple loi de type puissance ne pouvant pas être proposée pour le catalyseur étudié, des lois plus complexes, de type Langmuir-Hinshelwood (LMHW), basées sur les mécanismes réactionnels proposés dans la littérature seront donc proposées et comparées aux points expérimentaux réalisés précédemment.

La forme généralisée des lois cinétiques de type Langmuir-Hinshelwood peut être vulgarisée<sup>1,12</sup> par :

$$\text{Vitesse de réaction} = \frac{\text{facteurs cinétiques} \times \text{forces motrices}}{\text{termes d'adsorption}^n}$$

Le facteur cinétique comprend la constante cinétique ( $k_i$ ) de l'étape déterminante de la vitesse de réaction (edv ou rds), les constantes d'adsorption ( $b_{\text{ads}}$ ) et/ou de dissociation ( $b_{\text{dissoc}}$ ) à l'équilibre. La force motrice, quant à elle, représente l'affinité chimique vis-à-vis de la réaction globale pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Elle est proportionnelle à la différence de concentration des réactifs par rapport à leurs concentrations à l'équilibre. Elle est généralement représentée par les pressions partielles ( $p_i$ ) des réactifs qui influent significativement sur la cinétique de la réaction. Le terme d'adsorption au dénominateur permet de représenter la diminution de la vitesse globale de réaction due à l'adsorption des réactifs, sous la forme  $(1 + \sum b p_i)$ . L'indice  $n$  représente le nombre d'espèces de surface adsorbées, y compris les sites libres, impliquées dans l'étape déterminante.

### 5.2.3 Hypothèses de départ

Les hypothèses de départ sur lesquelles reposent les lois cinétiques proposées dans cette section sont les mêmes que celles définies pour le modèle simple. (section 5.2.1.1 p.149)

---

12. C. KRIER, M. HACKEL, C. HÄGELE, H. URTEL, C. QUERNER, A. HAAS. *Chemie Ing. Tech.* **2013**, 85, 523–528.

## 5.2.4 Méthanation de CO<sub>2</sub>

### 5.2.4.1 Mécanismes proposés dans la littérature

La plupart des mécanismes réactionnels proposés dans la littérature pour la méthanation de CO<sub>2</sub><sup>12-23</sup> supposent un unique site actif (phase active = Ni<sup>0</sup>) et les étapes suivantes :

- la dissociation de CO<sub>2</sub> en CO par voie directe ou par l'intermédiaire de carbonyles et/ou formiates ;
- la dissociation de CO en atomes de C et O de surface ;
- la dissociation de l'hydrogène sur le site actif ;
- l'hydrogénation des atomes de surface (C<sub>surface</sub> et O<sub>surface</sub>) en méthane et en eau.

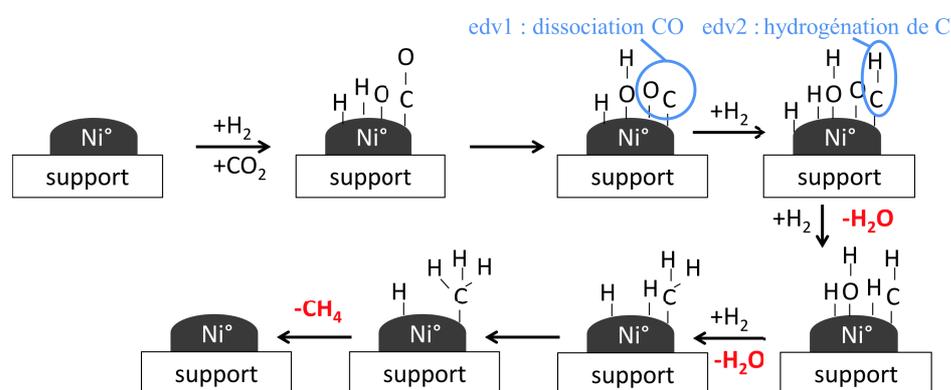
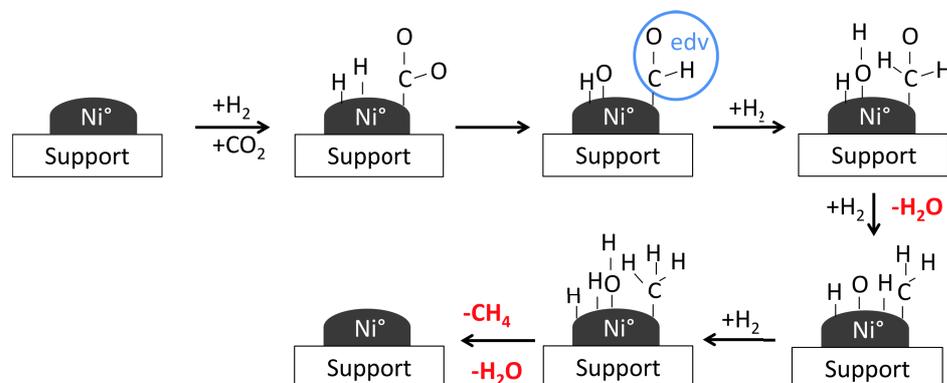
Les étapes élémentaires présentées dans la littérature pour les mécanismes supposant la dissociation de CO<sub>2</sub> en CO, ainsi que les étapes déterminantes de la vitesse de réaction (edv), sont présentées en figure 5.7. Elle sont présentées pour des catalyseurs de type Ni/support, pour lesquels le support ne joue aucun rôle. Trois lois cinétiques de type LMHW peuvent être proposées à partir de ces edv.

Sur la figure 5.7 (a), deux edv sont possibles d'après les travaux de Peebles *et al*<sup>14</sup> : la dissociation de CO en C<sub>surface</sub> et O<sub>surface</sub> (edv1) ou l'hydrogénation de C<sub>surface</sub> (edv2). Les étapes élémentaires sont détaillées dans le tableau 5.4.

Dans le cas de l'edv 1, les espèces de surface formées au cours des étapes (4) à (10) sont supposées n'être présentes qu'en faible concentration car les tests catalytiques sont réalisés à de faibles conversions (pressions partielles des produits négligeables). L'influence des produits et intermédiaires formés lors de ces étapes sera donc supposée comme étant négligeable. La loi A, selon l'équation cinétique (5.17), correspondant à l'edv1 est donc proposée.

$$\bar{r}_{\text{CH}_4} = \frac{k_{\text{CH}_4} b_{\text{dissoc,CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{\left(1 + \sqrt{b_{\text{dissoc,CO}_2} p_{\text{CO}_2}} + \sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}\right)^2} \quad (5.17)$$

13. G. D. WEATHERBEE, C. H. BARTHOLOMEW. *J. Catal.* **1982**, *77*, 460–472.
14. D. E. PEEBLES, D. W. GOODMAN, J. M. WHITE. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4378–4387.
15. S. FUJITA, H. TERUNUMA, H. KOBAYASHI, N. TAKEZAWA. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1987**, *33*, 179–184.
16. G. F. FROMENT, J. XU. *AIChE J.* **1989**, *35*, 88–96.
17. C. SCHILD, A. WOKAUN, R. A. KOEPEL, A. BAIKER. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6341–6346.
18. M. MARWOOD, R. DOEPPER, A. RENKEN. *Appl. Catal. A Gen.* **1997**, *151*, 223–246.
19. C. D. LEITENBURG, A. TROVARELLI, J. KAŠPAR. *J. Catal.* **1997**, *166*, 98–107.
20. A. L. LAPIDUS, N. A. GAIDAI, N. V. NEKRASOV, L. A. TISHKOVA, Y. A. AGAFONOV, T. N. MYSHENKOVA. *Pet. Chem.* **2007**, *47*, 75–82.
21. A. BEULS, C. SWALUS, M. JACQUEMIN, G. HEYEN, A. KARELOVIC, P. RUIZA. *Appl. Catal. B Environ.* **2012**, *113-114*, 2–10.
22. B. LU, K. KAWAMOTO. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 6800.
23. A. KARELOVIC, P. RUIZ. *J. Catal.* **2013**, *301*, 141–153.

(a) edv d'après les travaux de Peebles *et al.*<sup>14</sup> (intermédiaires carbonyles)(b) edv d'après les travaux Xu et Froment<sup>16</sup> (intermédiaire CHO)Figure 5.7 Mécanismes réactionnels proposant la dissociation de CO<sub>2</sub> en CO

Dans le cas de l'edv 2, l'influence des espèces formées au cours des étapes (5) à (10) sera négligée, selon le même raisonnement que précédemment. La loi B, selon l'équation cinétique (5.18), correspondant à l'edv2 est donc proposée.

$$\bar{r}_{\text{CH}_4} = \frac{k_{\text{CH}_4} b_{\text{dissoc,CO}_2} b_{\text{dissoc,CO}} p_{\text{CO}_2}^2 \sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}}{\left(1 + K \sqrt{b_{\text{dissoc,CO}_2} p_{\text{CO}_2}} + \sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}\right)^2} \quad (5.18)$$

où K est une constante qui rend compte de la présence de CO<sub>2</sub> et CO sur le site d'adsorption.

Les étapes élémentaires proposées dans les travaux de Xu et Froment<sup>16</sup>, qui sont présentés dans le tableau 5.5 (d'après le mécanisme en figure 5.7 (b)), suggèrent un intermédiaire CHO-Ni. Ces travaux traitent de la cinétique du réformage du méthane et proposent l'équation  $r_3$  (équation (5.19)). Pour la réaction en sens inverse, c'est-à-dire la méthanation,  $\bar{r}_{\text{CH}_4}$  équivaudra donc dans ce cas à  $-r_3$ . De plus, cette équation peut être simplifiée dans notre cas

## 5.2. Modèles cinétiques proposés

Tableau 5.4 Détail des étapes élémentaires d'après le mécanisme proposé par Peebles *et al.*<sup>14</sup>

(1)	$\text{CO}_2 + 2 \text{Ni}^* \rightleftharpoons \text{Ni-CO} + \text{Ni-O}$	$\Rightarrow$ adsorption et dissociation de $\text{CO}_2$ en CO et O
(2)	$\text{H}_2 + 2 \text{Ni}^* \rightleftharpoons 2 \text{Ni-H}$	$\Rightarrow$ adsorption dissociative de $\text{H}_2$
(3)	$\text{Ni-CO} + \text{Ni}^* \rightarrow \text{Ni-C} + \text{Ni-O}$	$\Rightarrow$ dissociation de CO adsorbé en C et O (edv1)
(4)	$\text{Ni-C} + \text{Ni-H} \rightarrow \text{Ni-CH} + \text{Ni}^*$	$\Rightarrow$ hydrogénation de $\text{C}_{\text{surface}}$ (edv2)
(5)	$\text{Ni-O} + \text{Ni-H} \rightleftharpoons \text{Ni-OH} + \text{Ni}^*$	$\Rightarrow$ hydrogénation de $\text{O}_{\text{surface}}$
(6)	$\text{Ni-OH} + \text{Ni-H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{Ni}^*$	$\Rightarrow$ hydrogénation de $\text{OH}_{\text{surface}}$ et désorption de $\text{H}_2\text{O}$
(7)	$\text{Ni-CH} + \text{Ni-H} \rightleftharpoons \text{Ni-CH}_2 + \text{Ni}^*$	$\Rightarrow$ hydrogénation des $\text{CH}_y$
(8)	$\text{Ni-CH}_2 + \text{Ni-H} \rightleftharpoons \text{Ni-CH}_3 + \text{Ni}^*$	$\Rightarrow$ hydrogénation des $\text{CH}_y$
(9)	$\text{Ni-CH}_3 + \text{Ni-H} \rightleftharpoons \text{Ni-CH}_4 + \text{Ni}^*$	$\Rightarrow$ hydrogénation des $\text{CH}_y$
(10)	$\text{Ni-CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{Ni}^*$	$\Rightarrow$ désorption de $\text{CH}_4$

car l'hypothèse de départ fait état d'une faible conversion, donc des pressions partielles de  $\text{CH}_4$ , CO et  $\text{H}_2\text{O}$  faibles. On obtient donc la loi C, selon l'équation cinétique (5.20).

Tableau 5.5 Détail des étapes élémentaires d'après le mécanisme proposé par Xu et Froment<sup>16</sup>

(1)	$\text{CO}_2 + \text{Ni}^* \rightleftharpoons \text{Ni-CO}_2$	$\Rightarrow$ adsorption de $\text{CO}_2$
(2)	$\text{H}_2 + 2 \text{Ni}^* \rightleftharpoons 2 \text{Ni-H}$	$\Rightarrow$ adsorption dissociative de $\text{H}_2$
(3)	$\text{Ni-CO}_2 + \text{Ni-H} \rightarrow \text{Ni-CHO} + \text{Ni-O}$	$\Rightarrow$ hydrogénation de $\text{CO}_2$ en -CHO (edv)
(4)	$\text{Ni-CHO} + \text{Ni-H} \rightleftharpoons \text{Ni-CH}_2\text{O} + \text{Ni}^*$	$\Rightarrow$ hydrogénation de l'intermédiaire Ni-CHO
(5)	$\text{Ni-CH}_2\text{O} + \text{Ni}^* \rightleftharpoons \text{Ni-CH}_2 + \text{Ni-O}$	$\Rightarrow$ dissociation de Ni- $\text{CH}_2\text{O}$ en $\text{CH}_{2\text{surface}}$ et $\text{O}_{\text{surface}}$
(6)	$\text{Ni-CH}_2 + \text{Ni-H} \rightleftharpoons \text{Ni-CH}_3 + \text{Ni}^*$	$\Rightarrow$ hydrogénation des $\text{CH}_y$
(7)	$\text{Ni-CH}_3 + \text{Ni-H} \rightleftharpoons \text{Ni-CH}_4 + \text{Ni}^*$	$\Rightarrow$ hydrogénation des $\text{CH}_y$
(8)	$\text{Ni-CH}_4 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{Ni}^*$	$\Rightarrow$ désorption de $\text{CH}_4$
(9)	$\text{Ni-O} + \text{Ni-H} \rightleftharpoons \text{Ni-OH} + \text{Ni}^*$	$\Rightarrow$ hydrogénation de $\text{O}_{\text{surface}}$
(10)	$\text{Ni-OH} + \text{Ni-H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{Ni}^*$	$\Rightarrow$ hydrogénation de $\text{OH}_{\text{surface}}$ et désorption de $\text{H}_2\text{O}$

$$r_3 = \frac{k_3}{P_{\text{H}_2}^{3,5}} \left( P_{\text{CH}_4} P_{\text{H}_2\text{O}}^2 - \frac{P_{\text{H}_2}^4 P_{\text{CO}_2}}{K_3} \right) \quad (5.19)$$

$$\text{DEN}^2$$

$$\text{avec DEN} = 1 + b_{\text{CO}} P_{\text{CO}} + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2} + K_{\text{CH}_4} P_{\text{CH}_4} + \frac{K_{\text{H}_2\text{O}} P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$$

$$\bar{r}_{\text{CH}_4} = \frac{k_{\text{CH}_4} P_{\text{CO}_2} \sqrt{P_{\text{H}_2}}}{(1 + b_{\text{H}_2} P_{\text{H}_2})^2} \quad (5.20)$$

Un autre mécanisme est proposé dans la littérature, par le biais d'études

cinétiques<sup>24</sup>, DFT<sup>25</sup> ou infra-rouge<sup>26,27</sup>, suggérant que la méthanation de CO<sub>2</sub> ne se fait pas par le biais de la formation de CO, mais via des intermédiaires formiates et carbonates qui par des hydrogénations successives conduisent à la formation de méthane. Le mécanisme suggéré par Aldana *et al*<sup>26</sup> porte notamment sur des matériaux catalytiques similaires : de type Ni/cérine-zircone. Ici, le support est clairement impliqué dans le mécanisme réactionnel (figure 5.8). L'hydrogène est dissocié sur les particules métalliques de nickel, tandis que CO<sub>2</sub>, adsorbé sur des sites de faible basicité du support CZ, est transformé en espèces carbonates ou hydrogénocarbonates. L'hydrogénation de ces espèces en méthane est réalisée à l'interface métal-support, probablement par l'intermédiaire d'espèces de type formaldéhyde puis méthoxy. C'est l'étape d'hydrogénation des carbonates ou des hydrogénocarbonates qui est l'edv la plus probable. Les étapes élémentaires permettant l'élaboration de la loi cinétique sont présentées dans le tableau 5.6.

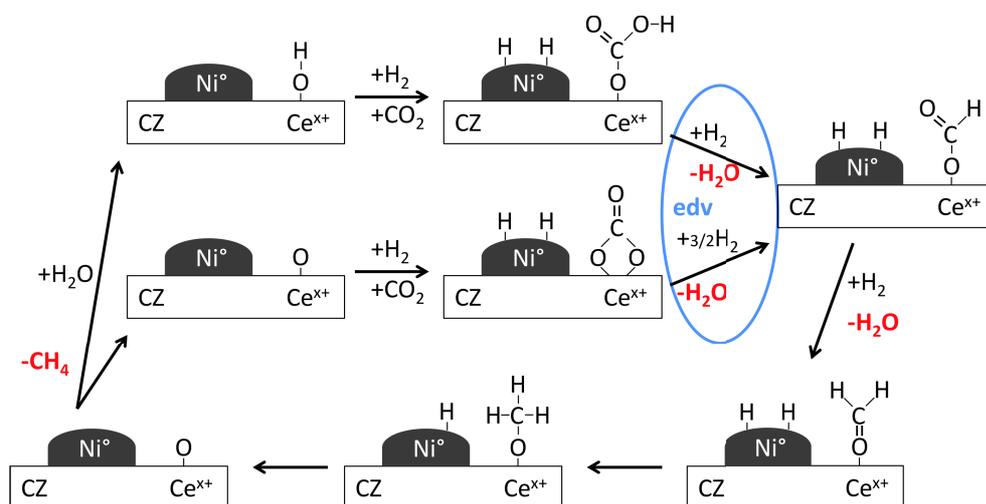


Figure 5.8 Étape limitante (edv) du mécanisme proposé par Aldana *et al.*<sup>26</sup>

Les étapes élémentaires permettant l'élaboration de la loi cinétique sont présentées dans le tableau 5.6. La loi D, selon l'équation cinétique (5.21), est donc proposée d'après les travaux de Aldana *et al*<sup>26</sup>.

$$\bar{r}_{\text{CH}_4} = \frac{k_{\text{CH}_4} b_{\text{ads,CO}_2} p_{\text{CO}_2} \sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}}{(1 + b_{\text{ads,CO}_2} p_{\text{CO}_2}) (1 + \sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}})} \quad (5.21)$$

24. Z. A. IBRAEVA, N. V. NEKRASOV, B. S. GUDKOV, V. I. YAKERSON, Z. T. BEISEMBAEVA, E. Z. GOLOSMAN, S. L. KIPERMAN. *Theor. Exp. Chem.* **1991**, *26*, 584–588.

25. H. Y. KIM, H. M. LEE, J.-H. PARK. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7128–7131.

26. P. U. ALDANA, F. OCAMPO, K. KOBL, B. LOUIS, F. THIBAUT-STARZYK, M. DATURI, P. BAZIN, S. THOMAS, A. C. ROGER. *Catal. Today* **2013**, *215*, 201–207.

27. Q. PAN, J. PENG, T. SUN, S. WANG, S. WANG. *Catal. Commun.* **2014**, *45*, 74–78.

## 5.2. Modèles cinétiques proposés

Tableau 5.6 Détail des étapes élémentaires d'après le mécanisme proposé par Aldana *et al.*<sup>26</sup>

(1)	$\text{CO}_2$	$+\text{Ce}^{\text{x+}}-\text{OH} \rightleftharpoons$	$\text{Ce}^{\text{x+}}-\text{carbonate}$	$\Rightarrow$	adsorption de $\text{CO}_2$ (support)
(2)	$\text{H}_2$	$+ 2\text{Ni}^* \rightleftharpoons$	$2\text{Ni}-\text{H}$	$\Rightarrow$	adsorption dissociative de $\text{H}_2$ (phase active)
(3)	$\text{Ce}^{\text{x+}}-\text{carbonate}$	$+ \text{Ni}-\text{H} \rightarrow$	$\text{Ce}^{\text{x+}}-\text{OCHO} + \text{Ni}^*$	$\Rightarrow$	hydrogénation des carbonates (edv)
(4)	$\text{Ce}^{\text{x+}}-\text{OCHO}$	$+ \text{Ni}-\text{H} \rightleftharpoons$	$\text{Ce}^{\text{x+}}-\text{OCH}_2 + \text{Ni}-\text{O}$	$\Rightarrow$	hydrogénation de l'intermédiaire formiate
(5)	$\text{Ce}^{\text{x+}}-\text{OCH}_2$	$+ \text{Ni}-\text{H} \rightleftharpoons$	$\text{Ce}^{\text{x+}}-\text{OCH}_3 + \text{Ni}^*$	$\Rightarrow$	hydrogénation de l'intermédiaire formaldéhyde
(6)	$\text{Ce}^{\text{x+}}-\text{OCH}_3$	$+ \text{Ni}-\text{H} \rightleftharpoons$	$\text{Ce}^{\text{x+}}-\text{O} + \text{CH}_4 + \text{Ni}^*$	$\Rightarrow$	hydrogénation de l'intermédiaire méthoxy
(7)	$\text{Ni}-\text{O}$	$+ \text{Ni}-\text{H} \rightleftharpoons$	$\text{Ni}-\text{OH} + \text{Ni}^*$	$\Rightarrow$	hydrogénation de $\text{O}_{\text{surface}}$
(8)	$\text{Ni}-\text{OH}$	$+ \text{Ni}-\text{H} \rightleftharpoons$	$\text{H}_2\text{O} + 2\text{Ni}^*$	$\Rightarrow$	hydrogénation de $\text{OH}_{\text{surface}}$ et désorption de $\text{H}_2\text{O}$

### 5.2.4.2 Comparaison des lois proposées et des résultats expérimentaux

L'influence des pressions partielles d' $\text{H}_2$  et de  $\text{CO}_2$  sur les vitesses apparentes de la réaction de méthanation pour le catalyseur étudié sont présentées en figure 5.9. On observe que, lorsque la pression partielle de  $\text{CO}_2$  est constante, la vitesse apparente de réaction augmente avec la pression partielle d' $\text{H}_2$ , tandis qu'à pression partielle d' $\text{H}_2$  constante,  $\text{CO}_2$  ne semble pas influencer (ou très peu) sur la cinétique de réaction.

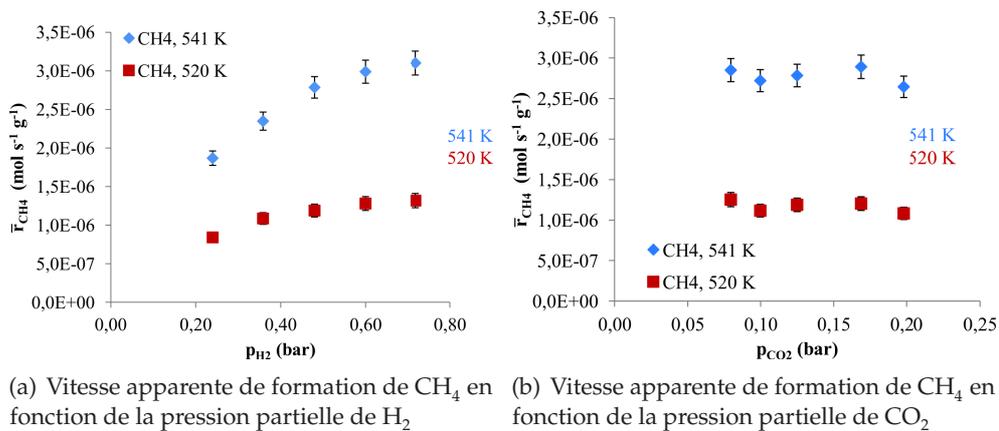


Figure 5.9 Vitesse de la réaction de méthanation en fonction des pressions partielles d' $\text{H}_2$  et de  $\text{CO}_2$

Pour la loi A, lorsque la pression partielle de  $\text{CO}_2$  est constante, la vitesse de réaction devrait diminuer pour une pression partielle d' $\text{H}_2$  croissante. Or, l'inverse est observé expérimentalement. Cette loi n'est donc pas cohérente avec les résultats expérimentaux et n'est pas retenue.

Pour les lois B et C, lorsque la pression partielle de  $\text{CO}_2$  est stable, la vitesse de réaction devrait partir de 0 pour une pression partielle d' $\text{H}_2$  nulle, augmenter avec celle-ci avant de retendre vers 0. De plus, les deux relations montrent une dépendance avec la pression partielle de  $\text{CO}_2$ , or, celle-ci ne semble pas influencer sur la vitesse de réaction d'après les points expérimentaux

obtenus. Ces deux lois ne sont donc pas retenues

Dans le cas de la loi D, la vitesse de réaction devrait augmenter lorsque la pression partielle d' $H_2$  augmente et la pression partielle de  $CO_2$  est stable. Ceci est cohérent avec les points expérimentaux. Lorsque la pression partielle d' $H_2$  est constante, la pente de la courbe est cependant quasi nulle lorsque la pression partielle de  $CO_2$  augmente, tandis qu'elle devrait augmenter d'après l'équation D. Cependant, une valeur de  $b_{CO_2}$  très élevée, qui correspond à une forte couverture du support par les carbonates (possible si le  $CO_2$  s'adsorbe très rapidement sur les sites), peut expliquer le fait que la pression partielle de  $CO_2$  n'influe pas sur la cinétique de la réaction. La loi D (équation (5.21)) peut donc être simplifiée selon l'équation (5.22), diminuant ainsi le nombre de paramètres cinétiques à déterminer.

$$\bar{r}_{CH_4} \approx \frac{k_{CH_4} \sqrt{b_{H_2} p_{H_2}}}{(1 + \sqrt{b_{H_2} p_{H_2}})} \quad (5.22)$$

## 5.2.5 Réaction inverse du gaz à l'eau

### 5.2.5.1 Mécanismes proposés dans la littérature

Deux voies majoritaires sont proposées dans la littérature parmi les mécanismes répertoriés pour la réaction inverse du gaz à l'eau<sup>13,28,29</sup>. Elles suggèrent la dissociation de  $CO_2$  en CO par l'intermédiaire de carbonyles ou de carbonates (figure 5.10).

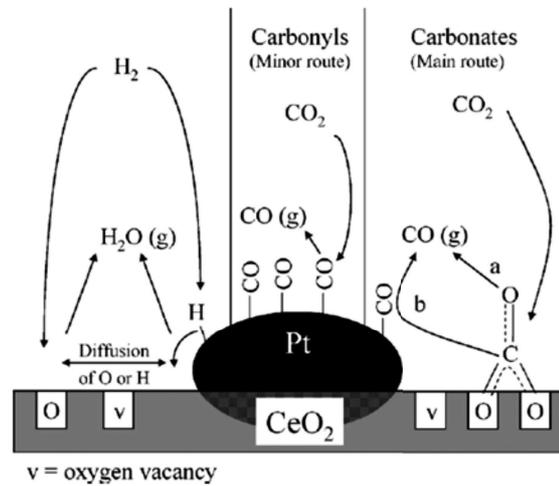
Pour la voie des carbonates, les étapes élémentaires menant à l'edv sont similaires à celles présentées pour le méthane lors de l'élaboration de la loi D avec une edv identique. La loi cinétique  $\alpha$  correspondante est donc identique (équation (5.23)).

$$\bar{r}_{CO} = \frac{k'_{CO} b_{ads,CO_2} p_{CO_2} \sqrt{b_{H_2} p_{H_2}}}{(1 + b_{ads,CO_2} p_{CO_2}) (1 + \sqrt{b_{H_2} p_{H_2}})} \quad (5.23)$$

Pour la voie des carbonyles, les étapes élémentaires considérées sont détaillées dans le tableau 5.7. Les trois dernières étapes (3 à 5) sont négligées en raison des hypothèses de départ supposant de faibles concentrations en CO et  $H_2O$  aux conversions étudiées. Si l'on travaillait à plus forte conversion et que la pression partielle en CO, par exemple, était plus importante, un terme supplémentaire du type  $b_{CO} p_{CO}$  serait ajouté au dénominateur. La loi  $\beta$ , selon l'équation cinétique (5.24), est donc proposée.

28. C. SCHILD, A. WOKAUN, R. A. KOEPEL, A. BAIKER. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6341–6346.

29. A. GOGUET, F. C. MEUNIER, D. TIBILETTI, J. P. BREEN, R. BURCH. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20240–20246.

Figure 5.10 Voie des carbonyles et des carbonates<sup>29</sup>Tableau 5.7 Détail des étapes élémentaires d'après le mécanisme proposé par Xu et Froment<sup>16</sup> pour la voie des carbonyles

- |     |   |   |
|-----|---|---|
| (1) | $\text{CO}_2 + \text{Ni}^* \rightleftharpoons \text{Ni-CO}_2$                     | $\Rightarrow$ adsorption de $\text{CO}_2$   |
| (2) | $\text{H}_2 + 2 \text{Ni}^* \rightleftharpoons 2 \text{Ni-H}$                     | $\Rightarrow$ adsorption dissociative de $\text{H}_2$   |
| (3) | $\text{Ni-CO}_2 + \text{Ni}^* \rightarrow \text{Ni-CO} + \text{Ni-O}$             | $\Rightarrow$ dissociation de $\text{CO}_2$ en CO et O (edv)                                      |
| (3) | $\text{Ni-CO} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{Ni}^*$                         | $\Rightarrow$ désorption de CO  |
| (4) | $\text{Ni-O} + \text{Ni-H} \rightleftharpoons \text{Ni-OH} + \text{Ni}^*$         | $\Rightarrow$ hydrogénation de $\text{O}_{\text{surface}}$  |
| (5) | $\text{Ni-OH} + \text{Ni-H} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + 2\text{Ni}^*$ | $\Rightarrow$ hydrogénation de $\text{OH}_{\text{surface}}$ et désorption de $\text{H}_2\text{O}$ |

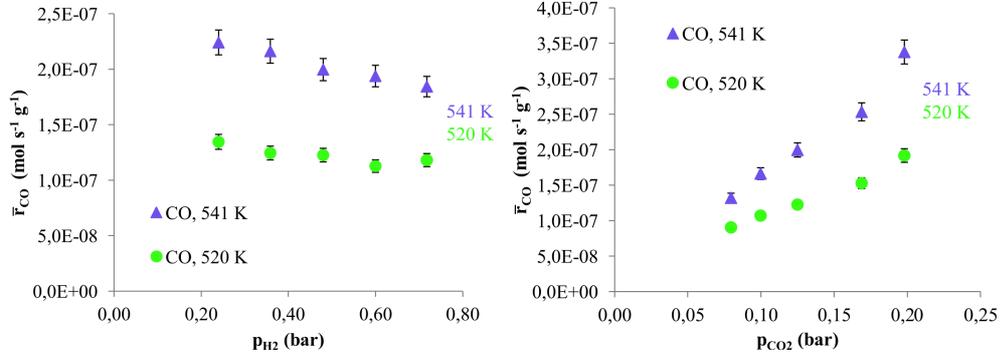
$$\bar{r}_{\text{CO}} = \frac{k'_{\text{dissoc,CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{(1 + \sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}})^2} \quad (5.24)$$

### 5.2.5.2 Comparaison des lois proposées et des résultats expérimentaux

L'influence des pressions partielles d' $\text{H}_2$  ou de  $\text{CO}_2$  sur les vitesses apparentes de la réaction inverse du gaz à l'eau pour le catalyseur étudié sont présentées en figure 5.11. On observe que lorsque la pression partielle de  $\text{CO}_2$  est constante, la vitesse apparente de réaction diminue avec la pression partielle d' $\text{H}_2$ , tandis qu'à pression partielle d' $\text{H}_2$  constante, la vitesse apparente de réaction augmente avec la pression partielle de  $\text{CO}_2$ .

D'après la loi  $\alpha$ , ayant des carbonates comme intermédiaires, la vitesse de réaction de CO devrait augmenter lorsque les pressions partielles des deux réactifs augmentent. Cette loi n'est donc pas retenue. Dans le cas de la loi  $\beta$ , ayant des carbonyles comme intermédiaires, la vitesse de réaction devrait théoriquement diminuer lorsque la pression partielle d' $\text{H}_2$  augmente

et augmenter lorsque la pression partielle de CO<sub>2</sub> augmente. Cette seconde loi qui est en accord avec les résultats expérimentaux obtenus est donc retenue.



(a) Vitesse apparente de formation de CO en fonction de la pression partielle d'H<sub>2</sub> (b) Vitesse apparente de formation de CO en fonction de la pression partielle de CO<sub>2</sub>

Figure 5.11 Vitesse de la réaction inverse gaz à l'eau en fonction des pressions partielles d'H<sub>2</sub> et de CO<sub>2</sub>

### 5.2.6 Détermination des paramètres cinétiques des lois retenues

Parmi les lois cinétiques retenues pour la réaction de méthanation et inverse du gaz à l'eau, trois constantes doivent être optimisées. Deux constantes cinétiques qui suivent des lois d'Arrhenius (équations (5.25) et (5.26)) : la constante de vitesse de la réaction de méthanation ( $k_{CH_4}$ ) et la constante de dissociation de CO<sub>2</sub> ( $k'_{dissoc,CO_2}$ ). Une constante d'adsorption (équation (5.27)) qui suit une évolution de constante d'équilibre thermodynamique : la constante d'adsorption dissociative de l'hydrogène ( $b_{H_2}$ ). Ce sont donc 6 paramètres cinétiques, dont 3 facteurs préexponentiels, 2 énergies d'activation et une constante d'adsorption, qui doivent être déterminés.

$$k_{CH_4} = A_{CH_4} e^{\frac{-E_{a,k_{CH_4}}}{RT}} \quad (5.25)$$

$$b_{H_2} = b_{0,H_2} e^{\frac{Q_{ads,H_2}}{RT}} \quad (5.26)$$

$$k_{dissoc,CO_2} = A_{CO} e^{\frac{-E_{adissoc,CO_2}}{RT}} \quad (5.27)$$

avec  $A_{CH_4}$  le facteur préexponentiel de  $k_{CH_4}$  (en mol s<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>),  $E_{a,k_{CH_4}}$  l'énergie d'activation de la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub> (J mol<sup>-1</sup>),  $b_{0,H_2}$  le facteur préexponentiel de  $b_{H_2}$  (bar<sup>-1</sup>),  $Q_{ads,H_2}$  la chaleur d'adsorption de H<sub>2</sub> (J mol<sup>-1</sup>),  $A_{CO}$  le facteur préexponentiel de  $k_{dissoc,CO_2}$  (mol s<sup>-1</sup> g<sup>-1</sup>),  $E_{adissoc,CO_2}$  l'énergie d'activation de dissociation de CO<sub>2</sub> (J mol<sup>-1</sup>), T la température (K) et R la constante universelle des gaz parfaits (J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>).

## 5.2. Modèles cinétiques proposés

L'outil « Solveur » d'Excel, associé à la méthode des moindres carrés, a été utilisé afin d'ajuster les données expérimentales aux modèles théoriques et ainsi de déterminer les valeurs des 6 paramètres cinétiques inconnus. Cet outil permet de déterminer les valeurs de ces paramètres afin que les écarts entre les valeurs calculées et expérimentales de  $r_{CH_4}$  et  $r_{CO}$  soient les plus faibles possibles. L'utilisation de ce « Solveur » nécessite néanmoins de connaître l'ordre de grandeur des paramètres à déterminer.

Les constantes de dissociation sont estimées graphiquement pour les deux lois retenues et comparées à la littérature lorsque cette dernière le permet, afin de confirmer la cohérence des lois proposées avec les résultats expérimentaux.

La loi D est donc linéarisée selon l'équation (5.28). Le graphe correspondant et représentant  $\frac{1}{\bar{r}_{CH_4}}$  en fonction de  $\frac{1}{\sqrt{p_{H_2}}}$  est présenté en figure 5.12 (a).

La loi  $\beta$  est également linéarisée selon l'équation (5.29) et (5.30). Les graphes correspondants et représentant  $\frac{1}{\sqrt{\bar{r}_{CO}}}$  en fonction de  $\sqrt{p_{H_2}}$  à  $p_{CO_2}$  constant et  $\bar{r}_{CO}$  en fonction de  $p_{CO_2}$  à  $p_{H_2}$  constant sont présentés en figures 5.12 (b) et (c).

$$\frac{1}{\bar{r}_{CH_4}} = \frac{1}{k_{CH_4}} \times \left( 1 + \frac{1}{\sqrt{b_{H_2} p_{H_2}}} \right) \quad (5.28)$$

$$\frac{1}{\sqrt{\bar{r}_{CO}}} = \frac{1 + \sqrt{b_{H_2} p_{H_2}}}{\sqrt{k'_{dissos,CO_2} p_{CO_2}}} \quad (5.29)$$

$$\bar{r}_{CO} = \frac{k'_{dissos,CO_2} p_{CO_2}}{\left( 1 + \sqrt{b_{H_2} p_{H_2}} \right)^2} \quad (5.30)$$

D'après les courbes de tendance présentées en figure 5.12 (a) et 5.12 (b),  $b_{H_2}$  est compris, aux températures étudiées, entre  $1,2 \cdot 10^{-1}$  et  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{bar}^{-1}$ . Ces valeurs sont cohérentes avec la littérature<sup>30</sup>.

Les courbes de tendance de la figure 5.12 (c), quant à elles, permettent d'estimer les constantes de dissociation  $k'_{dissos,CO_2}$  :  $2,4 \cdot 10^{-6}$  et  $1,4 \cdot 10^{-6} \text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$  respectivement à 541 et 520 K.

Un ordre de grandeur pour l'énergie d'activation de dissociation de  $CO_2$  de  $58,4 \text{kJ mol}^{-1}$  a été estimé à partir de ces graphes selon les équations (5.31) et (5.32)). Cette valeur est du même ordre de grandeur que les valeurs données dans la littérature, notamment par Dietz *et al*<sup>31</sup> par DFT ( $51,2 \text{kJ mol}^{-1}$ ) et Peebles *et al*<sup>14</sup> ( $82,4 \text{kJ mol}^{-1}$ ).

$$k'_{dissos,CO_2} = A e^{\frac{-E_{a,dissoc,CO_2}}{RT}} \quad (5.31)$$

30. J. HORIUTI, T. TOYA. *J. Res. Inst. Catal. Hokkaido Univ.* **1965**, 12, 76–97.

31. L. DIETZ, « First-principles assessment of CO2 activation over metal catalysts », thèse de doct., Facoltà di Ingegneria Industriale e dell'Informazione, **2013**, p. 244.

## 5. ETUDE CINÉTIQUE

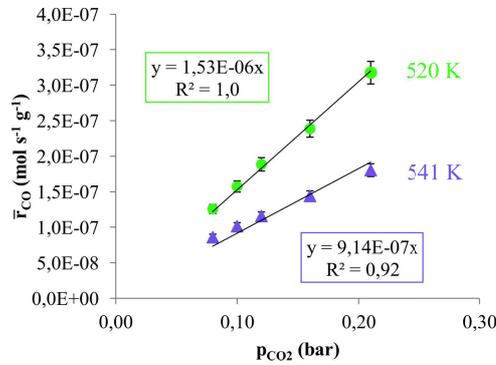
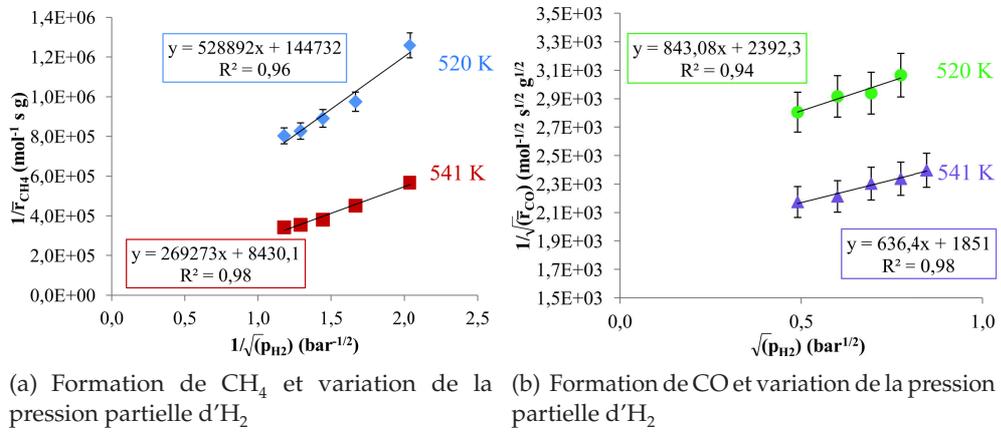


Figure 5.12 Estimation des ordres de grandeur des constantes cinétiques

$$E_{a_{\text{dissoc},\text{CO}_2}} = \frac{\ln\left(\frac{k'_{\text{dissoc},\text{CO}_2,541\text{K}}}{k'_{\text{dissoc},\text{CO}_2,520\text{K}}}\right) R}{\frac{1}{520} - \frac{1}{541}} \quad (5.32)$$

D'après la loi proposée pour la méthanation de CO<sub>2</sub> et la relation  $k_{\text{app}} = k_{\text{CH}_4} \sqrt{b_{\text{H}_2}}$  on obtient la relation (5.33) qui permet d'estimer un ordre de grandeur pour  $E_{a_{k_{\text{CH}_4}}}$ , sachant que l'énergie apparente d'activation de la réaction de méthanation  $E_{a_{\text{CH}_4}}$  est de l'ordre de 100,1 kJ mol<sup>-1</sup> (estimé précédemment par le graphe d'Arrhenius en figure 5.4).

La chaleur d'adsorption de H<sub>2</sub> sur le nickel  $Q_{\text{ads},\text{H}_2}$ , quant à elle, est de l'ordre de 67 à 114 kJ mol<sup>-1</sup> d'après la littérature<sup>32</sup>.

32. R. I. MASEL, *Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996, p. 818.

## 5.2. Modèles cinétiques proposés

$$E_{aCH_4} = E_{a_{kCH_4}} - \frac{Q_{ads,H_2}}{2} \quad (5.33)$$

Les valeurs obtenues pour les 6 paramètres à l'aide du Solveur sont présentées dans le tableau 5.8.

Tableau 5.8 Paramètres cinétiques calculés avec le Solveur

$k_{CH_4}$ (mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )		$b_{H_2}$ (bar <sup>-1</sup> )		$k_{dissoc,CO_2}$ (mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	
$E_{a_{kCH_4}}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A_{CH_4}$ (mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )	$Q_{ads,H_2}$ (kJ s <sup>-1</sup> )	$b_{0,H_2}$ (bar <sup>-1</sup> )	$E_{adissoc,CO_2}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	$A_{CO}$ (mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> )
131	$5,1 \cdot 10^7$	72	$1,7 \cdot 10^{-8}$	51	$1,7 \cdot 10^{-1}$

Une représentation comparant les valeurs expérimentales au modèle est proposée en figure 5.13. Les points expérimentaux en conditions stœchiométriques montrent une bonne corrélation avec le modèle pour la réaction de méthanation dans la gamme de température présentée.

Dans le cas de la réaction inverse du gaz à l'eau, on observe une déviation avec le modèle à partir de 575-580 K, lorsque la conversion de CO<sub>2</sub> est de l'ordre de 30 %, ce qui est cohérent, puisque les hypothèses servant à établir le modèle ne sont plus vérifiées à partir de ces points.

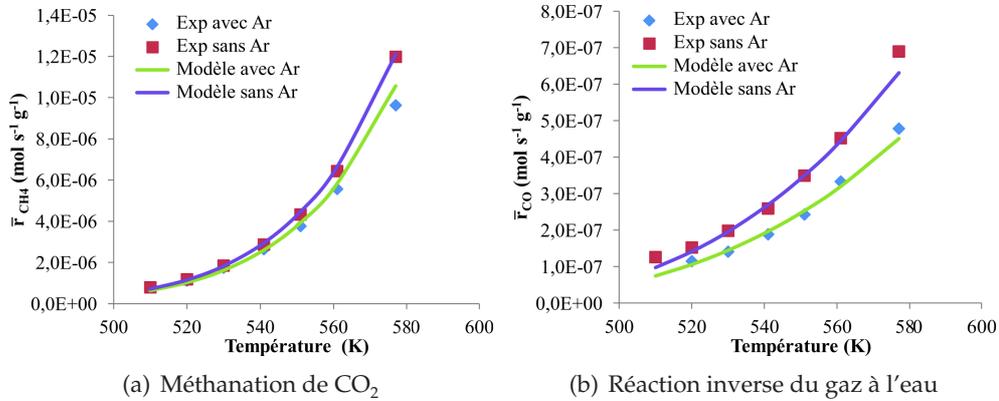


Figure 5.13 Comparaison du modèle aux valeurs expérimentales : conditions stœchiométriques

Des courbes de parité sont également présentées en figure 5.14 afin d'évaluer le degré de correspondance entre tous les points expérimentaux et les prédictions des modèles proposés pour la méthanation de CO<sub>2</sub> et la réaction inverse du gaz à l'eau. Pour les deux réactions, on observe une déviation pour certains points de l'ordre de 20 % entre les points expérimentaux et le modèle.

Des points expérimentaux complémentaires avec une faible quantité de produits dans le flux réactionnel, (CO, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>), ont été envisagés pour

observer leur influence sur la cinétique et tenter ainsi d'affiner les modèles. Des essais ont été réalisés avec de faibles teneurs en CO dans le flux de gaz réactionnel. La teneur en CO doit être supérieure à la quantité de CO produit afin que, pour ces points, le CO formé lors de l'hydrogénation de  $\text{CO}_2$  puisse être négligée vis-à-vis du CO présent dans le flux réactionnel. Cependant, dans la gamme de températures étudiées (240-300 °C), lors de l'introduction, même en faibles quantités, de CO (2-10 %) le catalyseur se désactive en quelques heures, voire quelques minutes pour les teneurs les plus élevées. Cette désactivation est probablement due à la formation de coke, puisqu'une hydrogénation du catalyseur, produisant du méthane, suffit pour le régénérer. L'utilisation de CO nécessiterait de travailler à plus haute température, afin d'éviter la formation de coke. Ces points ne pourraient donc pas être comparés à la cinétique réalisée ici, car il ne seraient pas dans la même gamme de température.

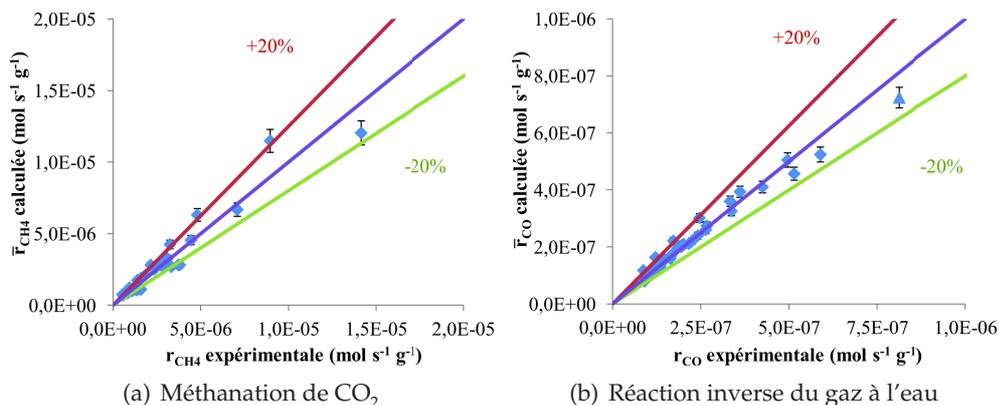


Figure 5.14 Courbes de parité

### 5.3 Conclusion

Dans un premier temps, divers paramètres expérimentaux ont été ajustés et optimisés pour l'étude cinétique. Les dimensions du réacteur ont été ajustées afin d'être dans des conditions d'écoulement de type piston. L'absence de limitations de transfert interne et externe de matière et de chaleur a été vérifiée afin de s'assurer que l'étude cinétique est bien réalisée en régime chimique et non de diffusion.

Dans un second temps, un modèle cinétique avec une loi simple de type loi de puissance a été étudié. La loi proposée n'a pas été retenue car le facteur préexponentiel, qui devrait théoriquement être constant (pour une plage de température donnée) vis-à-vis de la température, présentait une dépendance

avec cette dernière. Une loi simple ne peut donc pas être proposée pour notre catalyseur.

Pour finir, des modèles plus complexes suivant des lois de type Langmuir-Hinshelwood ont été proposés à partir des différents mécanismes réactionnels proposés dans la littérature pour les réactions de méthanation de  $\text{CO}_2$  et inverse du gaz à l'eau. Pour la réaction de méthanation, parmi les différentes équations proposées, la loi D, basée sur les travaux d'Aldana *et al* qui suggèrent que l'hydrogène est dissocié sur le nickel et le  $\text{CO}_2$  est adsorbé sur des sites de faible basicité du support puis est transformé en espèces carbonates ou hydrogénocarbonates, était cohérente avec les résultats expérimentaux et a donc été retenue. Dans le cas de la réaction inverse du gaz à l'eau, c'est la loi  $\beta$ , basée sur une dissociation de  $\text{CO}_2$  en CO par l'intermédiaire de carbonyles, qui a été retenue car elle était cohérente avec les points expérimentaux.

$$\begin{array}{cc}
 \text{Loi D} & \text{Loi } \beta \\
 r_{\text{CH}_4} \approx \frac{k_{\text{CH}_4} \sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}}{(1 + \sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}})} & r_{\text{CO}} = \frac{k'_{\text{dissoc,CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{(1 + \sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}})^2}
 \end{array}$$

Au sein de ces deux équations cinétiques, 6 paramètres expérimentaux ont été déterminés en associant l'utilisation d'un Solveur et la méthode des moindres carrés, après avoir estimé graphiquement les ordres de grandeur des différents paramètres (indispensables pour une résolution fiable des équations). Les courbes de parité obtenues montrent des écarts allant jusqu'à 20 % pour certains points expérimentaux. Afin d'affiner le modèle, des points expérimentaux supplémentaires ont été envisagés avec une faible quantité de produits dans le flux réactionnel, ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ). Une désactivation rapide du catalyseur même en présence d'une faible quantité de CO à la température de travail a été observée. Une cinétique à plus haute température doit être envisagée si l'on veut évaluer l'influence de la présence de CO, ainsi que les autres produits, pour affiner le modèle.



## Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse était de développer et d'optimiser un réacteur structuré à base de mousses cellulaires en vue d'intensifier la réaction fortement exothermique d'hydrogénation catalytique de  $\text{CO}_2$  en méthane. Pour cela, deux études principales ont été menées sur le milli-réacteur développé : une étude hydrodynamique et une étude thermique. La seconde a été réalisée par thermographie infrarouge par le biais d'un hublot en ZnSe intégré à la face supérieure du milli-réacteur. L'utilisation de cette fenêtre a pour conséquence de limiter la température de travail à 220-250 °C. Afin d'atteindre les objectifs fixés, les travaux ont été scindés en trois axes principaux.

Le premier axe était centré autour de la catalyse. La limite de température imposée a nécessité le développement de catalyseurs suffisamment actifs dans les conditions opératoires du milli-réacteur avec hublot.

Des tests catalytiques en lit fixe ont été réalisés sur des catalyseurs sous forme de poudres en vue de sélectionner une phase active optimale. Dans cette étude catalytique, le rôle majeur de la présence de cérine-zircone (CZ) sur la conversion et la sélectivité a été mis en évidence.

Parmi les phases actives étudiées (Ni, Ru, Ni dopé au Ru), le ruthénium a présenté les meilleurs résultats lors des tests catalytiques. Il n'a cependant pas été retenu en raison de la possible formation de carbonyles, conduisant à la perte d'une partie de la phase active très coûteuse par sublimation. Une phase active composée de nickel permet, en présence de cérine-zircone, d'atteindre des conversions suffisantes et d'excellentes valeurs de sélectivité en méthane ( $\approx 97-99\%$ ). Le nickel ne se réduisant que vers 400 °C, celui-ci a néanmoins été dopé au ruthénium ( $\approx 1\%$ ) afin de faciliter la réduction de la phase active à plus basse température.

Les tests en lit fixe sur des poudres de CZ et de SiC broyé, imprégnés avec la phase active Ni+Ru, ont montré que la présence de CZ était indispensable afin d'obtenir une bonne activité catalytique et une excellente sélectivité en méthane.

Des tests en lit fixe ont également été réalisés sur des échantillons de mousses cylindriques sans washcoat, puis recouverts par divers washcoats (cérine-zircone, nanofibres de carbone, nanofibres de carbone recouvertes de cérine-zircone).

Une procédure expérimentale pour la croissance de nanofibres de carbone par CVD, en vue d'augmenter la surface d'ancrage du catalyseur, a été mise au point pour les mousses utilisées lors de cette étude et a permis d'augmenter leurs surfaces spécifiques de l'ordre de 50 %.

Des méthodes d'enduction des mousses « nues » et recouvertes de nanofibres, en plongeant les échantillons dans une solution de précurseur de propionates CZ, ont également été mises au point. Une augmentation de la qualité de l'ancrage a été observée lorsque la concentration de la solution de précurseur diminuait. Ainsi, une solution diluée ( $\approx 0,47$  M) a permis un très bon ancrage avec des pertes négligeables lors du test d'ancrage aux ultrasons. L'enduction de nanofibres supportées sur les mousses a nécessité une solution de très faible concentration afin de conserver la morphologie de type fibres ( $\approx 0,094$  M). Une nouvelle procédure de calcination en deux étapes a été mise au point pour les échantillons recouverts de nanofibres.

Lors des tests catalytiques, la présence de nanofibres ou de cérine-zircone – même avec une teneur de 1 % de CZ – permettait d'obtenir une meilleure productivité en méthane qu'une mousse de SiC « nue ». Bien que la présence de nanofibres de carbone ait permis d'accroître la sélectivité en méthane, c'est en présence de cérine-zircone qu'une sélectivité optimale en méthane a été obtenue.

L'association de la cérine-zircone et des nanofibres de carbone (1CZ/NFC<sub>f</sub>), avec une teneur maximale de 1 % massique afin de conserver la structure de type nanofibres, a permis d'obtenir une activité catalytique semblable au catalyseur 27CZ<sub>f</sub>, qui a montré la meilleure activité catalytique au cours des autres tests réalisés. Ces deux catalyseurs ont donc été choisis pour les tests en milli-réacteur et l'étude thermique.

Le second axe était centré sur le milli-réacteur, c'est-à-dire sa caractérisation et les tests catalytiques qui y ont été effectués en vue de son optimisation.

Une étude hydrodynamique du réacteur a dans un premier temps été réalisée. L'absence de courts-circuits ou de volumes morts a clairement été démontrée. Lorsque ces résultats ont été comparés à une mousse recouverte de nanofibres, aucune modification significative du point de vue de l'hydrodynamique n'a été observée. Jusqu'à des teneurs de l'ordre de  $74 \text{ mg cm}^{-3}$  de nanofibres de carbone, celles-ci se comportent comme un

---

simple washcoat et permettent donc d'augmenter la surface spécifique sans modification majeure de l'hydrodynamique du réacteur.

Des tests catalytiques, sans hublot, ont été réalisés dans le milli-réacteur afin de vérifier et d'optimiser les conditions de test.

Une réduction « classique », à 400 °C, n'étant pas envisageable en présence du hublot, une procédure de pré-activation du catalyseur en deux étapes a été mise au point : une première étape *ex situ* dans un four tubulaire suivie par une seconde étape *in situ*, afin de réduire la couche d'oxyde formée à la surface des particules de phase active lorsque le catalyseur est mis dans le milli-réacteur structuré.

Les teneurs en cérine-zircone et en phase active ont été optimisées afin de générer assez de chaleur au cours de la réaction pour être détectée lors de l'étude thermique, c'est-à-dire une conversion de l'ordre de 10 % à 2 L h<sup>-1</sup>. Une teneur minimale de 19 mg cm<sup>-3</sup> (≈15-16 % massique) en nickel a été fixée pour les catalyseurs avec et sans nanofibres de carbone. Une teneur minimale en cérine-zircone de 46 mg cm<sup>-3</sup> (≈16-17 % massique) a été déterminée.

L'étude thermique, suivie par thermographie IR, a permis d'observer la présence de points chauds sur les deux échantillons étudiés, plus intenses pour l'échantillon sans nanofibres de carbone. Les résultats obtenus ont montré que la présence de nanofibres de carbone permettait d'améliorer l'évacuation de la chaleur. Enfin, une étude à plus haute température (sans hublot) des deux supports semble confirmer que la présence de nanofibres de carbone permet une meilleure « gestion » de la chaleur par le support, notamment en diminuant les effets de frittage contribuant à une meilleure sélectivité à haute température.

Une étude complémentaire a été réalisée sur deux autres types de mousses cellulaires : l'alumine, une mousse céramique moins conductrice que le SiC et l'aluminium, une mousse métallique ayant une conductivité thermique supérieure à celle du SiC.

Les procédures de dépôt de cérine-zircone ont dans un premier temps été mises au point pour ces deux types de mousses, en adaptant celle développée pour le SiC. Une qualité d'ancrage équivalente au SiC a été observée pour les mousses d'alumine, sans traitement préalable (chimique ou thermique). Les mousses d'aluminium ont, quant à elles, nécessité l'optimisation d'un traitement à l'acide, avec un optimum obtenu pour un bain de 5 min dans une solution aqueuse d'acide nitrique (65%). Cependant, le nombre d'étapes d'enduction a dû être doublé pour atteindre les mêmes teneurs en cérine-zircone sur de l'aluminium que sur du SiC ou de l'alumine.

Des tests catalytiques, sans puis avec hublot, ont été réalisés sur les trois types de mousses. D'importantes différences de conversions, fortement corrélées avec les différences de propriétés texturales des supports, ont été observées.

La normalisation des différences de température ( $\Delta T_{total}$ ) par le flux de chaleur (Q) généré par la réaction catalytique a néanmoins permis de montrer une différence entre l'alumine et les deux autres supports de catalyseur qui présentent tous deux de meilleurs résultats. La valeur de  $\Delta T_{total}/Q$  observée pour l'aluminium étant supérieure à celle du SiC, laisse supposer une meilleure évacuation de la chaleur pour l'échantillon à base de SiC, alors que la conductivité thermique théorique est inférieure à celle de l'aluminium. Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer ces observations : soit le cumul des erreurs sur le calcul de  $\Delta T/Q$  pour l'aluminium est trop grand en raison de la faible activité catalytique mesurée, soit la présence d'une couche plus importante de cérine-zircone diminue fortement la conductivité thermique de l'échantillon à base d'aluminium. Une étude complémentaire, avec des échantillons ayant des surfaces spécifiques proches afin d'obtenir des particules de phase active de taille similaire et donc un nombre de site actif équivalent pour tous les échantillons, est essentielle pour conclure.

Finalement, des tests catalytiques à plus grande échelle (75 cm<sup>3</sup> au lieu de 2,2 cm<sup>3</sup>) ont été réalisés en collaboration avec le CEA-Liten. Des mousses en aluminium ont été utilisées en raison de leur excellente conductivité thermique et de leur résistance mécanique plus adaptée à ces tests en comparaison aux mousses de SiC. Différents paramètres expérimentaux, tels que la pression, le débit ou la température, ont été variés afin d'atteindre des conversions et flux de chaleur significatifs. Une différence de température maximale de 24 °C a été observée pour une conversion de CO<sub>2</sub> de 72 % (5 bar, 318 °C, 4000 h<sup>-1</sup>), ce qui est négligeable en comparaison aux élévations de température dans des lits fixe en poudre pouvant atteindre jusqu'à 200-300 °C.

Le dernier chapitre a été consacré à la cinétique de la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub>.

Un modèle simple n'a pas pu être proposé, car le facteur préexponentiel présente une forte dépendance avec la température.

Parmi les modèles de type Langmuir-Hinshelwood proposés d'après la littérature, deux lois étaient cohérentes avec les points expérimentaux obtenus. La première était la loi D, élaborée d'après le mécanisme réactionnel proposé par d'Aldana *et al*, dans le cas de la réaction de méthanation de CO<sub>2</sub>. La seconde était la loi  $\beta$ , élaborée d'après un mécanisme réactionnel suggérant un intermédiaire carbonyle lors de la dissociation de CO<sub>2</sub> en CO, pour la réaction inverse du gaz à l'eau.

$$\begin{array}{cc}
 \text{Loi D} & \text{Loi } \beta \\
 r_{\text{CH}_4} \approx \frac{k_{\text{CH}_4} \sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}}}{(1 + \sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}})} & r_{\text{CO}} = \frac{k'_{\text{dissoc,CO}_2} p_{\text{CO}_2}}{(1 + \sqrt{b_{\text{H}_2} p_{\text{H}_2}})^2}
 \end{array}$$

La résolution de ces deux équations, et donc des 6 paramètres qui les composent, a été réalisée en associant l'utilisation d'un Solveur, la méthode

---

des moindres carrés et une estimation graphique des ordres de grandeur des différents paramètres (indispensables pour une résolution fiable des équations). Des écarts allant jusqu'à 20 % pour certains points expérimentaux ont été observés en traçant des courbes de parité.

### **Perspectives de travail**

Diverses perspectives peuvent être proposées suite à ces travaux de thèse.

Concernant la préparation de catalyseurs enduits sur des supports de type mousse cellulaire, l'optimisation du dépôt de catalyseur a principalement porté sur le dépôt du support catalytique, la cérine-zircone, ou la croissance nanofibres supportées sur le matériau. Le procédé de dépôt de la phase active, quant à lui, peut néanmoins encore être optimisé en déterminant par exemple le solvant et la concentration de précurseurs optimaux pour avoir la meilleure dispersion.

Dans le cas de l'étude thermique, nous avons fait le choix de développer le montage et de mener l'étude directement sur la réaction de méthanation, malgré les difficultés techniques que cela a engendré. Il serait intéressant d'optimiser le montage, ainsi que la méthode d'exploitation des résultats proposée dans la thèse ( $\Delta T/Q$ ), à l'aide d'une réaction « modèle », telle qu'une réaction de combustion catalysée (par exemple de l'éthylène avec  $\Delta_r H^0 = -402 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) fortement exothermique, permettant une conversion et une quantité de chaleur générée plus importante aux températures limites du montage.

Une comparaison de mousses de conductivité différente avec des propriétés texturales plus proches (Surface spécifique, taille de ponts, taille de cellules, etc...) peut être envisagée afin que celles-ci n'induisent pas de différences d'activité catalytique. Cette étude permettrait de valider les observations faites dans le chapitre 4 et ainsi observer clairement et peut-être quantifier, par thermographie IR, l'influence de la conductivité du support de départ sur l'évacuation de la chaleur.

Les résultats obtenus lors de l'étude thermique pourront servir à réaliser un modèle thermique du réacteur. Lors de ces travaux, une influence de la teneur en hydrogène sur la mesure de température, due à sa conductivité thermique plus importante a été observée. Certains réactifs, tels que le méthane, dont la conductivité thermique est également plus élevée que les autres composés du flux de réactifs et de produits, sont également susceptible d'interférer sur les mesures de température avec la caméra IR. L'élaboration du modèle thermique du réacteur à partir de données brutes obtenues de la caméra nécessiteront donc de quantifier l'influence de la composition du flux de gaz.

Les tests catalytiques à plus grande échelle réalisés au CEA-Liten ont été réalisés une mousse d'aluminium enduite avec le catalyseur Ni/CZ. Les résultats obtenus n'ont pas pu être comparés à un test de référence par

exemple. Afin de mener une étude à grande échelle plus approfondie, des tests catalytiques supplémentaires seraient nécessaires, en utilisant d'une part les mêmes mousses, mais enduites avec un catalyseur commercial servant de référence, puis d'autres matériaux de mousses de conductivité thermique plus faible. Une comparaison des résultats obtenus avec les mousses métalliques et les mousses recouvertes de nanofibres, qui ont montré les meilleurs résultats lors de l'étude thermique, pour observer leur effet au niveau macroscopique sur l'évacuation de la chaleur générée au cours de la réaction et sur la stabilité du catalyseur serait intéressante.

Pour finir, les lois cinétiques proposées dans le chapitre 5 montrent des écarts allant jusqu'à 20 % entre les vitesses de réaction calculées et les points expérimentaux correspondant. Une étude plus approfondie, incluant des points expérimentaux complémentaires avec une faible quantité de produits dans le flux réactionnel ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$ ) devra être menée pour affiner le modèle. De nouvelles conditions réactionnelles (température, VVH) devront être définies afin de rester à la fois en régime cinétique et d'avoir des conditions qui permettent d'avoir un catalyseur qui ne se désactive pas ou de façon négligeable.

# Protocoles expérimentaux : dépôt de washcoat et de la phase active sur les mousses cellulaires de SiC

Les protocoles mis au point pour la préparation des divers échantillons de SiC présentés dans le chapitre 2 (Catalyseurs) sont détaillées dans cette annexe.

## A.1 Traitement thermique des mousses de SiC- $\beta$

Tous les échantillons de mousses ont subi un traitement thermique avant le dépôt du catalyseur : une calcination à 900 °C pendant 2h (rampe 3,5 °C min<sup>-1</sup>). Cette étape permet de générer un washcoat naturel en transformant les couches superficielles d'oxyde et d'oxycarbure du support en silice et ainsi obtenir une couche de passivation plus importante<sup>1</sup>.

## A.2 Croissance des nanofibres de carbone (NFC)

La méthode de synthèse utilisée pour la croissance de NFC ancrées sur des mousses de SiC- $\beta$  est schématisée en figure A.1. La mousse traitée thermiquement est imprégnée avec une solution éthanolique de nitrate de nickel, séchée puis calcinée à 350 °C pendant 2 h sous air pour décomposer

1. S. IVANOVA, E. VANHAECKE, S. LIBS, B. LOUIS, C. PHAM-HUU, M. LEDOUX, « Deshydratation du methanol en dimethyl ether employant des catalyseurs a base d'une zeolithe supportee sur du carbure de silicium », PCT/FR2007/002017, 2008.

## A. PROTOCOLES EXPÉRIMENTAUX : DÉPÔT DE WASHCOAT ET DE LA PHASE ACTIVE SUR LES MOUSSES CELLULAIRES DE SiC

les nitrates et générer la phase NiO. La masse de nickel déposée est adaptée en fonction de la quantité de NFC désirée. Les NFC sont ensuite synthétisées dans un four tubulaire permettant de contrôler l'atmosphère. L'échantillon est dans un premier temps réduit sous un flux d'hydrogène ( $100 \text{ ml min}^{-1}$ ) afin de générer la phase active  $\text{Ni}^0$ , puis la synthèse des NFC est réalisée par sous un flux  $\text{H}_2 : \text{C}_2\text{H}_6$  (1 : 2) pendant 2 h, le retour à l'ambiante est fait sous un flux d'argon.

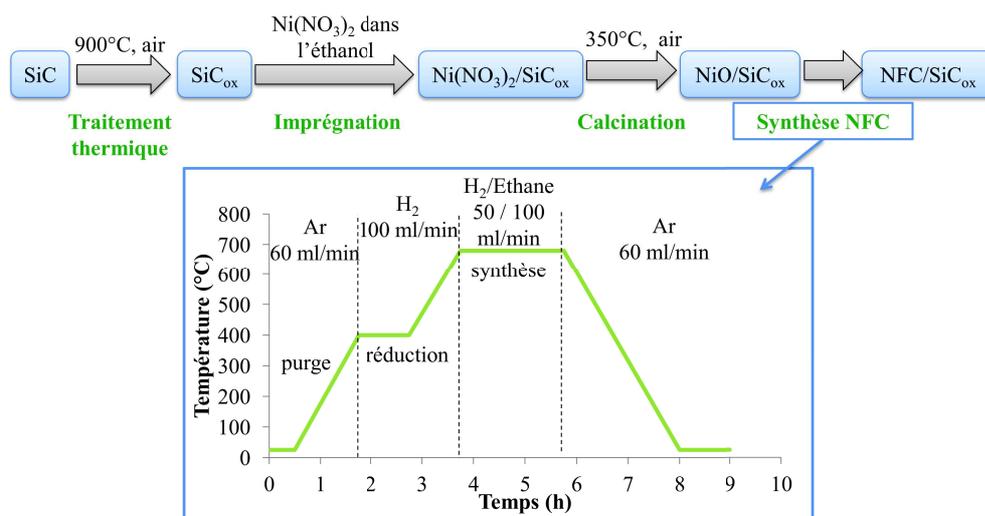


Figure A.1 Procédure de synthèse des nanofibres de carbone

### A.3 Enduction de cérine-zircone

#### A.3.1 Dépôt sur des mousses de SiC- $\beta$ ou des nanofibres de carbone ancrées sur des mousses de SiC- $\beta$

La procédure d'enduction de cérine-zircone sur les mousses avec ou sans NFC est schématisée en figure A.2. La synthèse du support  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_8$  (CZ) a été réalisée en utilisant la méthode dite « pseudo sol-gel », également connue comme celle des « propionates » ou des « résines » (figure 2.3)<sup>2-7</sup>. Les sels métallo-organiques sont dissous séparément dans l'acide propionique à chaud, afin d'obtenir une concentration de  $0,12 \text{ mol L}^{-1}$  et générer ainsi les

2. C. PETIT, A. KADDOURI, S. LIBS, A. KIENNEMANN, J. REHSPRINGER, P. POIX. *J. Catal.* **1993**, *140*, 328–334.

3. A. ROGER, C. PETIT, A. KIENNEMANN. *J. Catal.* **1997**, *167*, 447–459.

4. G. SINQUIN, C. PETIT, J. HINDERMAN, A. KIENNEMANN. *Catal. Today* **2001**, *70*, 183–196.

5. J. C. VARGAS, S. LIBS, A. C. ROGER, A. KIENNEMANN. *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 417–425.

6. F. ROMERO-SARRIA, J. C. VARGAS, A. C. ROGER, A. KIENNEMANN. *Catal. Today* **2008**, *133-135*, 149–153.

7. B. KOUBAISSY, A. PIETRASZEK, A. ROGER, A. KIENNEMANN. *Catal. Today* **2010**, *157*, 436–439.

### A.3. Enduction de cérine-zircone

propionates métalliques désirés. Les précurseurs utilisés ici sont l'acétate de cérium (III) et l'acétylacétonate de zirconium (IV). Les deux solutions sont ensuite mélangées et chauffées 2 h sous reflux (141 °C :  $T_{eb}$  acide propionique à pression atmosphérique) dans un ballon équipé d'un réfrigérant à boules, générant ainsi des propionates mixtes. Une distillation sous vide progressif permet d'évaporer le solvant et d'obtenir par oligomérisation une résine mixte.

L'enduction de cérine-zircone est réalisée en plongeant la mousse dans une solution de précurseurs CZ obtenue par dissolution de la résine mixte dans de l'acide propionique. Une concentration de 0,47 M est utilisée pour les mousses de SiC- $\beta$  nues et de 0,094 M pour les mousses de SiC- $\beta$  recouvertes de NFC.

La mousse avec ou sans NFC est plongée pendant 10 minutes dans la solution de précurseurs CZ, puis un balayage à l'azote (2 bars) est réalisé afin d'enlever l'excédent de solution dans les cellules. Elle est ensuite séchée pendant une nuit à l'étuve (100 °C).

La mousse sans NFC est calcinée pendant 6 h à 500 °C. Tandis que celle ayant des NFC est calcinée à 2 h à 200 °C, puis traitée thermique à 500 °C pendant 6 h sous gaz inerte.

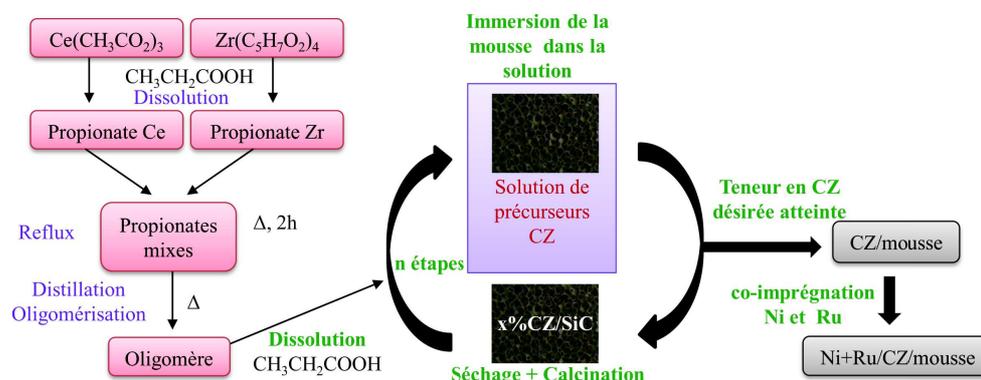


Figure A.2 Procédure d'enduction de la cérine-zircone

#### A.3.2 Nanotubes de cérine-zircone

Pour la synthèse de nanotubes de cérine-zircone ancrés sur une mousse de SiC, les premières étapes de préparation sont identiques à celles utilisées pour l'enduction de nanofibres de carbone ancrées sur une mousse de SiC. Une dégradation oxydative des nanofibres est réalisée par un traitement thermique à 500 °C pendant 2 h sous air afin de générer des nanotubes.

## A.4 Imprégnation de la phase active

La mousse, avec ou sans washcoat, est plongée pendant 10 minutes dans une solution éthanolique de nitrate de nickel et de ruthénium acétylacétate. Un balayage à l'azote (2 bars) est réalisé pour enlever l'excédent de solution dans les cellules. Elle est ensuite séchée à l'étuve pendant 12 h.

Les mousses sans nanofibres de carbone, avec ou sans cérine-zircone, sont calcinées à 500 °C pendant 6 h. Les mousses avec nanofibres de carbone, également avec ou sans cérine-zircone, sont calcinées pendant 2 h à 200 °C, puis traitées thermique à 500 °C pendant 6 h sous gaz inerte.

## Tests catalytiques réalisés à grande échelle au CEA-Liten

Lors des tests catalytiques, à plus grande échelle, réalisés au CEA-Liten la même charge de catalyseur a été utilisée pour les différents paramètres étudiés. Afin de permettre une comparaison directe de ces paramètres sur l'activité catalytique, les conversions de CO<sub>2</sub> ont été « normalisées », c'est-à-dire recalculées afin de s'affranchir de la désactivation au cours du temps. Un comparatif des valeurs de conversion avant (figure B.1) et après normalisation (figure B.2) est présentée dans cette annexe afin d'illustrer l'intérêt de cette normalisation pour les points expérimentaux que nous avons obtenus.

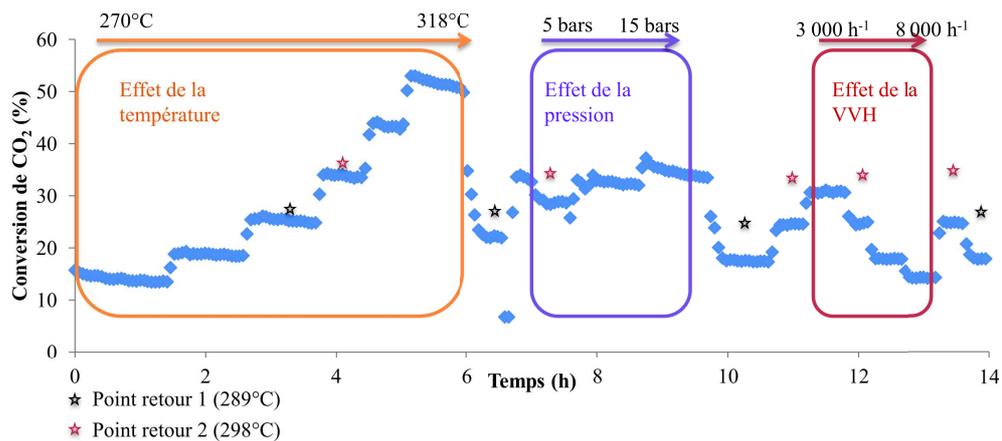


Figure B.1 Conversion de CO<sub>2</sub> (non normé) : vue d'ensemble en fonction des différents paramètres étudiés

## B. TESTS CATALYTIQUES RÉALISÉS À GRANDE ÉCHELLE AU CEA-LITEN

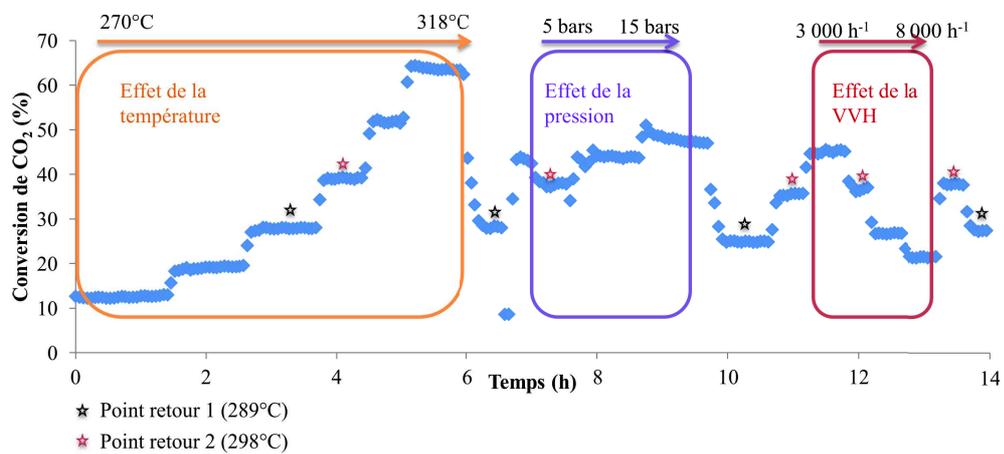


Figure B.2 Conversion de CO<sub>2</sub> normalisée à 10h de fonctionnement : vue d'ensemble en fonction des différents paramètres étudiés avant et après normalisation



# Développement et optimisation de réacteurs structurés à base de mousses cellulaires pour l'intensification de la valorisation de CO<sub>2</sub> en méthane

## Résumé

En réponse aux divers accords internationaux pour réduire l'émission de gaz à effet de serre et limiter leur impact sur le réchauffement climatique, une transition énergétique visant à augmenter la part des énergies renouvelables est en cours. Le concept du Power-to-Gas l'une des solutions permettant un stockage/déstockage adapté à cette énergie intermittente. Cependant, la réaction de méthanation, fortement exothermique, nécessite un procédé performant pour l'évacuation de la chaleur générée au cours de la réaction. Au cours de cette thèse, un milli-réacteur structuré, rempli avec une mousse cellulaire recouverte par un catalyseur (Ni/Cérine-Zircone), a été développé pour répondre à cette problématique. Le réacteur a été caractérisé par une étude hydrodynamique et une étude thermique, la seconde permis de visualiser la formation de points chauds. L'ajout de nanofibres de carbone a permis une meilleure gestion de la chaleur générée, limitant ainsi la désactivation du catalyseur (frittage). Des tests catalytiques réalisés à plus grande échelle ont montré l'intérêt des lits structurés vis-à-vis des lits fixes, classiquement utilisés dans les procédés, avec une élévation de température modérée d'environ 25°C.

Mots clés : milli-réacteur structuré, étude thermique *in situ*, catalyse hétérogène, méthanation de CO<sub>2</sub>

## Résumé en anglais

In response to the different international agreements to reduce the emission of greenhouse gases and limit their impact on global warming, an energy transition is in progress to increase the share of renewable energies. The Power-to-Gas concept is one of many solutions proposed to answer the need to charge and discharge this intermittent energy source. However, the methanation reaction, highly exothermal, needs a process able to efficiently evacuate the heat produced by the reaction. During this thesis, a structure milli-reactor, filled with an open cell foam coated with a catalyst (Ni/Ceria-Zirconia), was developed as an answer to this issue. The reactor was hydrodynamically and thermally characterized. The second one allowed us to evidence hot spots formation. The presence of nanofibres allowed better control of the heat generated, limiting the deactivation of the catalyst (sintering). Catalytic tests, performed on a small scale pilot, clearly showed the advantage of structured beds compared to fixed bed, classically used in processes, with a moderate heat elevation around 25°C.

Keywords: structured milli-reactor, *in situ* thermal study, heterogeneous catalysis, CO<sub>2</sub> methanation