

UNIVERSITE LOUIS PASTEUR DE STRASBOURG

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR

Discipline : CHIMIE PHYSIQUE DES MATERIAUX ET CATALYSE

**Elaboration et développement d'un catalyseur
Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par
gazéification de la biomasse en lit fluidisé**

Soutenue publiquement par

Dariusz ŚWIERCZYŃSKI

le vendredi 22 octobre 2004

Membres du jury

Pr. P.U. FOSCOLO
Pr. A. KADDOURI
Dr. S. VILMINOT
Pr. A. KIENNEMANN
Dr. C. COURSON
Pr. H. HOFBAUER

Rapporteur externe
Rapporteur externe
Rapporteur interne
Directeur de thèse
Co-Directeur de thèse
Membre invité

Moim Rodzicom

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) de l'Ecole Européenne de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPM) de Strasbourg. Elle a été menée grâce à l'aide de très nombreuses personnes que je voudrais remercier ici.

Je voudrais tout d'abord remercier le professeur Alain Kiennemann pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir été toujours disponible pour offrir de nombreux conseils. Son soutien, sa confiance et son énorme patience durant ces années ont permis la réalisation de ce travail.

Je remercie également le docteur Claire Courson pour la qualité de son encadrement, pour sa disponibilité, les longues discussions constructives, son ouverture et ses encouragements durant cette longue thèse.

Je voudrais remercier chaleureusement Monsieur S. Vilminot, Président du jury pour l'honneur qu'il m'a fait de juger ce travail, pour ses précieux conseils mais aussi pour son chaleureux accueil dans son laboratoire pendant le stage précédant ma thèse.

J'ai été très honoré de la participation du Pr. P.U. Foscolo à mon jury de thèse et l'en remercie vivement.

Je souhaite remercier également au Pr. A. Kaddouri pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes plus vifs remerciements au Pr. H. Hofbauer pour sa participation à mon jury de thèse. Je lui suis également reconnaissant de m'avoir accueilli dans son laboratoire pour réaliser les tests en réacteur pilote.

Je tiens à remercier très sincèrement Pr. J. Guille pour son aide en analyses MEB, ses remarques et les nombreuses discussions qui ont été inappréciable pour moi.

La réalisation de cette étude et les résultats expérimentaux contenus dans cette thèse doivent beaucoup au talent, aux connaissances et à la patience de nombreuses personnes. Je tiens à remercier en particulier :

- Suzanne, pour tout son aide précieuse qu'elle m'a apportée pour mettre au point le bâti catalytique et pour avoir été toujours disponible pour résoudre tous les problèmes analytiques*
- Yvan, pour son aide avec le bâti, son constant soutien technique et pour sa patience pendant les longs moments passés ensemble au MET*
- Corinne, pour les courtes mais très enrichissantes conversations*
- Laurent pour son aide dans l'interprétation des résultats de spectroscopie Mössbauer, sa bonne humeur et son inébranlable optimisme qu'il transmet aux autres*
- Maryse pour les mesures BET et sa gentillesse*

Mes remerciements vont également à docteur G. Pourroy pour sa connaissance et son aide précieuse en DRX.

Je souhaite remercier L. Hilaire pour m'avoir initié et aidé en XPS.

Je tien également à exprimer ma reconnaissance à T. Dintzer et à A. Méens pour leur aide au MEB.

Un merci spécial à P. Wehrer pour les mesures de chimisorption.

Je voudrais remercier également N. Keller pour ses conseils concernant les nanotubes de carbone.

Les résultats de test en réacteur pilote contenus dans ce travail sont dus à une collaboration plus qu'agréable avec les membres de l'université de Vienne, principalement R. Rauch et Ch. Pfeifer. Je voudrais les remercier tous deux pour leur chaleureuse hospitalité.

Je voudrais dire un grand merci à Francine, pour sa bonne humeur et organisation parfaite du secrétariat et à Florence, pour son aide à taper ce manuscrit.

Un grand merci à mes amis : Svetlana, Miguel, Marta, Sébastien, Julio, Yvonne, Iza, Anja, Thomas, Lara, Christian pour leur amitié, leur aide et leur soutien et pour tous les moments inoubliables passés ensemble.

Je remercie également tous les autres membres du laboratoire et des labos voisins, thésards, post-doc et stagiaires qui m'ont témoigné leur soutien et leur amitié et dont je garderai un excellent souvenir.

Enfin, je voudrais remercier l'Union européenne pour son soutien financier grâce au contrat ENK5 – CT2000 – 00314.

Sommaire

Chapitre I : Introduction

I.1 La Biomasse, une source d'énergie renouvelable	1
I.2 Les possibilités de valorisation de la biomasse	4
I.2.1 Conversion physico-chimique	4
I.2.2 Conversion biochimique et biologique	5
I.2.2.1 Fermentation et hydrolyse	5
I.2.2.2 Digestion anaérobie	5
I.2.3 Conversion thermo-chimique	6
I.2.3.1 Pyrolyse	6
I.2.3.2 Combustion	7
I.2.3.3 Gazéification	7
I.2.3.4 Autres procédés	7
I.3 La gazéification de la biomasse	8
I.3.1 Etapes de gazéification de la biomasse	8
I.3.2 Les différents types de réacteurs pour la gazéification	10
I.3.2.1 Lit fixe	10
I.3.2.2 Lit fluidisé	11
I.3.3 Choix du gaz réactif	11
I.3.4 Vapogazéification de la biomasse	12
I.3.4.1 Double lit FICFB (<i>Fast Internally Circulating Fluidised Bed</i>)	12
I.3.5 Applications pour le gaz obtenu par gazéification de la biomasse	14
I.3.6 Problèmes d'élimination du méthane et des goudrons dans le procédé de gazéification de la biomasse	15
I.3.6.1 Positionnement du problème	15
I.3.6.2 Définition des goudrons	16
I.3.6.3 Formation des goudrons	16
I.3.6.4 Propriétés générales des goudrons	17
I.4 Méthodes d'élimination des goudrons et du méthane dans la gazéification de la biomasse	18
I.4.1 Méthodes secondaires	19
I.4.2 Méthodes primaires	19
I.4.2.1 Conditions de gazéification (<i>Paramètres opératoires</i>)	20
I.4.2.2 Additifs au lit fluidisé	20
I.4.2.3 Modifications dans la conception du réacteur	21
I.4.3 Conclusions	21

I.5 Catalyseurs pour la gazéification de la biomasse	22
I.5.1 Métaux alcalins	23
I.5.2 Oxydes non métalliques	23
I.5.2.1 Dolomite	23
I.5.2.2 Olivine	24
I.5.3 Catalyseurs à base de Ni	25
I.5.4 Conclusion	28
I.6 Utilisation de l'olivine naturelle comme support catalytique	29
I.6.1 Propriétés de l'olivine	29
I.6.2 Intérêt de l'olivine naturelle comme support de métaux	29
I.7 Objectifs du travail	30
I.7.1 Présentation générale du contrat	30
I.7.1.1 Les partenaires	30
I.7.1.2 Objectif global du contrat	30
I.7.1.3 Nos objectifs dans ce contrat	32
I.7.2 Objectif de ce travail	33
Références bibliographiques	35

Chapitre II : Préparation et caractérisation des catalyseurs Ni/olivine

II.1 Introduction	40
II.2 Structure de l'olivine	41
II.3 Caractérisation de l'olivine naturelle	43
II.3.1 Influence de la température de calcination sur l'oxydation de l'olivine brute	44
II.3.1.1 Introduction	44
II.3.1.2 DRX	45
II.3.1.3 MEB	50
II.3.1.4 Spectroscopie Mössbauer	52
II.3.1.5 Stabilité thermodynamique des olivines $(Mg_{x-1}Fe_x)_2SiO_4$	57
II.3.1.6 Conclusion sur l'oxydation de l'olivine	59
II.3.2 Etude de la réduction de l'olivine naturelle	60
II.3.2.1 Introduction	60
II.3.2.2 Profils de TPR de l'olivine calcinée à différentes températures	60
II.3.2.3 Caractérisation des phases observées après réduction de l'olivine	62
II.3.2.3.1 DRX	62
II.3.2.3.2 Spectroscopie Mössbauer	62
II.3.2.4 Conclusion sur la réduction de l'olivine	66
II.4 Préparation des catalyseurs Ni/Olivine	67
II.4.1 Choix de la méthode	67

II.4.2	Description de la procédure de préparation	67
II.5	Caractérisation des catalyseurs Ni/Olivine	68
II.5.1	Influence de la température de calcination sur le système NiO/Olivine	68
II.5.1.1	<i>DRX</i>	68
II.5.1.2	<i>Mössbauer</i>	71
II.5.1.3	<i>Etude de la réductibilité des catalyseurs Ni/olivine</i>	74
II.5.1.3.1	<i>Introduction</i>	74
II.5.1.3.2	<i>TPR</i>	74
II.5.1.3.3	<i>Etude des interactions entre NiO et Olivine</i>	76
II.5.1.3.3.1	<i>MEB</i>	76
II.5.1.3.3.2	<i>Influence de la température de calcination sur le système NiO-MgO</i>	79
II.5.1.3.4	<i>Proposition d'un mécanisme d'interaction entre NiO et l'Olivine</i>	81
II.5.1.3.5	<i>Caractérisation des phases observées après réduction totale des systèmes Ni/olivine</i>	82
II.5.1.3.5.1	<i>DRX</i>	82
II.5.1.3.5.2	<i>Spectroscopie Mössbauer</i>	83
II.5.1.3.6	<i>Conclusions sur la réduction des catalyseurs Ni / olivine</i>	84
II.5.1.4	<i>Conclusion sur l'influence de la température de calcination sur le système NiO/Olivine</i>	85
II.5.2	Influence de la teneur en nickel sur les catalyseurs Ni/olivine	86
II.5.2.1	<i>DRX</i>	87
II.5.2.2	<i>TPR</i>	87
II.5.3	Influence de la nature du précurseur de Ni	88
II.5.3.1	<i>DRX</i>	88
II.5.3.2	<i>TPR</i>	89
II.6	Conclusion sur la préparation et la caractérisation des catalyseurs Ni/Olivine	90
II.7	Préparation du catalyseur Ni/Olivine à grande échelle	91
II.7.1	Méthode de préparation	91
II.7.2	Caractérisation	92
II.7.3	Conclusion sur la préparation à grande échelle	93
	Références bibliographiques	94

Chapitre III : Réactivité catalytique

III.1	Introduction	97
III.2	Reformage du méthane comme témoin d'optimisation du catalyseur	99
III.2.1	Introduction	99
III.2.1.1	<i>Reformage du méthane par CO₂ (RMC)</i>	99
III.2.1.2	<i>Vaporeformage du méthane (VRM)</i>	99

III.2.1.3	<i>Formation de carbone</i>	100
III.2.1.4	<i>Données thermodynamiques</i>	101
III.2.2	Dispositif expérimental et conditions opératoires	101
III.2.2.1	<i>Schéma du banc catalytique</i>	101
III.2.2.2	<i>Conditions opératoires</i>	102
III.2.2.3	<i>Procédures expérimentales utilisées</i>	102
III.2.2.4	<i>Formules calculatoires</i>	104
III.2.3	Résultats expérimentaux	105
III.2.3.1	<i>Reformage du méthane par CO₂</i>	105
a)	<i>Influence de la température de calcination</i>	105
b)	<i>Influence de la teneur en Ni</i>	106
c)	<i>Influence du précurseur de Ni</i>	110
d)	<i>Sélection du meilleur système catalytique</i>	111
e)	<i>Tests de vieillissement</i>	112
III.2.3.2	<i>Vaporeformage du méthane</i>	113
III.2.3.3	<i>Reformage du méthane sous le mélange gazeux complet</i>	113
III.2.4	Conclusions	115
III.3	Vaporeformage du toluène comme modèle des goudrons	116
III.3.1	Introduction	116
III.3.1.1	<i>Choix de la molécule modèle</i>	117
III.3.1.2	<i>Choix de la quantité de toluène introduit</i>	117
III.3.1.3	<i>Réactions ayant lieu lors du vaporeformage des goudrons</i>	118
III.3.1.4	<i>Réactions principales lors du vaporeformage du toluène (VRT)</i>	120
III.3.1.5	<i>Autres réactions</i>	121
III.3.1.6	<i>Données thermodynamiques</i>	122
III.3.2	Dispositif expérimental et conditions opératoires	122
III.3.2.1	<i>Schéma du banc catalytique</i>	122
III.3.2.2	<i>Conditions opératoires</i>	123
III.3.2.3	<i>Procédures expérimentales utilisées</i>	124
III.3.2.4	<i>Formules calculatoires</i>	125
III.3.3	Résultats expérimentaux	125
III.3.3.1	<i>Introduction</i>	125
III.3.3.2	<i>Influence des paramètres de préparation</i>	126
a)	<i>Influence du précurseur du Ni et de la température de calcination</i>	126
b)	<i>Influence de la teneur en Ni</i>	127
III.3.3.3	<i>Comparaison avec d'autres catalyseurs au Ni</i>	128
III.3.3.4	<i>Influence des conditions opératoires</i>	129
a)	<i>Influence de la température sur la conversion du toluène</i>	129
b)	<i>Influence de la température sur le rapport H₂/CO</i>	130

<i>c) Influence du rapport H₂O/toluène sur la conversion du toluène</i>	131
III.3.3.5 Eléments de cinétique	131
<i>a) Introduction</i>	131
<i>b) Limitations diffusionnelles externes et internes</i>	132
<i>c) Conditions expérimentales</i>	133
<i>d) Résultats</i>	134
<i>e) Modèle cinétique utilisé</i>	136
<i>f) Cinétiques de premier ordre apparent</i>	137
III.3.4 Conclusions	138
III.4 Validation du catalyseur choisi en réacteur pilote	138
III.4.1 Conditions du test	139
III.4.2 Echantillonnage et analyse des différentes phases produites	140
III.4.3 Résultats des expériences en réacteur pilote	141
III.4.4 Conclusions du test en réacteur pilote	145
III.5 Conclusion du chapitre	146
Nomenclature	148
Références bibliographiques	149

Chapitre IV : Etude après les tests catalytiques

IV.1 Introduction	153
IV.1.1 Formation de carbone lors du reformage des hydrocarbures	153
IV.1.2 Les différentes formes de carbone ou de coke	153
IV.1.3 Mécanisme de croissance des filaments de carbone	155
IV.1.4 Origine du carbone en reformage du méthane	157
IV.2 Caractérisation des catalyseurs après reformage à sec du méthane (RMC)	158
IV.2.1 Teneur en nickel	158
IV.2.2 Texture et morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB)	159
IV.2.3 Etude des phases cristallines par diffraction des rayons X (DRX)	160
<i>IV.2.3.1 Influence de la teneur en nickel</i>	160
<i>IV.2.3.2 Influence de la température de calcination</i>	161
IV.2.4 Etude des dépôts de carbone après RMC	162
<i>IV.2.4.1 Analyse élémentaire en carbone</i>	162
<i>IV.2.4.2 Oxydation en température programmée (TPO)</i>	163
<i>IV.2.4.2.1 Influence de la température de calcination sur la quantité de carbone formé</i>	163
<i>IV.2.4.2.2 Identification des formes de carbone</i>	164
IV.2.5 Conclusion sur la caractérisation des catalyseurs après RMC	165

IV.3 Caractérisation des catalyseurs après vaporeformage du toluène (VRT)	165
IV.3.1 Teneur en nickel	166
IV.3.2 Etude des phases cristallines par DRX	167
IV.3.3 Spectroscopie Mössbauer	169
IV.3.4 Etude des dépôts de carbone	170
<i>IV.3.4.1 Etude préliminaire - Pyrolyse du toluène</i>	170
<i>IV.3.4.1.1 DRX</i>	170
<i>IV.3.4.1.2 MET</i>	172
<i>IV.3.4.1.3 TPO</i>	172
<i>IV.3.4.1.4 Conclusion</i>	173
<i>IV.3.4.2 Etude des dépôts de carbone après VRT</i>	174
<i>IV.3.4.2.1 MET</i>	174
<i>IV.3.4.2.2 TPO</i>	174
<i>IV.3.4.2.2.1 Influence du précurseur de nickel</i>	175
<i>IV.3.4.2.2.2 Influence de la température de calcination</i>	175
<i>IV.3.4.2.2.3 Influence de teneur en nickel</i>	176
<i>IV.3.4.2.2.4 Effet du rapport eau/toluène sur le dépôt de carbone (étude à 560°C)</i>	177
<i>IV.3.4.2.2.5 Effet de la température sur le dépôt de carbone</i>	179
<i>IV.3.4.3 Conclusion sur le dépôt de carbone</i>	181
IV.3.5 Conclusion sur la caractérisation des catalyseurs après VRT	181
IV.4 Caractérisation du catalyseur après test en réacteur pilote	181
IV.4.1 Analyse granulométrique	182
IV.4.2 DRX	182
IV.4.3 MEB et microanalyse X	183
IV.4.4 TPR	185
IV.4.5 Conclusion sur la caractérisation après test en réacteur pilote	186
IV.5 Conclusion du chapitre	186
Références bibliographiques	188
Chapitre V : Conclusion générale et perspectives	190
Annexes	198

Chapitre I : Introduction

I.1 La Biomasse, une source d'énergie renouvelable

L'utilisation des énergies renouvelablesⁱ (solaire, eau, vent, biomasse,...) prendra une importance de plus en plus grande pour des raisons de sauvegarde de l'environnement en diminuant l'émission de gaz à effet de serre (CO₂) dans l'atmosphère. En dépit du potentiel de ces nouvelles énergies, leurs contributions réelles à la demande énergétique globale restent modestes si on les compare avec l'utilisation des énergies fossiles. Selon le rapport sur la demande mondiale d'énergie, 80% de l'énergie primaire consommée dans le monde provient des carburants fossiles, 14% des énergies renouvelables (dont 9,5 de la biomasse) et 6% de l'énergie nucléaire¹ (Figure 1).

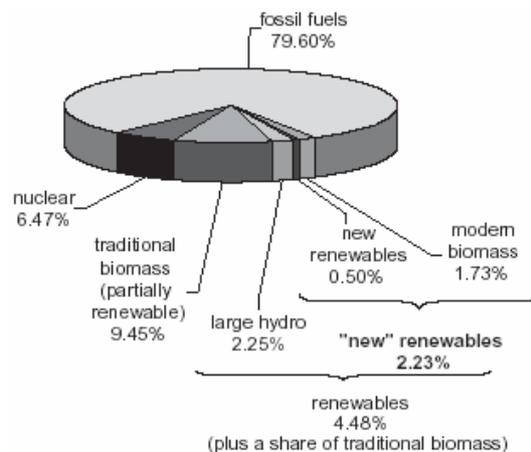


Figure 1. Consommation mondiale d'énergie en 1998.¹

Parmi les énergies renouvelables, la biomasse est considérée comme la source d'énergie ayant le meilleur potentiel pour contribuer aux besoins énergétiques de la société moderne, à la fois dans les pays développés et dans ceux en développement².

L'ensemble des végétaux constitue la biomasse. Les réactions de photosynthèse entre le CO₂ de l'air, l'eau et la lumière solaire forment des hydrates de carbone qui sont les

ⁱ En accord avec l'IEA (Agence International de l'Energie) les énergies renouvelables comprennent : l'énergie hydraulique, la biomasse, le vent, l'énergie solaire (thermique et photovoltaïque), l'énergie géothermique et marine (vagues et marées)

molécules de base de la structure de la biomasse. Selon le type de biomasse, la cellulose, l'hémicellulose et la lignine (longues chaînes polysaccharides) sont en proportions variables³.

Le bois, les produits agricoles énergétiques, les résidus agricoles ou forestiers comptent parmi les sources d'énergie renouvelables les plus accessibles. Ils produisent les seules possibilités de combustibles gazeux, liquides ou solides renouvelables. L'énergie obtenue à partir de la biomasse par des rotations forestières rapides et des produits agricoles énergétiques contribuera fortement aux objectifs définis par le protocole de Kyoto concernant la réduction de l'émission des gaz à effet de serre et à la résolution des problèmes liés aux changements climatiques⁴.

Biomasse traditionnelle – biomasse valorisée

Comme indiqué dans le Tableau 1, la part des énergies renouvelables et des déchets valorisables est plus élevée dans les pays en voie de développement que dans les pays développés. Cependant, il faut remarquer que le vocable d'énergie renouvelable indiqué dans les statistiques regroupe des utilisations très différentes de la biomasse selon les pays.

Tableau 1. Répartition de l'utilisation des ressources énergétiques (%) dans les pays développés et en voie de développement (2000)^{5,6}.

	<i>Carburants fossiles</i>	<i>Composés renouvelables et déchets</i>	<i>Géothermique, solaire etc.</i>	<i>hydro</i>	<i>nucléaire</i>
<i>Monde (414,6EJ)</i>	<i>79,9</i>	<i>10,5</i>	<i>0,5</i>	<i>2,3</i>	<i>6,8</i>
<i>pays développés OCDEⁱⁱ (222,6EJ)</i>	<i>82,8</i>	<i>3,4</i>	<i>0,7</i>	<i>2,1</i>	<i>11,0</i>
<i>pays en voie de développement non OCDE</i>	<i>76,4</i>	<i>18,8</i>	<i>0,4</i>	<i>2,5</i>	<i>2,0</i>

La biomasse traditionnelle est peu valorisable. Dans les pays peu développés, elle est couramment utilisée à des fins non commerciales, avec une faible efficacité comme par exemple pour la cuisson.

La biomasse valorisée, dite moderne, prend en compte la génération d'électricité et de chaleur aussi bien que la production de carburants obtenus à partir du bois, de résidus

ⁱⁱ OCED : Organisation de coopération et de développement économiques

agricoles et forestiers ou d'autres déchets solides. Elle se développe lentement mais progressivement dans les pays industrialisés.

L'utilisation actuelle de la biomasse est comparée avec son utilisation potentielle dans les différentes parties du monde (Figure 2). Pour la plupart des régions, en particulier en Europe et en Amérique du Nord, le potentiel de développement est considérable. En Asie, par contre, la biomasse apparaît déjà à un développement maximum. Il s'agit sans doute plus de biomasse traditionnelle que de biomasse moderne.

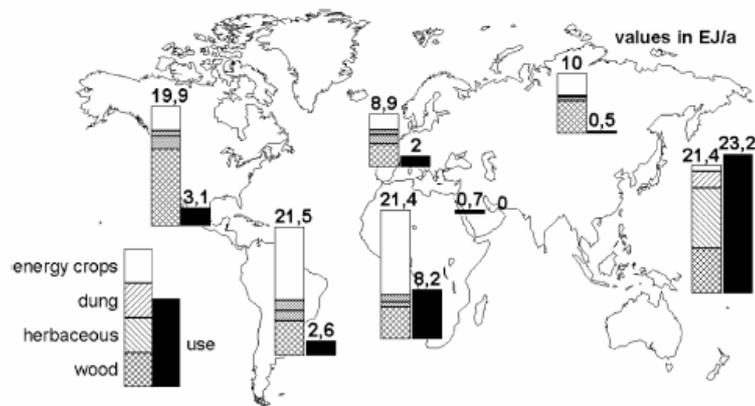


Figure 2. Potentiel et utilisation de la biomasse dans le monde⁷.

La transformation de la biomasse en carburants présente de nombreux avantages sur les carburants fossiles :

- La biomasse est présente partout contrairement aux carburants fossiles. De nombreux résidus provenant des forêts ou de l'industrie agroalimentaire peuvent fournir de la biomasse disponible immédiatement.
- La biomasse produit une source renouvelable de carburant.
- La biomasse permet de bonnes perspectives pour une conversion économiquement viable en différents types d'énergie : chaleur, électricité, alcools, hydrogène.
- La conversion de la biomasse renouvelable ne conduit pas à une production de CO₂ dans l'atmosphère supérieure à celle consommée lors de sa croissance (bilan nul en CO₂) et une transformation moderne de la biomasse peut présenter d'autres avantages pour l'environnement par rapport aux carburants fossiles (pas d'émission de NO_x, SO_x).

- L'intérêt socio-économique de l'utilisation de la biomasse est particulièrement élevé dans les pays en voie de développement car elle implique la diminution des importations de carburants, la diversification des activités agricoles, des retombées sur le développement rural et sur l'emploi et des incitations à replanter les zones déboisées et dégradées contribuant ainsi à l'arrêt de la déforestation.

1.2 Les possibilités de valorisation de la biomasse

La biomasse peut être convertie en énergie par trois processus : physico-chimique, biochimique (biologique) et thermo-chimique. Les principales technologies de conversion de la biomasse sont données sur la Figure 3.

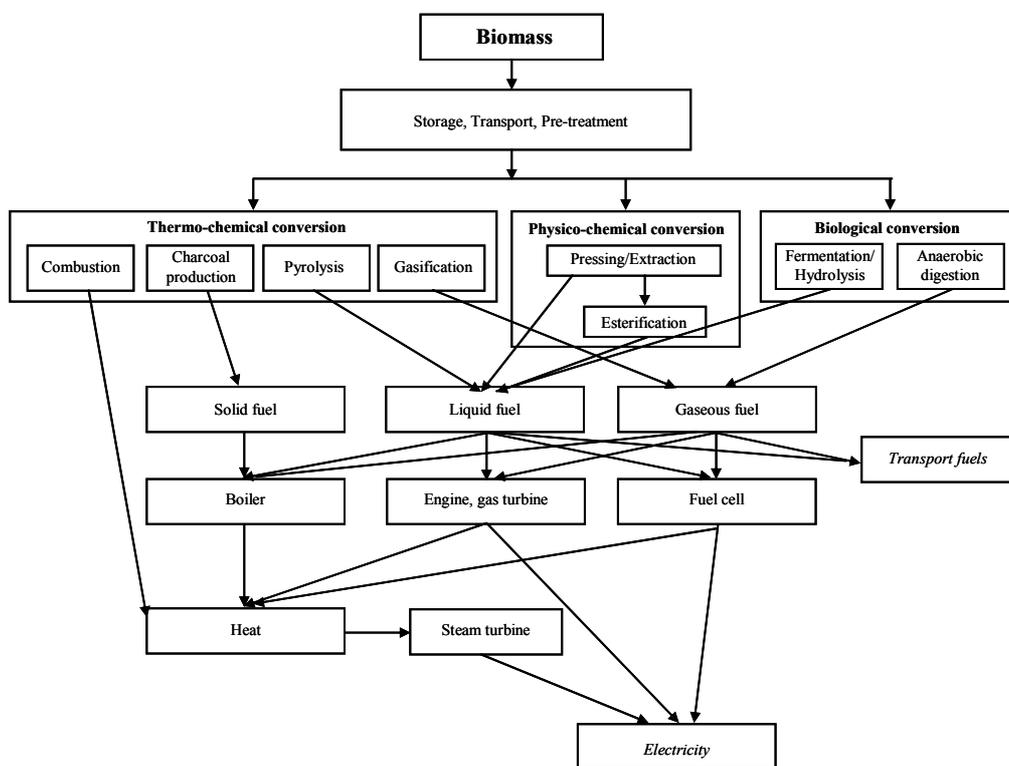


Figure 3. Les filières de valorisation énergétiques de la biomasse⁸.

1.2.1 Conversion physico-chimique

Une extraction mécanique permet la production d'huile à partir des graines de biomasse agricole. Les huiles végétales sont utilisées directement dans des moteurs spéciaux ou dans des moteurs diesel après formation d'esters méthyliques comme l'ester méthylique de l'huile de colza. En fait, le coût du biodiesel ainsi produit n'est pas compétitif mais permet de trouver

des solutions pour améliorer la pureté de l'air, particulièrement dans les villes et d'amorcer les changements pour le futur.

I.2.2 Conversion biochimique et biologique

La conversion biochimique englobe deux options : la fermentation (production d'éthanol) et la digestion (production de biogaz qui est un mélange de méthane et de CO₂).

I.2.2.1 Fermentation et hydrolyse

L'éthanol produit par la biomasse est un carburant de grande qualité. Il peut également être transformé, par vaporeformage, en hydrogène pour une utilisation en pile à combustible. Le procédé de production du bioéthanol dépend de la nature de la biomasse : les sucres (provenant de la canne à sucre ou des betteraves) sont fermentés. Pour l'amidon et la cellulose, il faut d'abord casser les longues chaînes des molécules de polysaccharides par une hydrolyse acide ou enzymatique avant que les sucres résiduels puissent fermenter et donner de l'éthanol. La purification de l'éthanol par distillation est une étape coûteuse en énergie qui influe fortement sur le rendement global du procédé. De nouvelles technologies ont permis des progrès significatifs dans l'obtention d'éthanol, cependant, des avancées supplémentaires sont encore nécessaires pour accroître le rendement global et permettre une meilleure flexibilité des approvisionnements (résidus agricoles, déchets domestiques...).

I.2.2.2 Digestion anaérobie

C'est la conversion des matériaux organiques directement en biogaz⁹. La biomasse est convertie par les bactéries en donnant un gaz contenant environ 20 à 40% de la valeur énergétique de la biomasse de départ. C'est une technologie éprouvée et largement utilisée pour le traitement des déchets organiques humides (80 à 90% d'humidité). Le biogaz est utilisé directement dans les moteurs ou les turbines à gaz. Sa qualité peut être améliorée en éliminant le CO₂. Si le gaz est utilisé dans un moteur pour produire uniquement de l'électricité, le rendement global de la transformation biomasse - électricité est compris entre 10 et 16%.

I.2.3 Conversion thermo-chimique

Les trois principaux processus thermo-chimiques de valorisation de la biomasse sont la pyrolyse, la combustion et la gazéification. Leur application et les produits obtenus sont résumés en Figure 4.

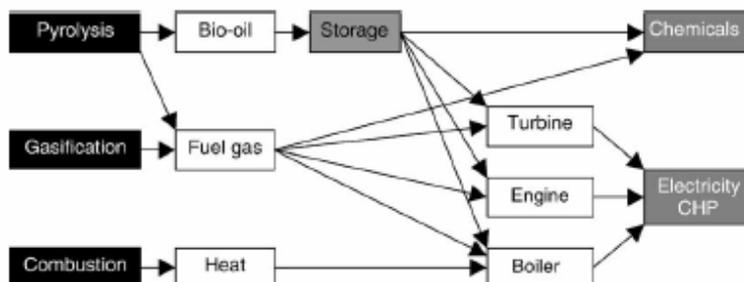


Figure 4. Produits issus de la conversion thermique de la biomasse¹⁰.

I.2.3.1 Pyrolyse

La pyrolyse conduit à la conversion de la biomasse en liquides (principalement constitués de composés oxygénés et d'huiles), en gaz et en solides par transformation de la biomasse à partir de 500°C en absence d'oxygène. La pyrolyse constitue toujours la première étape de la combustion et de la gazéification. Cette première étape est ensuite suivie d'une oxydation totale ou partielle des produits formés. Les procédés à basse température et à temps de séjour long favorisent la production de coke. Une température élevée et un temps de séjour long augmentent la conversion de la biomasse en gaz alors qu'une température modérée et un temps de séjour court sont optimum pour la production de liquides. La pyrolyse rapide pour la production de liquides est particulièrement intéressante¹¹. Les liquides produits sont facilement transportés et stockés et permettent à la fois la production d'énergie et de carburants. Le carburant peut générer de la chaleur ou de l'électricité par combustion dans des brûleurs, des moteurs ou des turbines et son utilisation en raffinerie est envisageable. D'autres produits comme les gaz et le coke sont également obtenus et valorisables. La pyrolyse est une technologie en développement rapide avec un grand potentiel de production d'électricité à petite échelle pour un coût inférieur à celui occasionné par toute autre transformation possible de la biomasse¹².

1.2.3.2 Combustion

La combustion de la biomasse est utilisée pour fournir de la chaleur et de l'énergie. Cette technologie est largement commercialisée car elle présente le minimum de risques pour l'investisseur. De nombreux exemples en Europe et en Amérique du Nord utilisant les résidus de forêts, de l'agriculture ou de l'industrie sont des succès. Pourtant, la chaleur produite doit être utilisée immédiatement car le stockage ne constitue pas une alternative viable. Le rendement global du procédé est généralement bas (15% pour les petites unités, 30-40% pour les unités modernes et plus grandes). Les coûts de l'énergie fournie ne sont rentabilisés que si l'on utilise des déchets tels que papier, pulpes et résidus agricoles. Enfin, les cendres émises posent des problèmes techniques.

1.2.3.3 Gazéification

La gazéification est le processus de valorisation de la biomasse qui a suscité le plus d'intérêt parmi les 3 types de conversions thermo-chimiques. Le terme de gazéification décrit le processus thermo-chimique se déroulant à température élevée (800-900°C) entre la biomasse et un réactif gazeux (air, oxygène, vapeur d'eau) pour produire un gaz riche en CO et H₂. La différence par rapport à la combustion se situe dans la quantité d'oxygène utilisée (oxygène de l'air, oxygène de la vapeur d'eau) qui n'est pas en quantité suffisante pour conduire à l'oxydation totale (combustion). La gazéification sera davantage détaillée dans le paragraphe I.3.

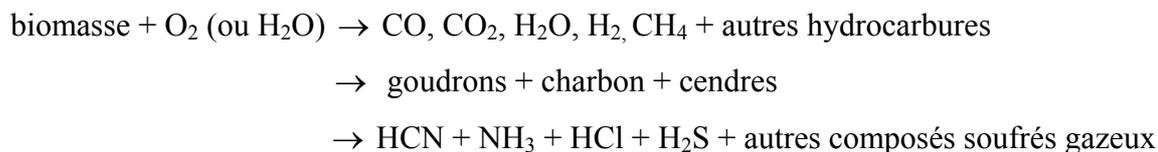
1.2.3.4 Autres procédés

Les autres procédés produisant des huiles à partir de la biomasse sont le procédé HTU (*hydro thermal upgrading*) et la liquéfaction. Le procédé HTU¹³ convertit la biomasse en dérivés oxygénés dans un environnement humide et à pression élevée. Actuellement, le procédé est développé jusqu'au stade pilote. La liquéfaction, quant à elle, correspond à la conversion, à basse température et à pression d'hydrogène élevée, de la biomasse en hydrocarbures liquides stables. Son intérêt est faible car les réacteurs sont plus complexes que ceux utilisés en pyrolyse ou en gazéification.

I.3 La gazéification de la biomasse

I.3.1 Etapes de gazéification de la biomasse

La gazéification est un procédé d'oxygénation partielle de combustibles solides. Les réactions générales suivantes peuvent être écrites :



Le processus de gazéification se fait en plusieurs séquences (Figure 5) :

- Séchage pour évaporer l'humidité,
- Pyrolyse avec formation de gaz, de goudrons ou d'huiles et d'un résidu charbonneux solide,
- Gazéification ou oxydation partielle des résidus solides charbonneux, des goudrons et des gaz pyrolytiques.

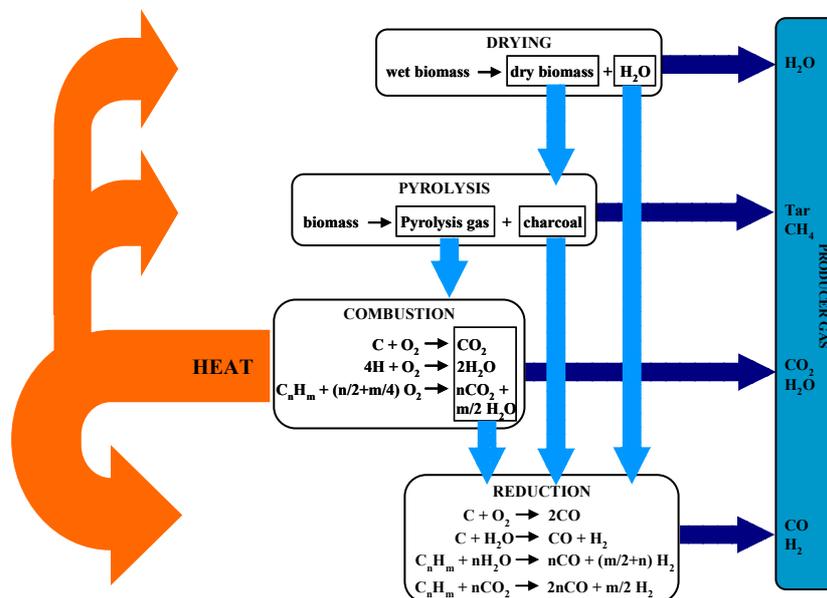


Figure 5. Etapes de gazéification de la biomasse.

Lorsqu'un combustible solide est chauffé entre 300°C et 500°C en absence d'agent oxydant, il pyrolyse avec formation de résidus charbonneux, d'hydrocarbures liquides, de goudrons et de gaz. Les rendements relatifs de ces composés dépendent essentiellement de la

vitesse de chauffage et de la température finale. Généralement, dans les procédés de gazéification, la pyrolyse se fait plus rapidement que la gazéification et cette dernière est l'étape déterminante de la cinétique de transformation.

Les gaz, liquides et solides produits au cours de la pyrolyse réagissent ensuite avec l'agent oxydant, généralement l'air, pour donner les gaz de gazéification : CO, CO₂ et H₂ ainsi que des hydrocarbures gazeux en plus faible quantité.

La gazéification du charbon est une combinaison interactive de plusieurs réactions gaz-solide et gaz-gaz dans lesquelles le charbon solide est oxydé en monoxyde et dioxyde de carbone, l'hydrogène étant formé par la réaction de conversion du gaz à l'eau. Les réactions gaz-solide qui se produisent dans l'oxydation du charbon sont les plus lentes et limitent la vitesse globale du processus de gazéification.

Plusieurs des réactions de transformation sont catalysées par les métaux alcalins présents dans les cendres du bois mais n'atteignent pas l'équilibre thermodynamique. La composition du gaz est donc influencée par la composition de la matière initiale mais aussi par la teneur en eau, la température de réaction et l'état d'oxydation des produits de pyrolyse.

Tous les produits obtenus au cours de la pyrolyse ne sont pas totalement convertis à cause des limitations chimiques des réactions impliquées et des limitations physiques et géométriques du réacteur utilisé. Ces produits non transformés induisent la formation de goudrons qui sont des poisons pour le mélange gazeux final. Du fait de la température élevée de la gazéification par rapport à la pyrolyse, cet aspect du craquage des goudrons et de leur élimination au cours de la purification des gaz constitue la plus grande incertitude technique dans la mise en œuvre de technologies de gazéification. Elle sera discutée plus en détail au paragraphe I.4.

Le gaz produit doit être utilisé immédiatement car le coût de transport ou de stockage est élevé. Le rendement global pour un réacteur de gazéification peut atteindre 95 à 97% par couplage avec une turbine de proximité ou en brûlant le gaz produit, et est supérieur à 85% pour des applications utilisant les gaz refroidis. Pour une application énergétique, un rendement de plus de 50% est obtenu pour les grandes installations. Il tombe à 35% pour les installations plus petites. De nombreuses revues traitent de ce problème^{14,15}.

I.3.2 Les différents types de réacteurs pour la gazéification

Une description détaillée de l'ensemble des réacteurs potentiels de gazéification a été faite par Bridgewater¹⁵. Un grand nombre de configurations de réacteurs (gazéifieurs) a été développé et testé. Généralement, la gazéification de la biomasse a lieu en lit fixe ou en lit fluidisé. Les principaux types de réacteurs utilisés sont décrits sur la Figure 6.

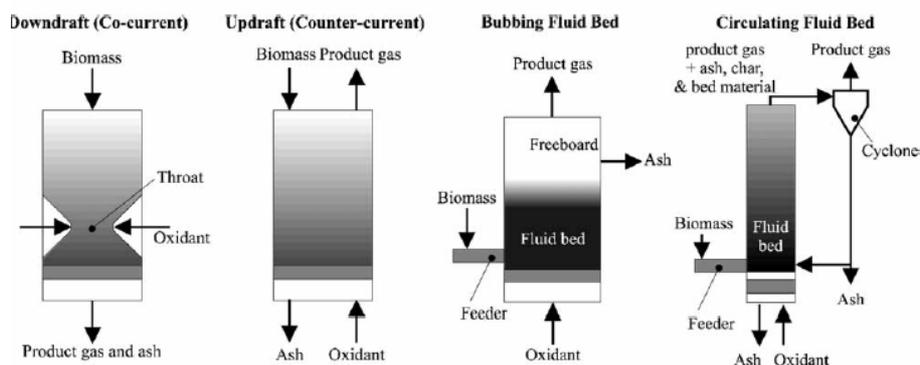


Figure 6. Les principales configurations de gazéifieurs¹².

I.3.2.1 Lit fixe

Pour des installations de petite taille (puissance inférieure à 1,5MWth), les gazéifieurs à lit fixe opérant à pression atmosphérique (*downdraft*) sont les plus attractifs. La biomasse descend doucement dans le réacteur qui retient la biomasse en train de se gazéifier. La biomasse et les gaz produits circulent à co-courant vers le bas du réacteur. La technologie est simple, fiable et éprouvée pour des combustibles ayant une taille de particule uniforme et ne contenant pas de petites particules (inférieures à 5 mm). La conversion de la biomasse est généralement élevée et un gaz relativement pur est produit avec peu de goudrons.

1.3.2.2 Lit fluidisé

Pour des installations plus grandes, le système préféré et le plus fiable est le lit fluidisé circulant. Dans un réacteur fluidisé, le combustible est introduit dans un lit chaud de particules solides mis en suspension par un flux gazeux.

Les principales caractéristiques de ce type de réacteur sont :

- un bon contrôle de la température grâce à une distribution homogène de la température le long du réacteur,
- un bon mélange solide-gaz,
- des vitesses de réaction élevées,
- la présence simultanée du combustible et du lit de particules solides : les particules solides améliorent le transfert de chaleur avec la biomasse,
- la présence des particules solides du lit pouvant être mise à profit pour catalyser les réactions de gazéification,
- des teneurs élevées en particules dans le gaz produit (charbon et cendres),
- des concentrations faibles en goudrons grâce aux réactions de craquage¹⁰.

Ce système est fiable pour des approvisionnements en biomasse très divers et peut facilement être conçu pour des installations de quelques MWth jusqu'à plus de 100MWth. Des capacités thermiques plus grandes sont techniquement envisageables. Ce type de réacteur est privilégié pour les applications de grande taille et utilisé par la plupart des compagnies industrielles car techniquement validé et financièrement compétitif.

1.3.3 Choix du gaz réactif

Le processus global de gazéification étant endothermique, il est indispensable de fournir de l'énergie pour la transformation de la biomasse.

L'utilisation de l'air comme oxydant et pour la combustion partielle de la biomasse dans le réacteur de gazéification est la méthode la plus facile. Cependant, dans ce cas, le gaz produit contient un pourcentage d'azote élevé (45-55%) et a donc un pouvoir calorifique bas (environ 4 à 6 MJ.Nm⁻³ de gaz sec). Un gaz contenant peu d'azote et d'une plus grande capacité calorifique (environ 12MJ.Nm⁻³ de gaz sec) peut être produit en utilisant l'oxygène pur comme oxydant. Cependant, le coût de production de l'oxygène est élevé.

La dilution par l'azote peut être évitée en utilisant de la vapeur d'eau comme agent oxydant. Le procédé de vapogazéification est présenté dans le paragraphe suivant.

I.3.4 Vapogazéification de la biomasse

La vapeur d'eau améliore la gazéification du carbone et les réactions de reformage et ainsi augmente le rendement en produits gazeux : H_2 , CO , CO_2 .

La vapogazéification de la biomasse peut conduire à une perte d'énergie thermique à cause de la séparation de l'excès de vapeur par condensation. Cette perte peut être évitée si la gazéification est couplée à une pile à combustible car l'alimentation de l'anode demande une quantité de vapeur d'eau supérieure à celle utilisée pour la gazéification. Comme nous allons le montrer ultérieurement, cette application a été choisie comme objectif du contrat européen dans lequel s'inscrit ce travail de thèse.

Pour apporter l'énergie nécessaire pour les réactions fortement endothermiques de vapogazéification, une possibilité consiste à fournir de la chaleur par des échangeurs. Cependant les températures élevées attendues dans ces échangeurs conduisent à des difficultés techniques importantes. Une autre solution intéressante est l'utilisation d'un réacteur fluidisé double lit (*Fast Internally Circulating Fluidised Bed FICFB*) décrit au paragraphe suivant. Avec ce procédé, les inconvénients liés au choix du gaz réactif et décrits précédemment n'existent plus.

I.3.4.1 Double lit FICFB (Fast Internally Circulating Fluidised Bed)

Le procédé de gazéification *FICFB* développé par l'"*Institute of Chemical Engineering*" de l'Université de Vienne et "*AE Energietechnik*" est un procédé innovant pour produire un gaz de synthèse de grande valeur à partir de combustibles solides¹⁶.

Le concept de base du réacteur *FICFB* (Figure 7) est de diviser le lit fluidisé en deux zones : une zone de gazéification et une zone de combustion.

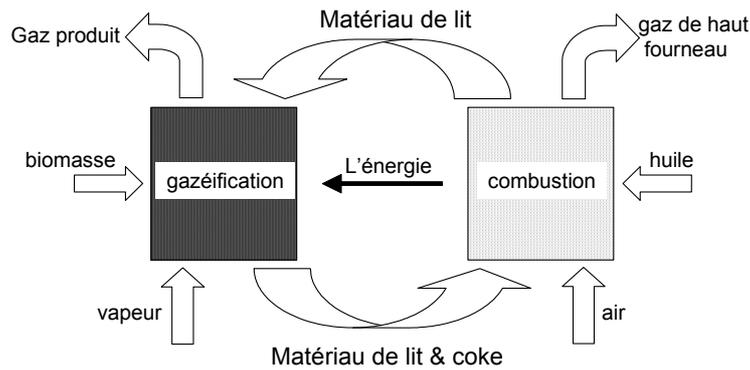


Figure 7. Principe du gazéifieur à la vapeur à double lit (FICFB) ¹⁶.

Entre ces deux zones, une boucle est créée pour la circulation du lit fluidisé (particules solides) qui assure le transfert de chaleur de la zone de combustion à la zone de gazéification. La réaction exothermique de combustion fournit l'énergie nécessaire à la réaction endothermique de gazéification par l'intermédiaire du solide circulant. Cependant, les gaz de combustion et de gazéification restent séparés évitant ainsi la dilution de ces derniers par l'azote et la diminution du pouvoir calorifique.

La Figure 8 schématise le procédé.

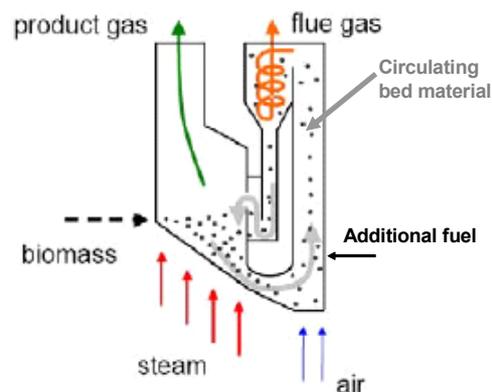


Figure 8. Gazéifieur à la vapeur à double lit (lit fluidisé circulant interne) (FICFB).

La biomasse est introduite dans la zone de gazéification et réagit avec la vapeur d'eau. Ainsi, le gaz produit dans cette zone est exempt d'azote. Le lit de particules solides ainsi que du charbon produit dans la zone de gazéification passent dans la zone de combustion, où le charbon est brûlé. Le lit de particules solides passe donc alternativement d'une zone fortement réductrice à une zone fortement oxydante. L'effluent gazeux produit lors de la combustion quitte le réacteur sans être en contact avec le gaz de gazéification. Ce concept permet de

produire un gaz de grande qualité sans utiliser d'oxygène pur. Le procédé peut aussi être réalisé avec deux lits fluidisés reliés par une ligne de transfert.

I.3.5 Applications pour le gaz obtenus par gazéification de la biomasse

La Figure 9 résume les types de combustibles, les produits chimiques dérivés des gaz obtenus et les possibilités d'obtention de chaleur ou d'électricité selon que la gazéification se fait en présence d'oxygène, de vapeur d'eau ou d'air.

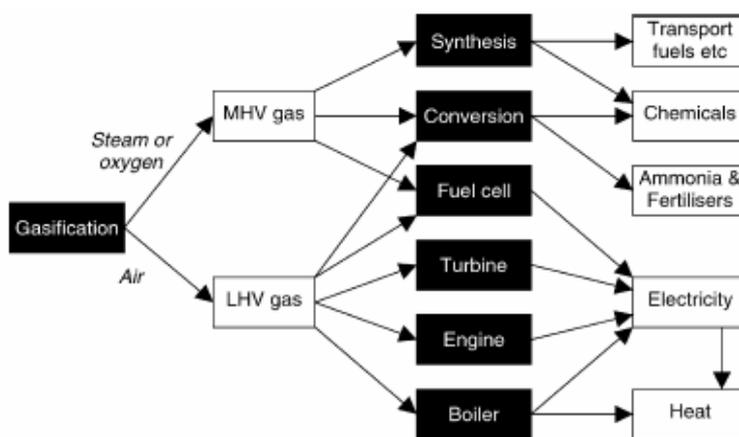


Figure 9. Applications pour les gaz issus de la gazéification de la biomasse¹⁰.

Les gaz de valeur calorifique moyenne (*MHV - Medium Heating Value*) sont de meilleure qualité pour la synthèse de carburants ou de produits chimiques du fait de l'absence de dilution par l'azote. Le seul cas particulier dans lequel l'azote issu de la gazéification à l'air peut être directement utilisé est le procédé de synthèse de l'ammoniac. La technologie pour l'obtention directe de composés chimiques est commercialement réalisable mais elle nécessite un gaz de grande pureté et un approvisionnement en biomasse important qui complique la localisation géographique des installations. La production, à partir de la biomasse, de gaz de synthèse puis de méthanol ou d'hydrogène pur pour les piles à combustibles est sans doute plus intéressante, le méthanol et l'hydrogène étant des carburants du futur.

L'intérêt principal de la biomasse se situe actuellement dans la production d'électricité du fait de sa facilité de transport et de l'universalité de sa qualité par rapport aux combustibles et aux produits chimiques. L'attrait grandissant pour la production d'électricité à partir de ressources renouvelables se retrouve à travers toute l'Europe.

Toutefois, le coût de production et d'utilisation de l'oxygène est tel que le choix de production d'un gaz à haute valeur calorifique par gazéification à l'oxygène pour la production d'électricité n'est pas justifié et l'intérêt porté à ces procédés est faible. Les gaz issus des procédés à faible valeur calorifique (*LHV - Low Heating Value*) sont préférés.

La cogénération de chaleur puis d'électricité permet une application souple puisque la majorité des combustibles provenant de la biomasse (gazeux, liquides, solides) sont utilisables pour la production d'énergie dans des installations conventionnelles. La biomasse contribue alors à économiser les carburants fossiles, à réduire les incertitudes d'approvisionnement en énergie pour l'avenir. Il y a cependant encore peu d'activités commerciales dans ce domaine.

I.3.6 Problèmes d'élimination du méthane et des goudrons dans le procédé de gazéification de la biomasse

I.3.6.1 Positionnement du problème

Bien que la biomasse contribue à la demande en calories, en électricité et en gaz de synthèse, de nombreux freins technologiques existent qui rendent la gazéification de la biomasse économiquement non viable. La présence de composés organiques condensables (goudrons) et de méthane (Tableau 2) rend le gaz inutilisable pour des applications plus spécifiques comme les turbines à gaz ou les piles à combustible.

Tableau 2. Exemple de composition du gaz issu de la gazéification en réacteur à lit fluidisé FICFB. (800-850°C; rapport vapeur/combustible = 0,5 kg/kg combustible sec; ~ 30 % vol. de vapeur)¹⁷.

<i>Composition du gaz % vol. (sec)</i>	
<i>H₂</i>	<i>35</i>
<i>CO</i>	<i>30</i>
<i>CO₂</i>	<i>20</i>
<i>CH₄</i>	<i>10</i>
<i>N₂ + éthane, éthène, propène</i>	<i><5</i>
<i>Goudrons (g.Nm⁻³)</i>	<i>3</i>

En effet, les goudrons imposent de sérieuses limitations d'utilisation du fait de l'encrassement du procédé, de l'usure des appareils et du coût de la maintenance. Leur

élimination pose des problèmes difficiles à résoudre mais une technologie d'élimination bon marché augmenterait considérablement la viabilité économique de la gazéification.

1.3.6.2 Définition des goudrons

Les goudrons sont un mélange complexe d'hydrocarbures condensables comportant de 1 à 5 noyaux aromatiques, d'hydrocarbures oxygénés et d'hydrocarbures aromatiques complexes (PAH). Lors du congrès EU/IEA/US-DOE qui s'est tenu à Bruxelles en 1998, sur le protocole de mesure des goudrons, les goudrons ont été définis par les experts comme l'ensemble des composés organiques ayant un poids moléculaire supérieur à celui du benzène¹⁸.

1.3.6.3 Formation des goudrons

Lorsque la biomasse est chauffée, les liaisons chimiques de ses différents composants organiques sont rompues. Les molécules les plus petites sont sous forme gazeuse, celles dont le poids moléculaire est plus élevé sont appelées goudrons primaires. Ces goudrons primaires, fragments du matériel de départ se transforment en goudrons secondaires par réactions successives à la même température puis en goudrons tertiaires à plus haute température (Figure 10).

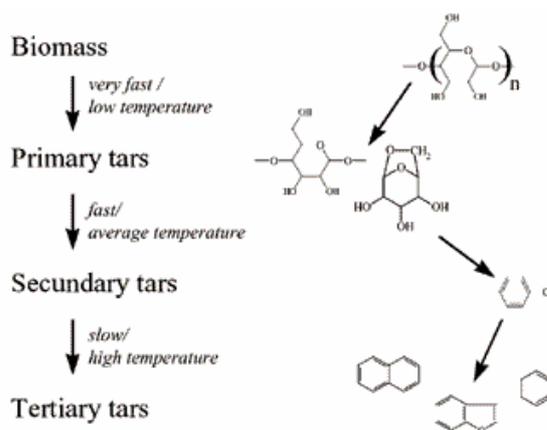


Figure 10. Formation des goudrons issus de la biomasse et exemples de composés formés¹⁹.

L'évolution des goudrons peut être établie de la manière suivante :

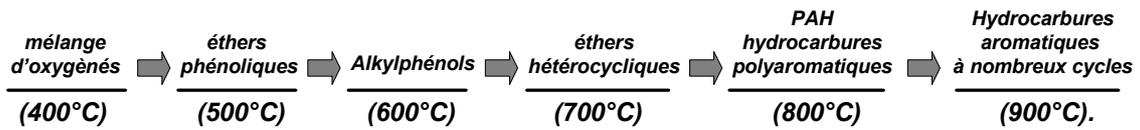


Figure 11. Evolution de la formation des goudrons selon Eliot²⁰.

1.3.6.4 Propriétés générales des goudrons

La présence de goudrons doit être évitée car ils provoquent des problèmes associés à leur condensation, à la formation d'aérosols et à leur polymérisation en structures complexes.

Le nombre de composés produits au cours de la gazéification de la biomasse peut aller de plusieurs centaines à plusieurs milliers (pour les goudrons à basse température). Leur quantité et leur composition dépendent de la nature et des propriétés de la biomasse (taille, humidité), des conditions de gazéification (pression, température, temps de séjour), du type de réacteur de gazéification. Il en résulte des différences d'enthalpie de combustion, de viscosité, de densité ou d'acidité des goudrons produits. Les enthalpies de combustion des goudrons varient de 20 à 40 MJ.kg⁻¹. Ils constituent donc des carburants très intéressants et leur conversion est largement préférée à leur élimination.

Une comparaison directe des goudrons à partir des données disponibles dans la littérature est délicate car les conditions opératoires, le type de réacteur de gazéification, la nature des goudrons piégés, l'échantillonnage et les méthodes analytiques de ces goudrons diffèrent d'une étude à l'autre. De plus, les goudrons ne sont pas toujours définis de la même manière malgré les discussions internationales.

Quoi qu'il en soit des progrès remarquables ont été réalisés ces dernières années dans la conception des installations de gazéification pour résoudre ce problème. Cependant, la purification des gaz reste le verrou limitant l'utilisation de la biomasse en particulier pour la production d'électricité²¹.

La formation en continu de produits organiques condensables souvent référencés comme goudrons, conduit à des blocages de l'installation, à sa corrosion et réduit considérablement l'efficacité globale. De plus, la présence d'impuretés comme le méthane peut affecter l'utilisation du gaz de synthèse et les techniques permettant de les éliminer sont

coûteuses. La concentration limite acceptable pour les goudrons dépend beaucoup du procédé et de l'utilisation des gaz formés. Milne et al.²² ont indiqué les limites de tolérance aux goudrons pour différentes applications. Nous allons discuter ce problème plus en détails dans le chapitre III.3 afin de choisir les conditions appropriées pour étudier le vaporeformage des goudrons.

Les deux paragraphes suivants présentent les principales méthodes et les principaux groupes de catalyseurs qui ont été testés pour tenter d'éliminer les goudrons et le méthane.

I.4 Méthodes d'élimination des goudrons et du méthane dans la gazéification de la biomasse

Les technologies d'élimination des goudrons peuvent être séparées en deux catégories selon l'approche choisie (Figure 12) : traitements des gaz directement dans le réacteur (méthodes primaires) ou purification des gaz chauds après le réacteur de gazéification (méthodes secondaires).

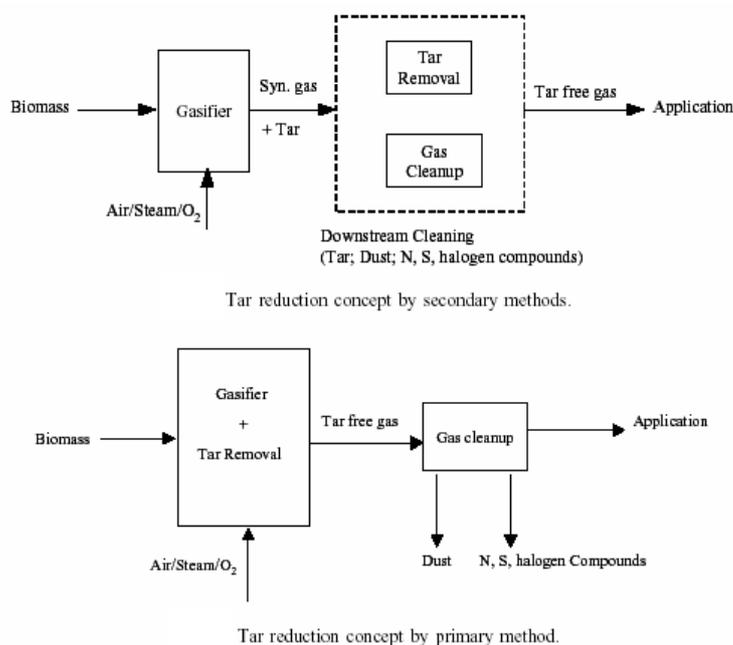


Figure 12. Concepts de réduction des goudrons par les méthodes secondaires ou primaires²³.

I.4.1 Méthodes secondaires

Les méthodes secondaires^{18,22,24} consistent en un traitement des gaz chauds issus du réacteur (Figure 12). Ces traitements peuvent être physiques ou chimiques :

- Craquage thermique ou catalytique des goudrons à la sortie du réacteur de gazéification.
- Méthodes mécaniques tels que cyclones, filtres, centrifugeuses, laveurs...

Bien qu'efficaces pour la diminution des goudrons, ces méthodes ne sont pas toutes économiquement viables. Par exemple, le refroidissement des gaz dans un laveur est coûteux en énergie de même que le traitement des eaux de lavage. L'efficacité globale du procédé de gazéification diminue si les goudrons sont éliminés du flux de gaz produits car l'énergie de leur combustion ou transformation n'est plus utilisable. De plus, les goudrons récupérés par les eaux de lavage ne sont pas détruits.

Par contre, la purification des gaz chauds permet l'élimination des goudrons en les convertissant en produits gazeux désirables. L'énergie de formation de ces produits est contenue dans les produits gazeux formés et aucun nouveau flux n'est pollué par les goudrons.

Toutefois, le craquage thermique qui est une option de purification des gaz chauds, nécessite, pour atteindre des conversions élevées, des températures plus grandes que celles des gaz à la sortie des gazéificateurs ($> 1100^{\circ}\text{C}$) et donc une forte dépense énergétique.

I.4.2 Méthodes primaires

Les méthodes primaires sont définies comme toutes mesures prises dans l'étape de gazéification pour prévenir la formation des goudrons ou pour les transformer dans le réacteur de gazéification. Une méthode primaire idéale permet de se passer de traitements secondaires (Figure 12). Actuellement, l'ensemble des réactions ayant lieu lors des méthodes primaires n'est pas complètement bien compris et ces méthodes sont à développer commercialement. Dans les méthodes primaires, le réacteur est optimisé afin de compléter toutes les mesures prises dans l'étape de gazéification et produire un gaz contenant le minimum de goudrons. L'obtention d'un gaz de meilleure qualité passe par l'optimisation des performances du gazéifieur. Il paraît évident que l'optimisation pourra être réalisée grâce aux changements de conception et de conditions opératoires du réacteur. Corella et al.²⁵ ont, en effet, mentionné

que des teneurs en goudrons similaires sont obtenues en utilisant un additif (la dolomite) directement dans le lit fluidisé ou dans un réacteur catalytique additionnel. Bien que les méthodes secondaires aient prouvé leur efficacité, les traitements des goudrons et du méthane dans le réacteur ont été les plus étudiés. Le but était de s'affranchir de l'étape de purification des gaz produits.

L'optimisation du gazéifieur passe par la modification des paramètres suivants :

- Optimisation des conditions opératoires.
- Utilisation d'additifs solides ou de catalyseurs (dolomite, olivine, charbon) dans le lit fluidisé existant.
- Design du réacteur de gazéification.

1.4.2.1 Conditions de gazéification (Paramètres opératoires)

Les conditions de gazéification sont importantes pour la conversion de la biomasse, la composition du gaz produit et la formation des goudrons.

Les paramètres les plus importants sont la température, la pression, l'agent de gazéification, le rapport combustible/oxygène, l'utilisation ou non de catalyseurs et d'additifs et le temps de séjour.

L'effet des paramètres opératoires sur les quantités de goudrons produits a été largement étudié^{26,27,28}. Pour obtenir une conversion élevée de la biomasse et une quantité faible de goudrons dans le gaz produit, une température élevée (> 800°C) est souhaitable dans le gazéifieur. D'une manière générale, la quantité de goudrons décroît avec une augmentation de la température, de la pression, de la quantité d'agent de gazéification et du temps de séjour.

1.4.2.2 Additifs au lit fluidisé

En plus de l'optimisation des conditions opératoires, la présence de composés actifs dans le réacteur de gazéification permet d'améliorer largement la composition des gaz produits.

La réduction catalytique des goudrons a été longuement discutée dans la littérature²⁹. Les catalyseurs les plus utilisés sont les oxydes non métalliques (les dolomites et magnésites

calcinées, les zéolithes et les olivines) et les oxydes métalliques supportés (catalyseurs au nickel ou au fer).

Parmi cette liste, peu ont été testés pour activer la réduction des goudrons directement dans le réacteur de gazéification. Il y a sans doute un grand potentiel pour la réduction des goudrons par l'addition de catalyseurs dans le lit réactionnel permettant ainsi d'éviter les méthodes complexes d'élimination.

Ces additifs agissent comme des catalyseurs *in situ* sur plusieurs réactions chimiques dans le réacteur. La présence d'additifs influence non seulement la composition du gaz mais aussi la puissance calorifique du gaz produit. Elle promeut également la gazéification du charbon et réduit la quantité de goudrons formés.

1.4.2.3 Modifications dans la conception du réacteur

La conception du réacteur est cruciale en terme d'efficacité du procédé, de valeur calorifique du gaz formé et de formation de goudrons. Le concept de la gazéification en deux étapes avec une injection d'air secondaire dans le réacteur est largement bénéfique.

Le développement de nouvelles techniques de fluidisation telles que le réacteur à lit fluidisé en deux étapes (*Fast Internally Circulating Fluidized Bed gasifier FICFB*) permet de produire un gaz à haute valeur énergétique quasiment exempt d'azote^{30,31}.

1.4.3 Conclusions

Il apparaît que, du point de vue de la diminution du taux de goudrons dans les gaz issus de la biomasse, les améliorations à apporter concernent davantage les méthodes primaires que les méthodes secondaires. Si l'on tient compte de la conception du réacteur pour produire un gaz ayant un grand pouvoir calorifique et ne contenant pratiquement pas d'azote, le réacteur FICFB est sans doute le réacteur le plus performant pour la gazéification de la biomasse. La meilleure solution, pour l'obtention d'un gaz pur avec un taux de goudrons bas et une grande concentration en hydrogène, est l'utilisation d'un catalyseur approprié dans le réacteur de gazéification. Le paragraphe suivant fait une revue de la littérature concernant l'utilisation de catalyseurs en gazéification de la biomasse.

1.5 Catalyseurs pour la gazéification de la biomasse

Depuis le milieu des années 80, il y a eu un intérêt croissant pour l'introduction de catalyseurs pour la gazéification de la biomasse. Les avancées dans ce domaine sont liées à la nécessité de produire un gaz propre puisque l'élimination des goudrons et la réduction de la teneur en méthane augmentent la viabilité économique du procédé.

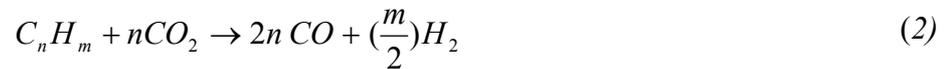
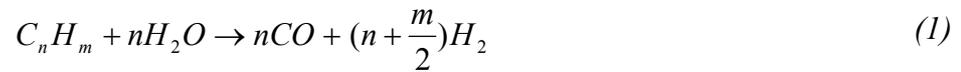
Les exemples de la littérature peuvent aller de l'appareil de laboratoire jusqu'aux unités industrielles. La recherche d'un catalyseur est également liée à la conception du réacteur et au type de biomasse utilisée. Cependant, les critères pour le choix du catalyseur restent fondamentalement les mêmes :

- Le catalyseur doit être efficace dans l'élimination des goudrons,
- Si le produit visé est le gaz de synthèse, le catalyseur doit être capable de reformer les hydrocarbures,
- Le catalyseur doit conduire à un rapport CO/H₂ adéquat pour le procédé visé,
- Le catalyseur doit résister à la désactivation par formation de carbone ou par coalescence,
- Le catalyseur doit être facilement régénérable,
- Le catalyseur doit être mécaniquement résistant,
- Le catalyseur doit être bon marché.

Un catalyseur qui réforme les composés organiques condensables et le méthane promet d'augmenter l'efficacité globale de la conversion d'environ 10%. Par l'étude de la gazéification sous air, Lindmann³² indique que l'utilisation de catalyseurs conduit à une consommation d'oxygène plus faible, une meilleure récupération de la chaleur et une conversion plus importante que dans les procédés basés sur des techniques non catalytiques.

La décomposition catalytique des hydrocarbures indésirables est déjà connue pour la purification des gaz chauds. Les catalyseurs utilisés dans ce procédé sont responsables, à la fois de la purification et de l'ajustement de la composition des produits gazeux. L'étape de purification des gaz chauds est obtenue par passage du gaz provenant du réacteur sur un catalyseur solide dans un lit fluidisé ou un lit fixe dans des conditions de température et de pression compatibles avec celles de la gazéification.

Les hydrocarbures peuvent être réformés à la surface d'un catalyseur avec de l'eau (Eq. (1)), du CO₂ (Eq. (2)) ou le mélange des deux pour produire davantage de CO et de H₂. (Voir aussi Figure 5)



Le craquage thermique des hydrocarbures est aussi possible. Cependant, cette opération est peu intéressante car elle requiert des températures supérieures à 1100°C pour obtenir une purification efficace et conduit à la formation de suies.

Parmi les catalyseurs de gazéification de la biomasse, on notera d'une part les oxydes alcalins et d'autre part les oxydes non métalliques et les oxydes métalliques supportés qui sont essentiellement actifs en reformage des goudrons. Ces derniers sont utilisés comme catalyseurs primaires (réacteur de gazéification) ou secondaires (réacteur de purification).

I.5.1 Métaux alcalins

Les oxydes de métaux alcalins favorisent la gazéification. Ce ne sont pas des catalyseurs de reformage des goudrons. Les sels alcalins sont mélangés directement avec la biomasse dans le réacteur. L'étude de la pyrolyse de la cellulose et de la biomasse a montré que les oxydes de métaux alcalins favorisent la formation de charbon au cours de la conversion thermochimique^{33,34,35}. Une plus faible conversion de charbon augmente la proportion de cendres. Le fait que les oxydes alcalins soient difficiles à récupérer pour un recyclage fait qu'ils sont inintéressants pour une application commerciale.

I.5.2 Oxydes non métalliques

I.5.2.1 Dolomite

La dolomite est très intéressante car ce catalyseur peu onéreux réduit les goudrons d'une manière significative³⁶⁻⁵⁰.

La dolomite est un minéral de magnésium et calcium de formule générale MgCO₃·CaCO₃ qui est utilisé pour l'obtention du magnésium par réduction thermique. Sa composition varie selon son origine mais la dolomite contient généralement 30% en masse de

CaO, 21% en masse de MgO et 45% en masse de CO₂ ainsi que des traces de SiO₂, Fe₂O₃ et Al₂O₃.

Les dolomites ne sont pas vraiment actives pour la réduction des goudrons si elles ne sont pas calcinées. La calcination conduit à la décomposition du carbonate et permet l'obtention de l'oxyde MgO-CaO par élimination de CO₂. L'efficacité des dolomites est donc liée à la formation de l'oxyde mixte et restreinte à une utilisation à haute température (800-900°C). La dolomite calcinée perd également son activité de réduction des goudrons si la pression partielle en CO₂ est plus grande dans le réacteur que la pression de décomposition de la dolomite. Ceci est important si la gazéification a lieu sous pression. Dans ce cas, pour maintenir l'activité de la dolomite, la température du procédé doit être augmentée. La calcination induit aussi une diminution de la surface spécifique et rend la dolomite friable. Le phénomène d'attrition et la formation de petites particules rendent son utilisation délicate dans les réacteurs à lit fluidisé.

1.5.2.2 Olivine

L'olivine est une alternative à la dolomite. Ce minéral abondant dans la croûte terrestre contient de l'oxyde de magnésium, de l'oxyde de fer et de la silice. Sa formule générale est (Mg_{1-x}Fe_x)₂SiO₄ avec une teneur en fer (x) qui peut varier d'un gisement à l'autre mais qui reste proche de 0,1 pour la plupart des olivines. L'olivine a été reconnue comme étant le matériau le plus prometteur pour le craquage des goudrons en lit fluidisé⁵¹. Cependant, très peu de travaux ont été réalisés jusqu'à ce jour^{16,52,53,54}.

L'olivine, dont la dureté est comparable à celle du sable, est plus résistante à l'attrition que la dolomite. Rapagna et al.⁵⁴ ont observé qu'elle conduit à de bonnes performances pour la destruction des goudrons et à une activité comparable à la dolomite calcinée pour la gazéification de la biomasse (Tableau 3).

Tableau 3. Comparaison de différents matériaux utilisés comme lit catalytique
(Vapeur/Biomasse = 1, T = 770 °C, durée : 1 heure)⁵⁴.

Fluidised bed material	Sand	Dolomite CaMg(CO ₃) ₂	Olivine (Mg, Fe) ₂ SiO ₄
Dry gas yield (Nm ³ / kg of daf biomass)	1.1	1.9	1.7
Gas composition (vol%)	H ₂	43.6	52.2
	CO	33.2	23.0
	CO ₂	11.7	16.9
	CH ₄	11.5	7.9
Water conversion (%)	6	39	27
Average tar content (g / Nm ³ of dry gas)	43	0.6	2.4
Char yield (g / kg of raw biomass)	102	30	36

less active crumbly active and hard

L'olivine semble être un bon compromis entre le sable (dureté) et la dolomite (activité). Ces auteurs indiquent une diminution de la teneur en goudrons supérieure à 90% passant de 43 g.Nm⁻³ de gaz sec pour le sable seul à 2,4 g.Nm⁻³ de gaz sec pour l'olivine seule. L'olivine est donc un matériau intéressant comme catalyseur de reformage des goudrons par une méthode primaire dans les gazéificateurs à lit fluidisé.

Il reste encore une ambiguïté à propos de l'utilisation future de l'olivine comme catalyseur pour la décomposition (reformage) des goudrons. Bien que l'activité de l'olivine ait été démontrée, le mécanisme de la réaction des goudrons en présence d'olivine et la compréhension de l'activité de l'olivine ne sont pas actuellement bien établis.

I.5.3 Catalyseurs à base de Ni

Une grande diversité de catalyseurs à base de nickel est disponible sur le marché grâce à leurs applications dans l'industrie pétrochimique du reformage du méthane et du naphtha. Ils sont également efficaces pour la gazéification de la biomasse et indiqués non seulement pour l'élimination des goudrons mais aussi pour la diminution du méthane et la conversion du gaz à l'eau permettant de modifier le rapport H₂/CO. Utilisés en gazéification de la biomasse, ils permettent une augmentation de la production d'H₂ et de CO, une diminution substantielle des hydrocarbures aromatiques et du méthane si le catalyseur travaille au-dessus de 740°C. Le nickel catalyse également la destruction des composés azotés comme l'ammoniac en azote et en hydrogène.

Le mécanisme simplifié de reformage des goudrons sur nickel peut être décrit de la manière suivante⁵⁵. Le méthane ou les autres hydrocarbures sont absorbés dissociativement sur le site métallique où la réaction de déshydrogénation catalysée se produit. L'eau est aussi adsorbée dissociativement sur le support du nickel avec formation de groupements hydroxyles de surface et d'oxycarbonate en présence de CO₂ sur les supports basiques. A une température donnée, les groupements OH du support migrent sur le site métallique, oxydant les fragments hydrocarbonés et le carbone de surface en CO. L'hydrogène est formé par association des hydrures absorbés.

L'utilisation des catalyseurs au nickel est limitée par leur désactivation due à de nombreux phénomènes tels que : l'empoisonnement par les sulfures, les chlorures métalliques, les oxydes alcalins et la formation de coke à la surface. Celle-ci est d'autant plus importante que la quantité de goudrons dans les gaz est élevée. Ce coke peut être éliminé par régénération du catalyseur à température élevée et sous oxygène ou air. Cependant, des régénérations successives à haute température conduisent à la coalescence du nickel, à des transformations de phase, voir à une volatilisation. La perte de nickel pose des problèmes économiques mais aussi environnementaux liés à sa toxicité.

La littérature traite, dans de nombreuses études, de l'utilisation de catalyseurs commerciaux au nickel pour le reformage des goudrons. La diversité de leur formulation provient des quantités variables de nickel, de la nature du support et de l'addition de différents promoteurs.

Initialement, les catalyseurs au nickel ont été testés comme catalyseurs primaires avec pour objectif la réduction de la teneur en goudrons dans les gaz produits par la gazéification et ils ont eu peu de succès⁵⁶. La formation de coke et les phénomènes d'attrition conduisent à une chute rapide d'activité en conversion des goudrons. De ce fait, ces catalyseurs sont généralement utilisés dans des réacteurs secondaires à lit fixe. Dans de nombreux cas, ils ont été utilisés en complément de catalyseurs à base de dolomite calcinée. De nouvelles formulations catalytiques à base de nickel ou d'autres métaux de transition ont été récemment optimisées pour le reformage des goudrons.

Comme discuté précédemment, l'utilisation des catalyseurs est limitée par leur désactivation. Différents promoteurs ou supports permettant d'améliorer l'activité, la durée de vie, la résistance à l'empoisonnement, à la formation de coke ont été préparés. Bangala et

al.^{57,58} ont décrit le développement d'un catalyseur qui incorpore un oxyde de terre rare et un promoteur métallique dans de l'alumine. Ce catalyseur est un Ni-Cr supporté sur γ -alumine dopée par MgO et La₂O₃. L'addition de Cr aide à maintenir le nickel sous sa forme active en empêchant la formation de carbure de nickel, l'addition de MgO conduit à la formation de la phase spinelle MgAl₂O₄ plus résistante que Al₂O₃, enfin, l'addition de La₂O₃ diminue la vitesse de formation de carbone par la promotion de sa vapogazéification sur la surface catalytique. Une excellente description de l'effet des différents promoteurs et additifs est donnée. Les performances initiales ont été jugées excellentes avec une grande conversion et une désactivation faible après 100h de test. On peut cependant avoir quelques craintes liées à l'utilisation du chrome compte-tenu de la volatilité de ses oxychlorures.

Dans notre laboratoire, Provendier et al.^{59,60} ont développé la préparation d'une perovskite tri-métallique La-Ni-Fe par la méthode dite sol-gel. Le catalyseur a une forte activité en reformage du méthane et conduit à une faible formation de carbone. Testé à 800°C dans un lit secondaire après le réacteur de gazéification à lit fluidisé^{61,62} contenant de l'olivine (Tableau 3), il donne des résultats très prometteurs : 90% de conversion des goudrons et production d'un gaz contenant environ 0,3g .Nm⁻³ de goudrons.

Ces résultats ont conduit à l'idée de combiner l'olivine pour son activité en reformage des goudrons issus de la biomasse et sa grande dureté avec le nickel pour son succès comme catalyseur de vaporeformage. Un catalyseur primaire au nickel supporté sur olivine a donc été développé. Lors des premiers essais, la perovskite LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O₃ a été imprégnée sur l'olivine et le catalyseur a été testé en lit fluidisé. Le système La-Ni-Fe/olivine ne résistait pas à l'attrition au cours du test et le catalyseur, après des débuts prometteurs, retrouvait l'activité de l'olivine seule après un court temps de réaction⁶³.

Dans un deuxième temps, une nouvelle famille de catalyseurs a été développée au laboratoire par Courson et al.⁶³⁻⁶⁶ pour laquelle le nickel est directement imprégné sur l'olivine naturelle afin d'obtenir des catalyseurs contenant 2,8% en masse de Ni après calcination à différentes températures (900, 1100 et 1400°C). Le catalyseur calciné à 1100°C présente la meilleure activité en reformage du méthane au CO₂.

I.5.4 Conclusion

La meilleure solution pour la purification des gaz issus de la gazéification de la biomasse passe par la réduction catalytique des goudrons et le reformage du méthane à partir de catalyseurs (existants ou futurs). L'élimination des goudrons, le reformage du méthane et l'ajustement du rapport H_2/CO peuvent être obtenus en une seule étape. Un tel procédé permet d'éviter la production d'eau résiduelle et le reformage des goudrons étant intégré dans le procédé, le rendement thermodynamique global est maintenu. En effet, la purification des gaz se fait à la même température que la gazéification et l'énergie chimique de conversion des goudrons est récupérée par les gaz produits.

Le meilleur procédé actuellement sur le marché pour le reformage des goudrons comporte deux réacteurs à lits fixes : le premier, appelé lit de garde est constitué de dolomite calcinée, le second d'un catalyseur de reformage au nickel travaillant aux environs de 800°C. Ce concept deux lits, bien que non idéal, a démontré son efficacité et peut être utilisé pour purifier les gaz produits par n'importe quel procédé de gazéification. La sélection du catalyseur idéal à base de nickel n'est pas encore définitive. Les catalyseurs industriels de vaporeformage ont été testés, mais de nouveaux types de catalyseurs ont un fort potentiel de durée de vie qui doit être confirmé. Plusieurs de ces catalyseurs ont une résistance mécanique élevée permettant leur utilisation en lit fluidisé. Dans les procédés de gazéification en réacteur à lit fluidisé pour lesquels l'olivine est choisie comme matériau du lit, le lit de garde peut être potentiellement éliminé.

L'amélioration des procédés de gazéification de la biomasse et de purification des gaz produits passe par la mise au point d'un catalyseur présentant une grande résistance mécanique pour une utilisation en lit fluidisé et ne nécessitant pas la présence d'un second réacteur à lit fixe. Une solution au problème a été proposée, lors d'études antérieures dans notre laboratoire, avec un catalyseur nickel supporté sur olivine actif en reformage du méthane. Cependant, ce catalyseur doit être optimisé et testé dans une large gamme de conditions opératoires. L'optimisation du catalyseur nécessite la compréhension de la structure et de la cause de l'activité du support olivine ainsi que la préparation d'un catalyseur Ni/olivine ayant les propriétés désirées.

I.6 Utilisation de l'olivine naturelle comme support catalytique

I.6.1 Propriétés de l'olivine

L'olivine est une solution solide dont la composition varie entre celle de Mg_2SiO_4 (forstérite) et celle de Fe_2SiO_4 (fayalite). Ce matériau, le plus abondant de la croûte terrestre⁶⁷, est de préférence situé dans les roches ignées. Son point de fusion élevé (entre 1205°C pour la fayalite et 1890°C pour la forstérite) fait de l'olivine riche en Mg un matériau réfractaire utilisé dans les industries céramiques et métallurgiques. L'olivine possède une dureté élevée, comparable à celle de la silice (Tableau 4), procurant une bonne résistance à l'attrition.

Tableau 4. Dureté de différents matériaux⁶⁸.

<i>Matériau</i>	<i>Formule</i>	<i>Mohs</i>
<i>Dolomite</i>	$CaMg(CO_3)_2$	3,5
<i>Olivine</i>	$(Mg,Fe)_2SiO_4$	6,5-7
<i>Quartz</i>	SiO_2	7
<i>Carborundum</i>	SiC	9.3
<i>Diamant</i>	C	10

I.6.2 Intérêt de l'olivine naturelle comme support de métaux

L'olivine naturelle présente de nombreux avantages comme support pour les métaux dans le but d'obtenir un catalyseur primaire de reformage du méthane ou des goudrons dans la gazéification de la biomasse en lit fluidisé.

- Activité en gazéification de la biomasse et en élimination des goudrons.
- Dureté procurant une bonne résistance à l'attrition (lit fluidisé).
- Stabilité thermique, résistance aux températures élevées.
- Caractère basique qui conduit à une plus faible formation de dépôts carbonés comme montré pour le nickel déposé sur support basique.
- Prix de revient bas.
- Suppression du lit fixe secondaire contenant un catalyseur au nickel.

I.7 Objectifs du travail

I.7.1 Présentation générale du contrat

I.7.1.1 Les partenaires

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'un contrat européen, entre les partenaires suivants :

- *University of L'Aquila, Chemical Engineering Department (UNIVAQ) Italy*
- *Technical University of Vienna, Institute of Chemical Engineering, Fuel and Environmental Technology (TUV) Austria*
- *University College London, Chemical Engineering Department (UCL) United Kingdom*
- *University of Strasbourg, Ecole de Chimie, Polymères et Matériaux (ECPMS) France*
- *Ansaldo Ricerche Srl (ARI) Italy*
- *PALL Schumacher Umwelt- und Trenntechnik GmbH (SUT) Germany*
- *Italian National Agency for New Technology, Energy and the Environment (ENEA) Italy*

I.7.1.2 Objectif global du contrat

L'objectif du précédent projet EC-JOR3-CT97-0196 était le développement d'un procédé de gazéification pour la production d'un gaz riche en hydrogène à partir de la biomasse. Pour réaliser ce projet, une unité pilote de 500kWth a été construite et testée, un catalyseur pour lit fluidisé a été préparé et testé montrant une très bonne activité de gazéification avec une augmentation de la production d'hydrogène et une diminution de la formation des goudrons.

L'objectif global du présent contrat européen « *Clean Energy from Biomass* » ENK-5-CT 2000-00314 était le couplage du réacteur de gazéification de biomasse avec une pile à combustible pour la fabrication d'électricité avec une bonne efficacité dans une zone décentralisée.

Le procédé de gazéification en lit fluidisé comprenant le gazéifieur *FICFB* a été sélectionné, pour la production d'un gaz riche en hydrogène utilisable dans les piles à

combustible. La vapeur d'eau est l'agent de gazéification et un système catalytique est utilisé comme matériau du lit fluidisé pour accroître l'hydrogène produit et diminuer la formation de goudrons dans les gaz formés.

Le projet est centré sur l'étude du couplage du réacteur pour la gazéification de la biomasse et de la pile à combustible.

Le schéma général du procédé est donné dans la Figure 13.

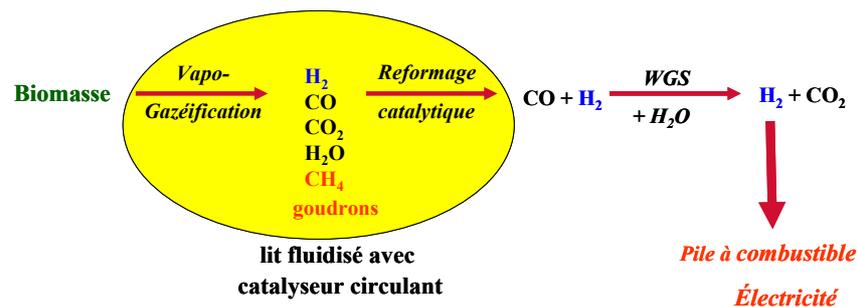


Figure 13. Schéma général du procédé de production d'un gaz riche en hydrogène utilisable dans les piles à combustible.

La biomasse et la pile à combustible sont toutes les deux parmi les priorités des actions clés du 5^{ème} Programme Cadre Européen. Pour prouver la possibilité technique d'une telle intégration, une unité pilote de 500kW (Figure 14) a été mise en route incluant :

- Un réacteur de gazéification de 500 kWth : *fast internally circulating fluidised bed (FICFB)*. La qualité du gaz produit (concentration en hydrogène élevée, taux de goudrons bas) est augmentée par l'addition d'un catalyseur au nickel dans le lit fluidisé.
- Une nouvelle unité de purification des gaz avec comme principal rôle l'élimination des dérivés sulfurés et chlorés par absorption et filtration du gaz par des filtres céramiques.
- Une pile à combustible aux carbonates fondus (MCFC) de 125 kWth.



Figure 14. Unité pilote incluant un réacteur (FICFB) de gazéification de 500KWth, l'unité de purification du gaz et une pile à combustible au carbonate fondu de 125kWe (ENEA, Trisaia, Italie).

Le catalyseur Ni/Olivine optimisé avant le test dans le gazéifieur de 500kW sera d'abord testé en réacteur pilote de 100kW à Université de Vienne.

Des tests seront réalisés afin de montrer pleinement la viabilité économique de telles unités dans le but d'une commercialisation à court ou moyen terme.

1.7.1.3 Nos objectifs dans ce contrat

Nos objectifs dans le contrat sont le développement (y compris les caractéristiques avant et après test), le test dans un large éventail de conditions opératoires et la préparation à grande échelle d'un catalyseur Ni-olivine efficace et utilisable pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé. Le rôle du catalyseur est de favoriser le reformage du méthane produit, d'éliminer les goudrons également par reformage et ainsi d'augmenter la quantité d'hydrogène produite. Le catalyseur doit être stable dans le temps et dans les conditions opératoires, être résistant à l'attrition et à la désactivation par dépôt de carbone. Une approche cinétique du reformage des goudrons où le toluène est une molécule témoin doit être tentée.

I.7.2 Objectif de ce travail

Nous avons vu que le procédé FICFB semble être le système le plus performant pour la gazéification de la biomasse, que la meilleure solution pour obtenir un gaz pur avec une concentration faible en goudrons et avec une production d'hydrogène élevée est l'utilisation d'un système catalytique en lit fluidisé.

L'objectif de ce travail de thèse a été de développer et d'optimiser la préparation d'un catalyseur fonctionnant en lit fluidisé, efficace pour le reformage des goudrons et du méthane produisant une quantité élevée d'hydrogène.

La recherche d'un catalyseur possédant une activité en reformage des hydrocarbures, une sélectivité vers le gaz de synthèse, une grande résistance mécanique et une formation de carbone minimale nous a conduit à conjuguer les avantages de l'olivine naturelle avec ceux des catalyseurs au nickel. Pour cela, nous avons décidé d'utiliser l'olivine comme support auquel nous allons incorporer le nickel.

Pour la réalisation de ces objectifs, la première partie du travail présentée au chapitre II traite de l'optimisation du catalyseur. Le développement d'interactions fortes Ni-support (olivine) et la réductibilité contrôlée du nickel sont les deux points clés de la réussite de la préparation du système catalytique. Différents paramètres ont été étudiés pour cette optimisation. Le système obtenu a alors été caractérisé par plusieurs méthodes physico-chimiques montrant ces interactions fortes métal-support qui sont cruciales pour une résistance à l'attrition et une formation limitée de dépôts carbonés.

L'influence des différents paramètres de préparation et de réactions sur l'activité catalytique est présentée dans le chapitre III. Tout d'abord, nous avons étudié le reformage à sec du méthane afin de définir le catalyseur optimisé. L'étude principale a ensuite été effectuée sur le reformage des goudrons avec le toluène comme molécule modèle. Dans les deux réactions, notre étude s'est focalisée sur l'activité de transformation, la sélectivité vers l'hydrogène, le vieillissement et la désactivation par dépôt carboné. Le reformage des goudrons a fait l'objet d'une étude approfondie permettant de définir quelques paramètres cinétiques.

Une application semi-industrielle du meilleur des catalyseurs testés a ensuite été réalisée dans les conditions réelles de la gazéification de la biomasse en lit fluidisé (FICFB pilote de

100kW) à l'Université de Vienne (Autriche), afin de valider les résultats catalytiques obtenus en laboratoire avant de tester le catalyseur en pilote de 500kW.

L'étude des systèmes catalytiques après tests est traitée dans le chapitre IV. Elle met en évidence l'évolution ou la relative stabilité des catalyseurs dans les différentes conditions de réactions testées et permet de comparer l'influence de chacune des réactions sur l'état final des catalyseurs, ainsi que sur la formation de carbone. A l'issue des caractérisations après tests, des propositions sont faites pour expliquer les résultats obtenus en réactivité.

Références bibliographiques

- ¹ International Energy Agency, *World energy outlook*, Paris (2000).
- ² European Commission, *Energy for the Future: Renewable Energy Sources—White Paper for a Community Strategy and Action Plan*. COM (97) 599, Final of 26.11.97, Brussels, (1997).
- ³ P. McKendry, *Bioresource Technology* **83** (2002) 37.
- ⁴ IEA Bioenergy, *The Role of Bioenergy in Greenhouse Gas Mitigation*, Position Paper, New Zealand, (1998).
- ⁵ IEA Energy Balances of non-OECD Countries, 2001a. International Energy Agency, (2002).
- ⁶ IEA Energy Balances of OECD Countries, 2001b. International Energy Agency, (2002).
- ⁷ A. Bauen, M. Kaltschmitt, *Proceedings of 1st World Biomass Conference*, Ed. James & James, London (2001).
- ⁸ R. Gross, M. Leach, A. Bauen, *Environment International* **29** (2003) 105.
- ⁹ EU, 1999. *Biomass Conversion Technologies*, EUR 18029 EN ISBN 92-828-5368-3.
- ¹⁰ A.V. Bridgwater, *Chemical Engineering Journal* **91** (2003) 87.
- ¹¹ A.V. Bridgwater, G.V.C. Peacocke, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **4** (1) (1999) 1.
- ¹² A.V. Bridgwater et al., *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **6** (2002) 181.
- ¹³ F. Goudriaan, P.F.A. van Grinsven, J.E. Naber, "Energetische und stoffliche Nutzung von Reststoffen", DGMK Tagungsbericht, 9401 (1994) 194.
- ¹⁴ K. Maniatis, "Progress in Thermochemical Biomass Conversion", Ed. A.V. Bridgwater, Blackwell Scientific Publications, Oxford, UK (2001) 1.
- ¹⁵ A.V. Bridgwater *Fuel* **74** (5) (1995) 631.

- ¹⁶ H. Hofbauer, et al. *12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, Amsterdam, June (2002).
- ¹⁷ H. Hofbauer, R. Rauch, *Progress in Thermochemical Biomass Conversion Conference*, Innsbruck, Sept. (2000).
- ¹⁸ J.P.A. Neeft, H.A.M. Knoef, P. Onaji, Novem Report No. 9919. Energy from Waste and Biomass (EWAB), Netherlands (1999).
- ¹⁹ <http://www.btgworld.com/technologies/tar-removal.html>
- ²⁰ D.C. Elliott, ACS Symposium Series 376, "Pyrolysis Oils from Biomass", Ed. E.J. Soltes and T. A. Milne, Denver, CO. April (1987).
- ²¹ M. Kaltschmitt, C. Rosch, Research Report AIR-CT94-2284, IER, Universität Stuttgart (1998) 47.
- ²² T.A. Milne, R.J. Evans., NREL, Golden, CO, USA, Report no. NREL/TP-570-25357 (1998).
- ²³ L. Devi, K.J. Ptasinski, F. J. J. G. Janssen, *Biomass and Bioenergy* **24** (2003) 125.
- ²⁴ I. Narváez, J. Corella, A. Orío, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 317.
- ²⁵ J. Corella, M.P. Aznar, J. Gil, M.A. Caballero, *Energy and Fuels* **13** (1999) 1122.
- ²⁶ C.M. Kinoshita, Y. Wang, J. Zhou, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **29** (1994) 169.
- ²⁷ Q. Yu, C. Brage, G. Chen, K. Sjöström, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **40–41** (1997) 481.
- ²⁸ Q. Yu, C. Brage, G. Chen, K. Sjöström, *Biomass and Bioenergy* **18** (2000) 87.
- ²⁹ D. Sutton, B. Kelleher, J.R.H. Ross, *Fuel Processing Technology* **73** (2001) 155.
- ³⁰ H. Hofbauer, T. Fleck, G. Veronik, R. Rauch, H. Mackinger, E. Fercher, *Developments in thermochemical biomass conversion*. Ed. A.V. Bridgwater, Boocock DGB, London: Blackie (1997) 1016.

-
- ³¹ E. Fercher, H. Hofbauer, T. Fleck, R. Rauch, G. Veronik, *Proceedings of the Tenth European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry*, Würzburg (1998) 280.
- ³² N. Lindman, *Proceedings of Conference on Energy from Biomass and Wastes V*, Lake Buena Vista, Elsevier, Amsterdam (1981) 89.
- ³³ M.J. Antal, G. Várhegyi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 703.
- ³⁴ K. Raveendran, A. Ganesh, K.C. Khilar, *Fuel* **74**(5), (1995) 631.
- ³⁵ G.N. Richards, G. Zheng, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **21** (1991) 133.
- ³⁶ A. Orío, J. Corella, I. Narváez, *Proceedings of Conference on Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Banff, Canada, (1996) 1144.
- ³⁷ J. Delgado, M.P. Aznar, J. Corella, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 1535.
- ³⁸ V. Vassilatos, G. Taralas, K. Sjöström, E. Björnbom, *Can. J. Chem. Eng.* **70** (1992) 1008.
- ³⁹ P. Pérez, P.M. Aznar, M.A. Caballero, J. Gill, J.A. Martin, J. Corella, *Energy Fuel* **11** (1997) 1194.
- ⁴⁰ J. Corella, J. Herguido, J. Gonzales-Saiz, J. Trujillo, *Research in Thermochemical Biomass Conversion*, Ed. A.V. Bridgwater, J.L. Kuester, Elsevier Applied Science, London (1988) 754.
- ⁴¹ I. Narváez, A. Orío, M.P. Aznar, J. Corrella, *Ind. Eng. Chem. Res.* **35** (1996) 2110.
- ⁴² C. Myren, C. Hörnell, K. Sjöström, Q. Yu, C. Brage, E. Björnbom, *Proceedings of Conference on Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Banff, Canada (1996) 1170.
- ⁴³ H. Aldén, E. Björkman, M. Carlsson, L. Waldheim, *Proceedings of Conference on Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, Interlaken (1992) 216.
- ⁴⁴ P.A. Simell, N. Hakala, H.E. Haario, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 42.

- ⁴⁵ G. Taralas, *Proceedings of Conference on Advances in Thermochemical Biomass Conversion*, Interlaken (1992) 296.
- ⁴⁶ H. Aldén, P. Hagstrom, A. Hallgren, L. Waldheim, *Proceedings of Conference on Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Banff, Canada (1996) 1131.
- ⁴⁷ P.A. Simell, J.O. Hepola, A. Krause, *Fuel* **76** (1997) 1117.
- ⁴⁸ M.P. Aznar, J. Corella, J. Gill, J.A. Martin, M.A. Caballero, A. Olivares, E. Frances, *Proceedings of Conference on Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Banff, Canada, (1996) 1117.
- ⁴⁹ G. Lammers, A.A.C.M. Beenackers, *Proceedings of Conference on Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Banff, Canada (1996) 1179.
- ⁵⁰ C. Ekström, N. Lindman, R. Pettersson, *Proceedings of Conference on Developments in Thermochemical Biomass Conversion*, Banff, Canada (1996) 601.
- ⁵¹ D. Dayton, NREL, Golden, CO, USA, Report no. NREL/TP-510-32815 (2002).
- ⁵² L. Devi, W.L.C. van Pol, K. J. Ptasinski, F.J.J.G. Janssen, *Proc. Topical Conf. on Envisioning Biorefineries: Chemicals and Materials from Renewable Feedstocks*. AIChE Annual Meeting; Ed. San Francisco (CA), (2003) 1.
- ⁵³ C. Rosén, E. Björnbom, Q. Yu, K. Sjöström, *Developments in thermochemical biomass conversion*, Ed. A.V. Bridgwater, Boocock DGB, London: Blackie (1997) 817.
- ⁵⁴ S. Rapagná, N. Jand, A. Kiennemann, P.U. Foscolo, *Biomass and Bioenergy* **19** (2000) 187.
- ⁵⁵ L. Garcia, R. French, S. Czernik, E. Chornet, *Appl. Catal. A* **201** (2000) 225.
- ⁵⁶ E.G. Baker, L.K. Mudge, M.D. Brown, *Ind. Eng. Chem. Res.* **26**(7) (1987) 1335.
- ⁵⁷ D.N. Bangala, N. Abatzoglou, J.P. Martin, E. Chornet, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**(10) (1997) 4184.
- ⁵⁸ D.N. Bangala, N. Abatzoglou, E. Chornet, *AIChE Journal* **44** (1998) 927.

-
- ⁵⁹ H. Provendier, « *Etude de la solution solide $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_3$ comme précurseur de catalyseur pour la transformation du méthane en gaz de synthèse* » Thèse de l'U.L.P. de Strasbourg (France), (1999).
- ⁶⁰ H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, *C. R. Acad. Sci. Paris, Serie IIc, Chimie : Chemistry* **4** (2001) 57.
- ⁶¹ S. Rapagná, H. Provendier, C. Petit, A. Kiennemann, P. U. Foscolo, *Biomass and Bioenergy* **22** (2002) 377.
- ⁶² S. Rapagná, N. Jand, P.U. Foscolo, *Proceedings of the Tenth European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy and Industry*, Würzburg, Germany (1998) 1720.
- ⁶³ H. Hofbauer, R. Rauch, “*Hydrogen-rich gas from biomass steam gasification*”, Publishable Final Report, Contract JOR3CT970196 (2001).
- ⁶⁴ A. Kiennemann, C. Petit, C. Courson, P.U. Foscolo, S. Rapagná, D. Matera, PCT Patent Application No. PCT/FR01/01547 (2001).
- ⁶⁵ C. Courson, E. Makaga, C. Petit, A. Kiennemann, *Catal. Today* **63** (2000) 427.
- ⁶⁶ C. Courson, L. Udrón, C. Petit and A. Kiennemann, *Science and Technology of Advanced Materials* **3** (2002) 271.
- ⁶⁷ A.E. Ringwood, in: “*Composition and Petrology of the Earth's Mantle*”, Ed. McGraw-Hill, New York (1975) 618.
- ⁶⁸ CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Inc. (2000).

Chapitre II : Préparation et caractérisation des catalyseurs Ni/olivine

II.1 Introduction

Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées. Selon la méthode de préparation, il est possible d'obtenir différentes morphologies de catalyseurs, des compositions de phases variables, des systèmes présentant des interactions métal – support plus ou moins importantes. Ceci aura une forte incidence sur l'activité et la stabilité catalytique. De plus, nous avons dû tenir compte, dans notre travail, de la nécessité de développer la préparation du catalyseur jusqu'à l'échelle industrielle. C'est pourquoi, nous avons choisi la méthode de préparation par imprégnation qui est la moins onéreuse et a priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle. Pour rationaliser la méthode de préparation, nous avons étudié différents paramètres comme : la température de calcination, la nature des précurseurs de nickel, le pourcentage de nickel ajouté.

Ce chapitre décrira tout d'abord les propriétés du support olivine (structure, évolution en fonction de la température de calcination et réductibilité) pour mieux comprendre et mieux dissocier les propriétés liées à l'olivine seule de celles liées à l'ajout de nickel. Ensuite, nous examinerons l'effet des paramètres de préparation sur le catalyseur Ni/Olivine et nous étudierons sa réductibilité. Cette étude nous permettra de proposer la meilleure méthode de préparation du catalyseur pour satisfaire aux propriétés nécessaires pour la réaction de gazéification de la biomasse en lit fluidisé (voir chapitre I). La méthode de préparation ainsi définie sera utilisée pour des préparations à plus grande échelle destinées à une installation pilote.

II.2 Structure de l'olivine

L'olivine et les composés en dérivant ont une formule générale M_2SiO_4 où M est un métal divalent (Mg, Fe, Mn, Ni) ou un mélange de ceux-ci. L'olivine cristallise dans le système orthorhombique, son groupe d'espace est $Pnma$. C'est un orthosilicate (contient des tétraèdres discrets SiO_4^{4-}) dans lequel les ions oxygène forment un arrangement hexagonal compact. La structure idéale, avec les atomes d'oxygène positionnés en structure hexagonale compacte est illustrée sur la Figure 1.

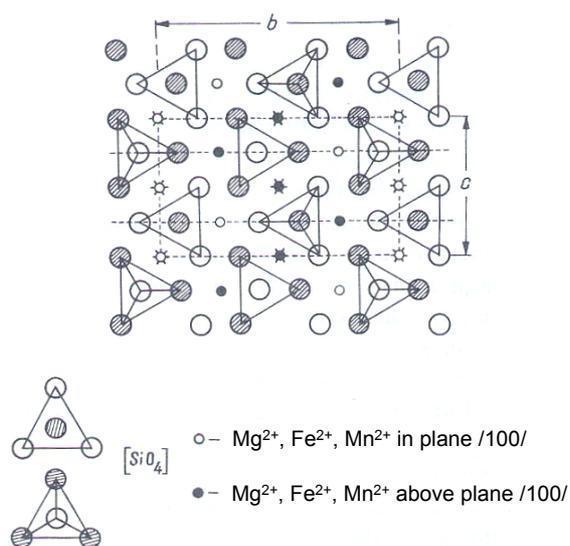


Figure 1. Plans de la structure de M_2SiO_4

Les cations M sont coordonnés six fois à l'oxygène et occupent la moitié des sites octaédriques disponibles, formant des chaînes d'octaèdres en zigzag le long de $[001]$ alors que les atomes de silice occupent 1/8 des sites tétraédriques disponibles¹.

Les positions cationiques tétraédriques et les positions cationiques octaédriques sont présentées sur la Figure 2.

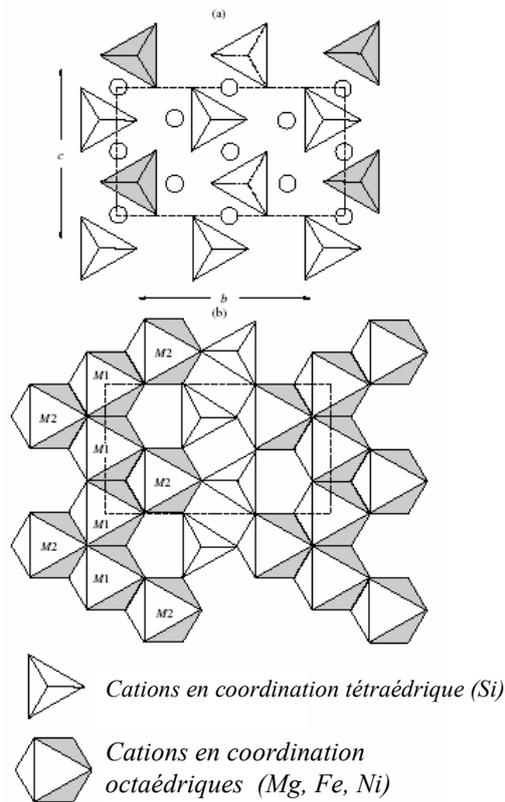


Figure 2. Structure de l'olivine. Le plan représenté est perpendiculaire à l'axe a : a) positions cationiques tétraédriques, b) positions cationiques octaédriques².

Les cations occupent deux sites M1 et M2 cristallographiquement distincts (Figure 2b) avec différentes distances M-O ($d_{M1-O} = 2,095 \text{ \AA}$; $d_{M2-O} = 2,131 \text{ \AA}$). M1 occupe le plus petit des octaèdres distordus, avec une symétrie $\bar{1}$, reliant quatre arêtes octaédriques et deux arêtes tétraédriques. M2 est plus volumineux avec une symétrie m (1), reliant deux arêtes octaédriques, une arête tétraédrique et trois sommets tétraédriques. Les sites M1 et M2 se situent sur deux couches séparées, parallèles au plan (010).

La comparaison des paramètres de maille élémentaire (Tableau 1) montre qu'ils croissent avec une augmentation du rayon ionique du cation : celui de Mg^{2+} en coordination six est de 0,65Å et celui de Fe^{2+} de 0,77 Å.¹

Tableau 1. Paramètres de maille des olivines $(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$ pour $x = 1$ (forstérite) et $x = 0$ (fayalite).

Formule	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Forstérite Mg_2SiO_4 ³	5,9817(5)	10,1978(8)	4,7553(3)	290,07
Fayalite Fe_2SiO_4 ⁴	6,0870	10,4790	4,8200	307,45

II.3 Caractérisation de l'olivine naturelle

L'olivine naturelle utilisée provient d'une mine autrichienne (Magnolithe GmbH). Elle est calcinée 4 heures à 1600°C pour améliorer la tenue mécanique, broyée puis tamisée entre 400 et 600 µm. Elle sera appelée par la suite « olivine brute ». La composition de l'olivine obtenue par absorption atomique est donnée dans le Tableau 2.

Tableau 2: Analyse chimique de l'olivine.

Elément	Mg	Si	Fe	Ni	Ca	Al	Cr
Poids (%)	30,5	19,6	7,1	0,19	0,20	0,07	0,08

L'analyse chimique (composition nominale) permet d'écrire la formule globale suivante : $(Mg_{0,9}Fe_{0,1})_2SiO_4$ (formule approximative ne tenant pas compte des autres éléments mineurs : Ni, Ca, Al, Cr). Les propriétés physiques de l'olivine sont reportées dans le Tableau 3. La surface spécifique est très faible (<1m²/g) et l'olivine peut être considérée comme non poreuse.

Tableau 3: Propriétés physiques de l'olivine.

Densité apparente :	1700 – 1400 kg/m ³
Densité réelle :	3025 kg/m ³
Dureté :	6,5 – 7 (échelle de Mohs)
Point de fusion :	1760°C environ
pH :	8,9 – 9,5
Taille des grains :	400 – 600 μm
Surface BET :	< 1m ² /g

Comme indiqué dans le Tableau 2, l'olivine naturelle contient environ 7% massique de fer. Des travaux antérieurs du laboratoire en reformage du méthane avec une pérovskite $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ comme précurseur du catalyseur⁵, ont montré l'importance de la présence de fer pour accroître la stabilité du catalyseur, en particulier en limitant le dépôt de carbone. L'effet positif du fer a été attribué à la formation d'un alliage Ni-Fe dans les conditions de la réaction. De plus, le fer est connu pour être un catalyseur de la réaction inverse de la conversion du gaz à l'eau (RWGSR) et la présence de fer dans l'olivine pourrait augmenter la sélectivité vers l'hydrogène des systèmes catalytiques Ni/Olivine.

En fait, les analyses ultérieures ont montré que, dans l'olivine brute, le fer est sous deux formes : fer (II) dans la structure olivine et fer (III) en dehors de la structure olivine. Le fer (III) est sous forme d'oxydes. Il sera appelé par la suite fer libre. L'étude de l'évolution du fer présent dans la structure olivine ou sous forme d'oxydes à température élevée et sous des conditions oxydantes ou réductrices devient primordiale pour l'utilisation de l'olivine comme support du nickel dans les réactions de reformage et la compréhension du système catalytique.

L'objectif principal du paragraphe II.3.1 sera de fournir le maximum d'informations sur le devenir du fer (II) de la structure olivine lors de son oxydation.

II.3.1 Influence de la température de calcination sur l'oxydation de l'olivine brute

II.3.1.1 Introduction

L'olivine a été calcinée, sous air, à différentes températures (400, 900, 1100 et 1400°C) afin de l'étudier, dans les mêmes conditions, et comparer ensuite avec les systèmes catalytiques Ni/olivine. Les calcinations ont été réalisées selon un programme de température

comportant une montée de 20°C à la température désirée avec une pente de 3°C.min⁻¹ suivie d'un palier de 4 heures à la température donnée.

Plusieurs auteurs^{6,7,8} ont montré que la transformation dans une atmosphère oxydante de l'olivine contenant du fer conduit à l'oxydation du Fe²⁺ de la structure olivine en Fe³⁺ avec départ du fer de la structure. Le résultat est la formation d'oxydes de fer (III) appelés "libres" (hématite, magnétite, maghémite, magnésioferrite) ainsi que de SiO₂ (silice amorphe ou cristobalite), de MgO et d'enstatite (MgSiO₃). La composition exacte du mélange dépend du rapport Fe/Mg dans l'olivine, de la température et de la durée de calcination sous atmosphère oxydante.

Les oxydes de fer formés pourront conduire à la formation de fer métal en atmosphère réductrice.

Nous avons étudié ces phases par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie Mössbauer.

II.3.1.2 DRX

Pour différencier les réflexions de l'olivine de celles d'autres phases, nous avons comparé le diffractogramme théorique de (Mg_{0,9}Fe_{0,1})₂SiO₄ (Figure 3) avec les diffractogrammes de l'olivine brute et calcinée (Figure 4). Le diffractogramme théorique a été modélisé pour $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ à l'aide du logiciel CaRIne Crystallography⁹ à partir des positions cristallographiques des ions de (Mg_{0,9}Fe_{0,1})₂SiO₄ donnés par Nover et Will.¹⁰

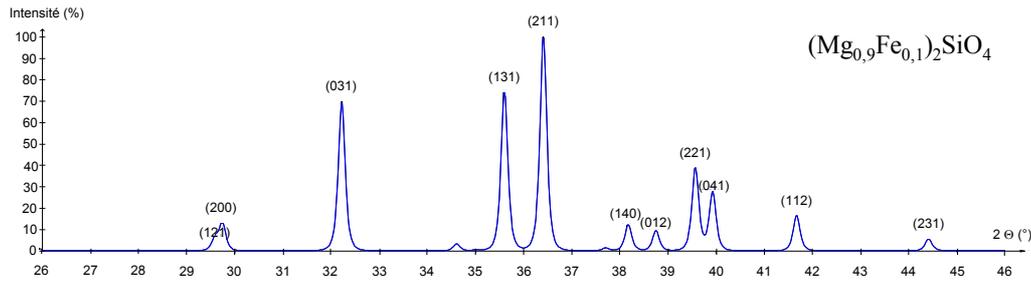


Figure 3. Diffractogramme théorique de $(Mg_{0,9}Fe_{0,1})_2SiO_4$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$).

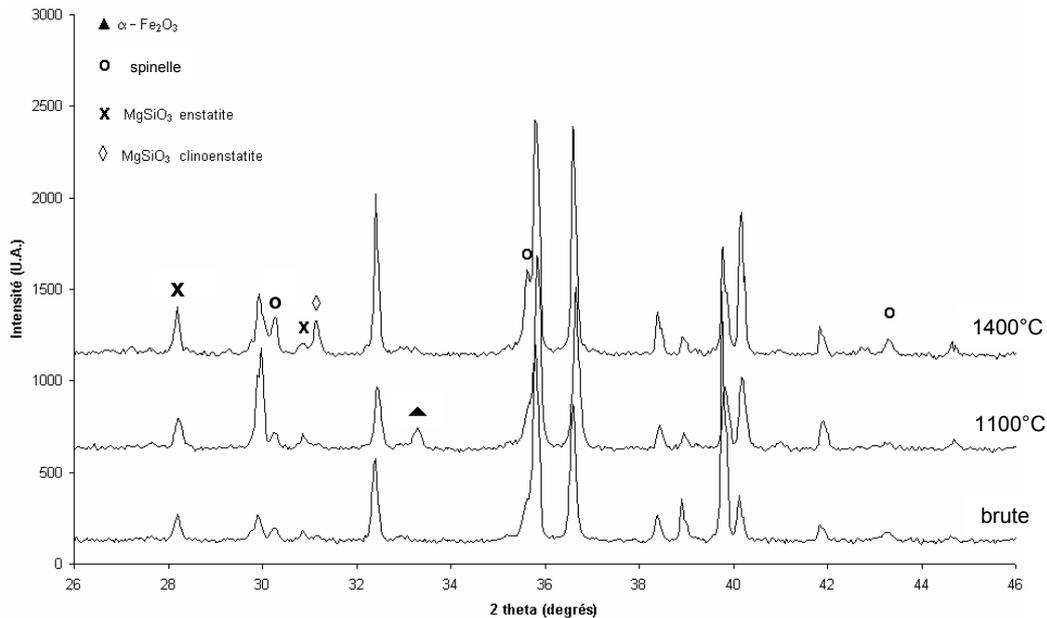


Figure 4. Diffractogrammes de l'olivine brute et de l'olivine calcinée à 1100°C et 1400°C ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$).

Le diffractogramme de l'olivine brute (Figure 4) présente les mêmes raies de diffraction que le diffractogramme théorique de $(Mg_{0,9}Fe_{0,1})_2SiO_4$ (Figure 3). Ces raies correspondent aux réflexions principales de l'olivine brute et sont proches de celles de la structure forstérite Mg_2SiO_4 .³ Additionnement les phases secondaires observées pour l'olivine brute sont $MgSiO_3$ (enstatite¹¹ : raie principale à $2\theta = 28,2^\circ$) et la phase spinelle cubique dont les raies principales (à $2\theta = 30,27^\circ$; $35,61^\circ$ et $43,35^\circ$) peuvent être attribuées à $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ou Fe_3O_4 ou à $MgFe_2O_4$ (magnésioferrite) ou encore à des solutions solides $MgFe_2O_4\text{-}Fe_3O_4$ ou $MgFe_2O_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2O_3$.¹² La DRX ne permet pas de différencier ces phases qui ont pratiquement les mêmes diffractogrammes.¹³ Pour la simplicité nous allons utilisé le nom *spinelle*, par la suite, pour désigner cette phase.

Des phénomènes différents sont observés pour des températures de calcination comprises entre 400°C et 1100°C d'une part et entre 1100°C et 1400°C d'autre part, nous amenant à distinguer ces deux zones de température.

Pour toutes les températures de calcination la phase principale de l'olivine est observée (Figure 4). Pour cette phase, la modification des intensités (raies 200 et 211) peut être attribuée à l'effet de l'orientation préférentielle.

L'échantillon calciné à 400°C ne présente aucun changement de structure ni de composition par rapport à l'olivine brute. Pour une température de calcination de 1100°C, en plus des raies de la phase olivine, la diffraction des rayons X (Figure 4) montre l'apparition de la raie principale de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($2\theta = 33,2^\circ$) et une très faible augmentation de l'intensité de la phase spinelle ($2\theta = 30,3^\circ, 35,6^\circ$ et $43,3^\circ$) avec la température de calcination. Ce rejet de fer de la structure olivine sous forme d'oxydes de fer est dû à l'oxydation du fer (II) en fer (III) et peut être associé à la formation d'une phase amorphe de SiO_2 comme l'indique P.E. Champness.⁸ Cette phase n'a pas été détectée par DRX probablement à cause d'une concentration trop faible. Par contre, la quantité de MgSiO_3 n'est pas modifiée pour l'olivine calcinée entre 400°C et 1100°C.

Pour une température de calcination de 1400°C, la raie de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ diminue fortement mais le rejet du fer de la structure olivine est vérifié par l'augmentation de la phase spinelle. Elle est associée à l'augmentation de la contribution de la phase enstatite (MgSiO_3). Ceci indique donc que, pour une température supérieure à 1100°C, la silice réagit avec l'olivine pour former une phase de structure pyroxène telle que l'enstatite ou la proto-enstatite (Eq. (1)) comme cela a déjà été démontré^{8,14}.



Il est à noter que cette phase subit, à 1400°C, un changement de structure, passant de la forme proto-enstatite à la forme haute température nommée clino-enstatite ($2\theta = 31,1^\circ$).

Les diffractogrammes ont été indexés dans le système orthorhombique d'après la fiche JCPDS de la forstérite³. L'indexation du diffractogramme de l'olivine brute est donnée dans le Tableau 4.

Tableau 4. Indexation du diffractogramme de l'olivine brute.

2Θ (degrés) $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$	d (Å)	hkl	Intensité
17,36	5,103	020	41
22,87	3,886	120	79
23,87	3,724	101	14
32,30	2,770	031	49
35,70	2,513	131	68
36,51	2,459	211	100
39,68	2,270	221	30
40,07	2,249	041	54
41,78	2,160	112	12
52,24	1,750	222	63
52,54	1,740	042	19
54,89	1,671	142	10
56,82	1,619	331	16
62,74	1,480	260	27
69,48	1,352	223	11

Calcul des paramètres de maille de l'olivine

Pour la solution solide $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$, les paramètres de maille et le volume de la maille (V_{maille}) varient linéairement avec la valeur de x comme le montre la relation empirique déterminée par Schwab et Küstner¹⁵ qui obéit à la loi de Végard. Comme montré dans le paragraphe II.2 le rayon ionique de Fe^{2+} étant supérieur à celui de Mg^{2+} le volume de la maille augmente avec x .

Les paramètres de maille de l'olivine brute et calcinée à différentes températures (Tableau 5) ont été calculés à l'aide du logiciel ERACEL utilisant la méthode des moindres carrés, après avoir indexé les quinze réflexions des diffractogrammes. Les paramètres de maille de la forstérite et de la fayalite sont donnés comme références.

Tableau 5. Paramètres de maille de la forstérite, la fayalite et de l'olivine calcinée à différentes températures.

<i>Système</i>	<i>Température de calcination (°C)</i>	<i>a (Å)</i>	<i>b (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>V (Å³)</i>
Mg_2SiO_4 ³	-	5,9817(5)	10,1978(8)	4,7553(3)	290,07
Fe_2SiO_4 ⁴	-	6,0870	10,4790	4,8200	307,45
<i>Olivine étudiée</i>	<i>Brute</i>	5,988(3)	10,21(6)	4,758(4)	291,11
	400	5,985(9)	10,21(8)	4,759(7)	291,13
	1100	5,983(5)	10,20(5)	4,754(0)	290,29
	1200	5,980(5)	10,20(0)	4,754(8)	290,32
	1400	5,983(1)	10,20(4)	4,756(9)	290,42

L'olivine brute et celle calcinée à 400°C ont le même volume de maille. L'augmentation de la température de calcination jusqu'à 1100°C et 1200°C conduit à une contraction de la maille cristalline. Cette contraction est donc la conséquence du départ du fer de la structure olivine. L'augmentation de la température de calcination de 1100°C à 1400°C conduit à une très faible augmentation du volume de maille ce qui suggère que la quantité de fer qui a quitté la structure olivine après une calcination à 1400°C est moins importante qu'après une calcination à 1100°C. Nous reviendrons plus tard sur l'explication de ce phénomène. Remarquons cependant que les valeurs de x ainsi déterminées reflètent plus une tendance de l'évolution. Elles ne peuvent être considérées comme une détermination quantitative absolue.

Le volume de maille (Tableau 5) déterminé à partir de la DRX nous permet de déduire la composition approchée de l'olivine brute et calcinée (Figure 5 et Tableau 6) en considérant que la solution solide de $(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$ obéit à la loi de Végard.

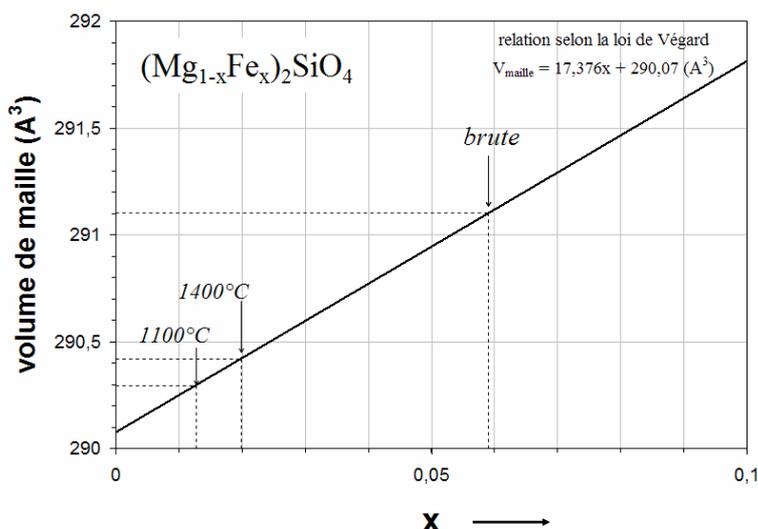


Figure 5. Variation du volume de maille de $(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$ en fonction de la valeur de x . La droite représente les valeurs expérimentales fournies par Schwab et Küstner.¹⁵

La différence entre cette composition et la composition nominale ($x = 0,1$) informe sur la quantité de fer libre sous forme d'oxydes (Tableau 6).

Tableau 6 : Volume de maille, proportion x et pourcentages massiques de fer libre sous forme d'oxydes déterminés dans l'olivine naturelle calcinée à différentes températures.

Température de calcination (°C)	$V \text{ (Å}^3\text{)}$	X ($(\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x)_2\text{SiO}_4$)	% massique de Fe libre (sous forme d'oxydes)	% de Fe libre par rapport à Fe total
Brute	291,11	0,060	2,8	39
400	291,13	0,060	2,8	39
1100	290,29	0,013	6,2	87
1200	290,32	0,014	6,1	86
1400	290,42	0,020	3,4	48

La quantité de fer libre maximale peut être obtenue pour une calcination à 1100°C. Au delà de cette température, la diminution de la proportion de fer libre peut être liée à la stabilité thermodynamique qui sera discutée ultérieurement.

II.3.1.3 MEB

Comme montré par plusieurs auteurs, la nucléation des précipités dans les olivines en atmosphère oxydante et à haute température se fait d'une manière hétérogène sur des dislocations dues à des déformations préalables.¹⁶

La microscopie à balayage (MEB) faite sur l'olivine calcinée à différentes températures confirme la nucléation par la mise en évidence de zones riches en fer dans toute l'épaisseur du grain.

En effet l'image en électrons rétrodiffusés permet de faire ressortir un contraste qui est fonction du numéro atomique des éléments présents. Un élément lourd donnera un signal intense et donc une zone claire; un élément léger donnera un signal faible et donc une zone sombre. Les zones brillantes peuvent donc être associées aux zones riches en fer sur un grain d'olivine calcinée à 900°C (Figure 6).

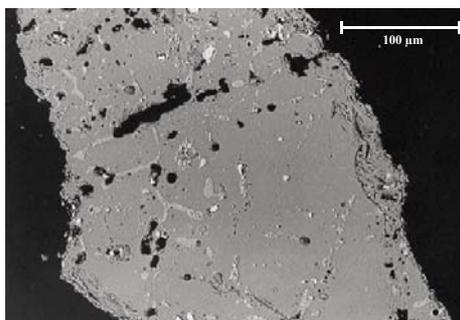


Figure 6. Microscopie électronique à balayage (électrons rétro-diffusés) de l'olivine calcinée à 900°C (grain en coupe).

Après calcination à 1400°C, le MEB fait apparaître davantage de zones riches en fer comme si une calcination à haute température avait pour effet d'extraire l'oxyde de fer de la structure olivine.

La Figure 7 montre les changements de morphologie de la surface de l'olivine après des calcinations faites à différentes températures.

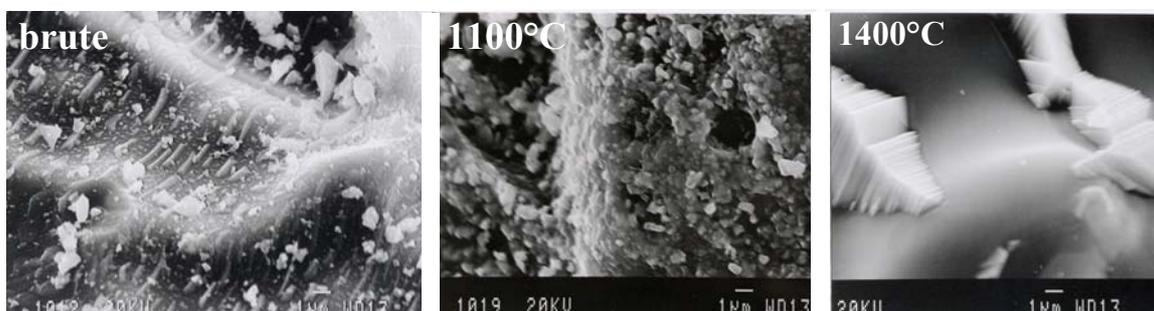


Figure 7. Microscopie électronique à balayage de l'olivine calcinée à différentes températures.

Les études par DRX et MEB ont permis de vérifier qualitativement la présence des oxydes de fer dans nos échantillons et de suivre l'évolution dans la structure olivine avec la température de calcination. La spectroscopie Mössbauer du ^{57}Fe nous permettra d'obtenir des informations quantitatives sur le degré d'oxydation du fer, sur son environnement électronique et magnétique.

II.3.1.4 Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer permet de distinguer et de quantifier le fer inclus dans la structure olivine de celui présent sous forme d'oxydes ainsi que de déterminer le degré d'oxydation du fer présent dans les différents oxydes.

La connaissance du pourcentage de fer dans un degré d'oxydation donné fournira des informations sur le potentiel de réduction du système et donc sur la quantité de fer métal pouvant être obtenue. Ce point est important pour une application en catalyse.

La Figure 8 présente le spectre Mössbauer de l'olivine brute obtenu à la température de l'azote liquide (77K).

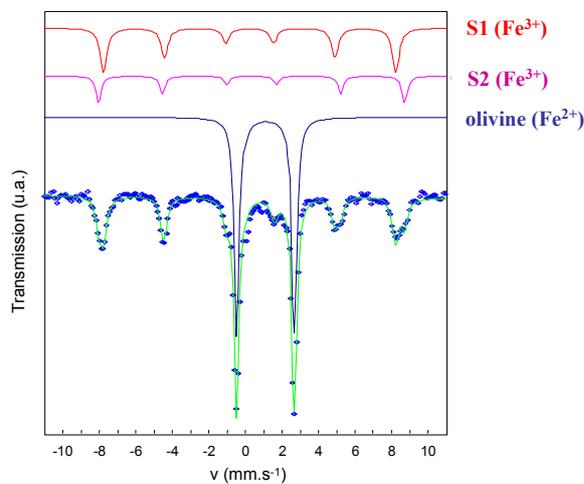


Figure 8. Spectre Mössbauer (77K) de l'olivine brute incluant les trois sous-spectres théoriques (en haut), la somme des sous-spectres et le spectre expérimental (en bas).

L'identification des différents états du fer dans l'échantillon a été obtenue à l'aide du logiciel MossFit permettant un calcul d'ajustement de spectre. L'ajustement du spectre théorique aux points expérimentaux permet de mettre en évidence un doublet et deux

sextuplets distincts. Les trois sous spectres théoriques et la somme de ces sous spectres, superposée aux points expérimentaux sont donnés en Figure 8.

Les paramètres Mössbauer des trois environnements du fer sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7. Paramètres Mössbauer (77K) des sous-spectres de l'olivine brute.

	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	H (kG)	R (%)
Doublet (Fe²⁺ - olivine)	1,12	3,06	0	55
Sextuplet 1 (Fe³⁺)	0,26	0	495	31
Sextuplet 2 (Fe³⁺)	0,36	0	518	14

δ : déplacement isomérique par rapport au fer métal, Δ : éclatement quadrupolaire, H : valeur du champ hyperfin, R : pourcentage relatif.

Le doublet avec le déplacement isomérique de 1,12 mm.s⁻¹ et l'éclatement quadrupolaire de 3,06 mm.s⁻¹ est attribué au Fe²⁺ de la structure olivine. Le doublet correspond en réalité à la superposition de deux doublets du fait de la position de Fe²⁺ sur deux sites M1 et M2 différents dans l'olivine. Ces deux doublets se recouvrent très fortement. Il n'est pas possible de les distinguer. Ils seront considérés comme une structure hyperfine.¹²

Les deux sextuplets du spectre avec les valeurs de déplacement isomérique de 0,26 et 0,36 mm.s⁻¹ sont caractéristiques des ions Fe³⁺^{17,18}.

Par DRX, nous avons mis en évidence la présence d'une phase spinelle qui pourrait correspondre soit à Fe₃O₄, soit à γ -Fe₂O₃, soit à MgFe₂O₄ ou aux solutions solides entre ces composés. A température ambiante, le spectre Mössbauer caractéristique de Fe₃O₄ comprend deux sextuplets avec un déplacement isomérique δ (~0,27 et ~0,67 mm.s⁻¹) et un champ hyperfin différents (~490 et ~460 kG)¹⁹. Aucun sextuplet avec δ ~0,67 mm.s⁻¹ et H~460 kG (Fe²⁺) n'étant observé, nous éliminons la présence de Fe₃O₄ dans notre cas.

Les paramètres du premier sextuplet (S1) : $\delta = 0,26$ mm.s⁻¹, $\Delta = 0$ mms⁻¹ et H = 495 kG seraient attribués à la présence soit de γ -Fe₂O₃²⁰ soit de Fe³⁺ dans les sites tétraédriques de la magnésioferrite.²¹ Cette ferrite est généralement caractérisée par la formule (Mg_{1- λ} Fe _{λ})[Mg _{λ} Fe_{2- λ}]O₄, où λ est le paramètre d'inversion et où les parenthèses et les crochets caractérisent respectivement les sites tétraédriques (A) et octaédriques [B].

Les paramètres du second sextuplet (S2) : $\delta = 0,36 \text{ mm.s}^{-1}$, $\Delta = 0 \text{ mm.s}^{-1}$ et $H = 518 \text{ kG}$ seront attribués à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ²² ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ n'a pas été caractérisé par DRX) ou aux ions Fe^{3+} des sites octaédriques de la spinelle magnésioferrite²¹.

La présence de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dans l'échantillon d'olivine brute qui, rappelons le, a subi une calcination à 1600°C , est surprenante car cette phase est métastable à haute température et la transition vers $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se produit normalement à partir de 300°C .²³ De plus, de nombreux travaux indiquent que la magnétite (Fe_3O_4)⁸ et la magnésioferrite MgFe_2O_4 ^{12,24,25} sont les phases formées à partir de l'olivine à haute température en conditions oxydantes.

La conclusion la plus probable est que les deux sextuplets sont dus à une contribution de l'hématite et de la magnésioferrite. Cependant, il est difficile de trancher sans information additionnelle. L'identification et la quantification des différents oxydes pourraient être réalisées par d'autres techniques comme l'analyse thermomagnétique (permettant la détermination du point de Curie – caractéristique des phases ferromagnétiques) ou par EXAFS mais cette identification n'est pas nécessaire pour notre étude. L'information importante pour les applications catalytiques de l'olivine est la quantification de l'oxyde de fer libre (Fe^{3+}) qui constitue la phase potentiellement réductible pour donner le fer métallique. Dans la suite de la discussion, Fe^{3+} représentera le Fe (III) sans différenciation entre les différentes phases possibles.

Les spectres de l'olivine calcinée à 1100 et 1400°C ont été enregistrés dans les mêmes conditions que pour l'olivine brute. La Figure 9 montre l'évolution de l'olivine avec la température de calcination.

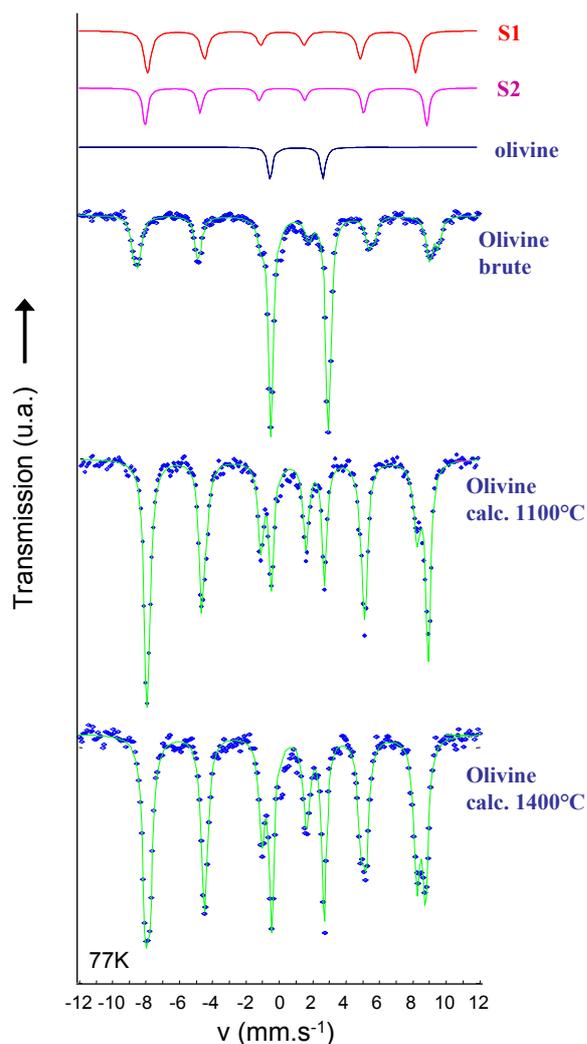


Figure 9. Spectres Mössbauer (77K) de l'olivine brute et calcinée à 1100 et 1400°C, incluant les trois sous-spectres théoriques (en haut), la somme des sous-spectres et le spectre expérimental (en bas).

Quelle que soit la température de calcination, nous avons identifié deux sextuplets de Fe^{3+} , des phases d'oxydes de fer ainsi que le doublet associé au Fe^{2+} de la structure olivine. Le Tableau 8 résume les différents paramètres des sous-spectres de l'olivine brute calcinée à différentes températures.

Tableau 8: Paramètres Mössbauer (77K) du fer dans ces trois environnements en fonction de la température de calcination de l'olivine.

Composants	Température de calcination (°C)		
	<i>brute</i>	1100	1400
Doublet Fe²⁺ (olivine)			
δ (mm.s ⁻¹)	1,12	1,11	1,12
Δ (mm.s ⁻¹)	3,06	3,06	3,05
H (kG)	0	0	0
R (%)	55	17	20
Sextuplet 1 Fe³⁺			
δ (mm.s ⁻¹)	0,26	0,25	0,25
Δ (mm.s ⁻¹)	0,00	-0,02	0,00
H (kG)	495	497	495
R (%)	31	29	41
Sextuplet 2 Fe³⁺			
δ (mm.s ⁻¹)	0,36	0,36	0,35
Δ (mm.s ⁻¹)	0,00	0,19	0,03
H (kG)	518	523	519
R (%)	14	54	39

δ : déplacement isomérique par rapport au fer métal, Δ : éclatement quadrupolaire, H : valeur du champ hyperfin, R : pourcentage relatif

La spectroscopie Mössbauer confirme le rejet du fer de la structure olivine au cours de l'oxydation à température élevée. Sans calcination (olivine brute), 55 % du fer est dans la structure olivine (Fe²⁺) et 45 % sous forme d'oxydes (Fe³⁺). Après calcination à 1100°C, ces pourcentages sont respectivement de 17 et 83 %. Cependant, une calcination à plus haute température ne semble plus permettre d'extraction supplémentaire du fer de l'olivine. En effet, compte tenu des limites de la précision du calcul d'ajustement, la différence entre les proportions de fer présent dans l'olivine respectivement calcinée à 1100°C (17 %) et à 1400°C (20 %) est faible et entre dans la gamme d'incertitude des résultats. On peut quand même noter une tendance similaire à celle observée par DRX : la quantité de fer qui a quitté la structure olivine après une calcination à 1400°C est moins importante qu'après une calcination à 1100°C.

Le Tableau 9 compare les résultats de composition de l'olivine déterminée par DRX et Mössbauer.

Tableau 9. Comparaison de la composition de l'olivine (obtenue par DRX et Mössbauer) en fonction de la température de calcination.

Température de calcination (°C)	X ($(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$)		% massique de Fe libre (sous forme d'oxydes)	
	DRX	Mössbauer	DRX	Mössbauer
brute	0,060	0,055	2,8	3,1
1100	0,013	0,017	6,2	6,0
1400	0,020	0,020	5,7	5,7

Les valeurs obtenues par DRX et Mössbauer montrent une tendance similaire. Une calcination à 1100°C permet l'extraction d'environ 6% massique de Fe. Cependant le fer serait réintégré dans la structure (ou ne sortirait plus) après une calcination à 1400°C conduisant à une quantité de fer extraite légèrement inférieure à 6% massique.

II.3.1.5 Stabilité thermodynamique des olivines ($(Mg_{x-1}Fe_x)_2SiO_4$)

La réintégration du fer dans la structure après calcination à 1400°C est liée à la stabilité thermodynamique des olivines. La Figure 10, basée sur les données thermodynamiques de Nitsan⁶, donne des informations sur la stabilité thermodynamique pour les olivines contenant différents pourcentages de fer à différentes pressions partielles (activité) d'oxygène (a_{O_2}).

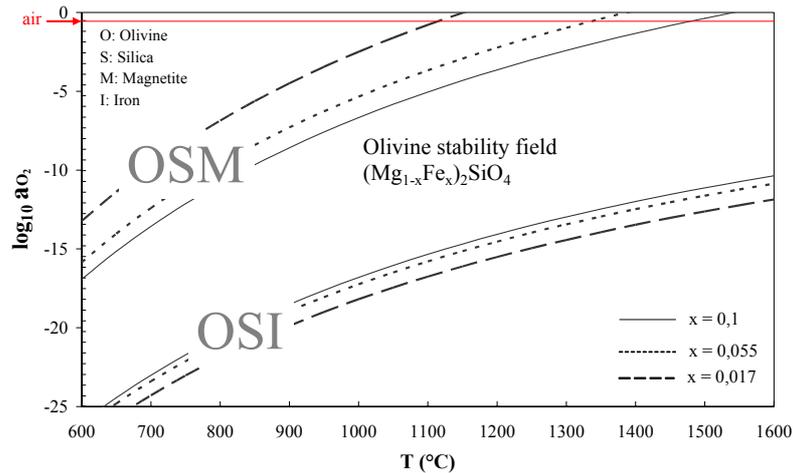


Figure 10. Effet de la température sur la stabilité thermodynamique des olivines $(Mg_{x-1}Fe_x)_2SiO_4$ à partir des données de Nitsan.⁶ Les courbes en plein, en pointillés et en tiret, représentent la stabilité de l'olivine pour $x = 0,10$; $0,055$; et $0,017$ respectivement.²⁶

OSI - équilibre olivine/silice/fer; OSM - équilibre olivine/silice/magnétite.

Les courbes supérieures (OSM) représentent la limite de la stabilité des olivines de différentes compositions pour les concentrations en oxygène plus grandes où l'olivine, la silice (SiO_2) et la magnétite- Fe_3O_4 (ou $MgFe_2O_4$) coexistent. Les courbes inférieures (OSI) représentent la limite de stabilité des olivines pour différentes valeurs de x pour les concentrations basses en oxygène où l'olivine, la silice et le fer métallique coexistent. La zone de stabilité de l'olivine contenant une proportion donnée de fer se situe entre ces deux courbes. L'olivine ayant une composition définie peut être métastable dans des conditions de pression partielle d'oxygène en dehors de celles définies par les deux courbes.

La valeur de $x = 0,1$ est associée à la composition nominale de l'olivine étudiée, celle de $x = 0,055$ correspond à la composition de l'olivine brute déterminée par Mössbauer. Les courbes OSM se déplacent vers les températures plus basses lorsque x diminue ce qui signifie que les olivines contenant moins de fer deviennent stables à des températures plus basses pour la pression partielle d'oxygène correspondant à la composition de l'air.

Dans notre cas, l'olivine calcinée à $1100^\circ C$ contient seulement 17% de fer dans la structure par rapport au fer total ($x = 0,017$). Pour $\log a_{O_2}$ correspondant à la composition de l'air, la stabilité pour $x = 0,017$ se situe à $1100^\circ C$. Cette composition est stable thermodynamiquement. Elle est préservée par refroidissement à température ambiante. Une

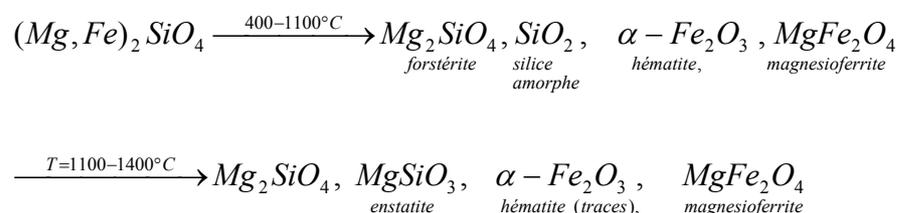
calcination à température plus élevée favorise la stabilité de l'olivine de composition $x > 0,017$ indiquant que des extractions supplémentaires de fer ne sont plus possibles.

En résumé, la spectroscopie Mössbauer nous a permis de progresser par rapport aux DRX et au MEB. Elle a permis de distinguer et surtout d'estimer la quantité de fer de l'olivine dans les environnements différents : Fe^{2+} dans l'olivine et Fe^{3+} dans les oxydes de fer. Elle a fourni les informations nécessaires pour proposer un mécanisme global d'oxydation de l'olivine.

II.3.1.6 Conclusion sur l'oxydation de l'olivine

Toutes les informations issues des différentes techniques de caractérisation nous permettent de conclure que l'olivine brute contient principalement la phase $(Mg_{0,94}Fe_{0,06})_2SiO_4$ dans laquelle le fer est sous forme Fe^{2+} et, en faible quantité, les phases $MgSiO_3$ et d'oxydes de fer (~ 3 % massique de fer) le plus probablement $MgFe_2O_4$ et peut-être $\alpha-Fe_2O_3$.

La calcination de l'olivine conduit à sa transformation par oxydation qui peut se résumer de la manière suivante :



Lors des calcinations entre 400 et 1100°C, une partie importante du fer de l'olivine quitte la structure en passant du degré d'oxydation 2 au degré d'oxydation 3 ($\alpha-Fe_2O_3$ et $MgFe_2O_4$). Entre 1100°C et 1400°C, la réaction entre l'olivine Mg_2SiO_4 et SiO_2 permet la formation de la phase $MgSiO_3$. La migration du fer vers l'extérieur est stoppée et seul le rapport entre les différents oxydes de fer est modifié. Il semble que $\alpha-Fe_2O_3$ se forme principalement en-dessous de 1100°C, la proportion de $MgFe_2O_4$ augmentant après calcination entre 1100 et 1400°C.

II.3.2 Etude de la réduction de l'olivine naturelle

II.3.2.1 Introduction

Comme indiqué précédemment, l'olivine contient initialement environ 3% de fer sous forme d'oxydes de fer libres et cette quantité augmente par calcination à 1100°C. Le catalyseur, dont l'olivine est le support est destiné à travailler en conditions réductrices (présence de H₂, CO et d'hydrocarbures) sous lesquelles les oxydes de fer seront réduits en fer métallique. Celui-ci est actif en reformage des hydrocarbures bien que son activité soit inférieure à celle du nickel. De plus, le fer peut participer à la formation d'alliages avec le nickel ce qui peut augmenter la résistance à l'empoisonnement par formation de coke dans les réactions de reformage. Il est alors important d'étudier la réductibilité de l'olivine pour prévoir son évolution dans les conditions réactionnelles et déterminer la quantité de fer qui peut être réduite. Ces informations serviront de références par rapport aux études qui seront réalisées avec le système Ni/olivine. Les études de réductibilité ont été menées par réduction en température programmée (TPR). Les systèmes réduits ont été également étudiés par diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie Mössbauer.

II.3.2.2 Profils de TPR de l'olivine calcinée à différentes températures

La TPR consiste à mesurer la consommation d'hydrogène nécessaire à la réduction d'un oxyde soumis à une rampe de température constante.

Les TPR ont été réalisées par chauffage de 200 mg d'échantillon, de 25 à 950°C (15°C.min⁻¹), sous une atmosphère composée de 4% d'hydrogène dilué dans de l'argon (H₂ = 0,12 NL.h⁻¹ et Ar = 3 NL.h⁻¹). La consommation d'hydrogène est enregistrée pendant toute l'opération puis quantifiée après étalonnage.

La réduction de l'olivine a été réalisée avec de l'olivine brute et avec de l'olivine calcinée entre 400 et 1400°C. Les TPR sont présentées en Figure 11.

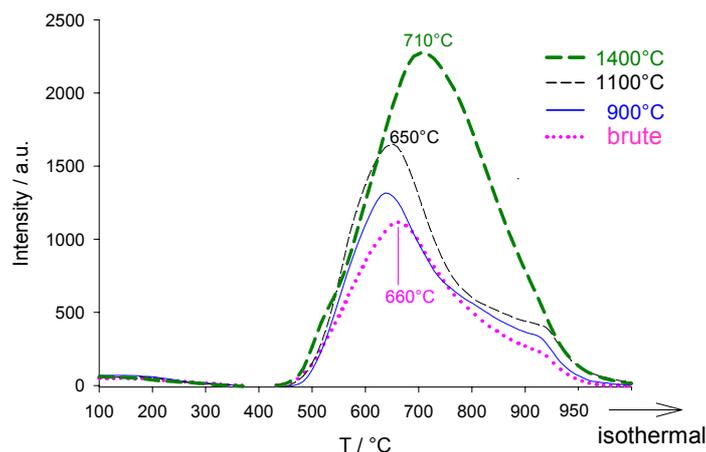


Figure 11. TPR de l'olivine brute et calcinée à différentes températures.

Une seule zone de réduction entre 450°C et 950°C avec un maximum de consommation d'H₂ compris entre 650 et 710°C est observée quelle que soit la température de calcination. La valeur du maximum augmente régulièrement et logiquement avec la température de calcination. La zone de réduction correspond à la réduction des oxydes de fer libres associés à la structure de l'olivine. La quantité d'H₂ consommé augmente avec la température de calcination indiquant une présence plus importante de fer réductible et confirmant les résultats obtenus précédemment.

Le Tableau 10 indique le pourcentage de fer réduit pour chaque température de calcination. Il a été calculé à partir de la consommation d'hydrogène au cours de la TPR et de la quantité totale de fer présent dans l'échantillon de départ.

Tableau 10. Pourcentages massiques de Fe métallique obtenu après réduction de l'olivine calcinée à différentes températures.

T_{calc} (°C)	% massique de Fe	
	$Fe_{réduit}/olivine$	$Fe_{réduit}/Fe_{total}$
Brute	1,4	20
900	1,6	23
1100	2,0	28
1400	3,2	45

II.3.2.3 Caractérisation des phases observées après réduction de l'olivine

II.3.2.3.1 DRX

Les diffractogrammes de l'olivine brute après réduction montrent que la phase olivine n'a pas été modifiée. L'intensité des raies de la phase spinelle diminue et une nouvelle raie apparaît à $2\theta = 44,6^\circ$. Elle est attribuée à la réflexion principale du fer métallique²⁷.

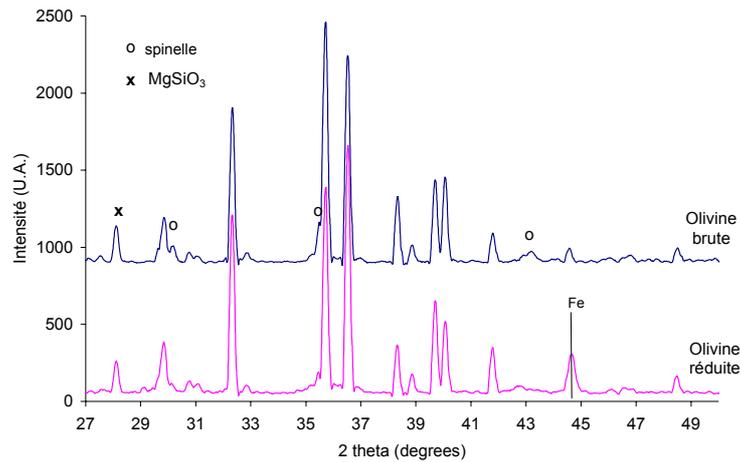


Figure 12. Diffractogrammes de l'olivine brute et réduite ($\lambda=1,5406\text{\AA}$).

II.3.2.3.2 Spectroscopie Mössbauer

La TPR permet de mesurer la quantité de fer réduit par rapport au fer total. Pour déterminer le pourcentage de fer réduit, d'oxyde de fer libre, et de fer dans l'olivine nous avons utilisé la spectroscopie Mössbauer. La Figure 13 donne les spectres Mössbauer de l'olivine calcinée à 1100 et 1400°C puis réduite par TPR.

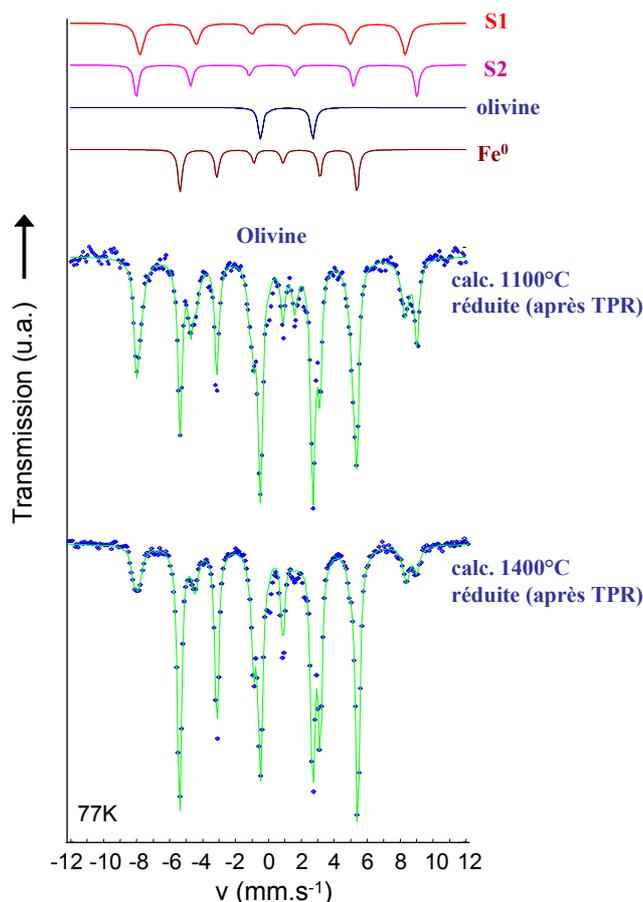


Figure 13. Spectres Mössbauer (77K) de l'olivine calcinée à 1100 et 1400°C puis réduite par TPR. Les sous-spectres des quatre constituants sont donnés en haut de la figure.

Le spectre expérimental des échantillons réduits correspond à la contribution de quatre constituants : trois sextuplets dont deux sont associés à Fe^{3+} et un au fer métallique et un doublet de Fe^{2+} de l'olivine. Le Tableau 11 résume les résultats obtenus.

Tableau 11: Paramètres Mössbauer (77K) des sous-spectres pour l'olivine calcinée à 1100 et 1400°C puis réduite dans les conditions de la TPR.

Composants	Température de calcination (°C)	
	<i>1100</i>	<i>1400</i>
Doublet Fe²⁺ (olivine)		
δ (mm.s ⁻¹)	1,18	1,18
Δ (mm.s ⁻¹)	3,09	3,06
H (kG)	0	0
R (%)	26	27
Sextuplet 1 Fe³⁺		
δ (mm.s ⁻¹)	0,26	0,23
Δ (mm.s ⁻¹)	-0,03	0,02
H (kG)	497	497
R (%)	21	12
Sextuplet 2 Fe³⁺		
δ (mm.s ⁻¹)	0,36	0,36
Δ (mm.s ⁻¹)	0,28	-0,14
H (kG)	526	526
R (%)	18	7
Sextuplet Fe⁰		
δ (mm.s ⁻¹)	0	0
Δ (mm.s ⁻¹)	0	0
H (kG)	331	330
R (%)	35	54

δ : déplacement isomérique par rapport au fer métal, Δ : éclatement quadrupolaire, H : valeur du champ hyperfin, R : pourcentage relatif

Les trois constituants présents dans l'olivine avant réduction sont toujours présents dans l'échantillon réduit. Le fer métallique, caractérisé par un sextuplet avec déplacement isomérique égal à 0 mm.s⁻¹ et un champ hyperfin de 330 kG, est présent en quantité importante. La quantité de fer métallique est plus importante dans l'échantillon calciné à 1400°C (54%) que dans celui calciné à 1100°C (35%).

Le Tableau 12 résume et compare la distribution des différentes phases de fer déterminée par Mössbauer pour une olivine calcinée à 1100 et 1400°C avant et après réduction dans les conditions de la TPR.

Tableau 12. Distribution du fer (en %) dans les différentes phases de l'olivine calcinée à 1100 et 1400°C avant et après TPR. Résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer.

Type de Fer	calc. 1100 °C		calc.1100 °C après TPR	% Fe ³⁺ réduit	
Fe ³⁺ (S1)	29	} 83	21	8	
Fe ³⁺ (S2)	54		18	36	
Fe ²⁺ (olivine)	17		26	<i>Total = 44</i>	<i>9/44 Fe³⁺ → Fe²⁺</i>
α-Fe ⁰			35		<i>35/44 Fe³⁺ → Fe⁰</i>

Type de Fer	calc. 1400 °C		calc.1400 °C après TPR	% Fe ³⁺ réduit	
Fe ³⁺ (S1)	41	} 80	12	29	
Fe ³⁺ (S2)	39		7	32	
Fe ²⁺ (olivine)	20		27	<i>Total = 61</i>	<i>7/61 Fe³⁺ → Fe²⁺</i>
α-Fe ⁰			54		<i>54/61 Fe³⁺ → Fe⁰</i>

De cette étude, nous pouvons conclure que les oxydes de fer sont en partie réduits au cours de la TPR (respectivement 44 et 61 % après calcination à 1100 et 1400°C). La plus grande part se réduit en fer métallique et le reste se réduit en Fe²⁺ que l'on retrouve dans la structure de l'olivine (environ 7 à 9 %).

Le pourcentage de fer réduit n'est pas lié au pourcentage d'oxyde de fer libre initial. En effet, pour l'échantillon calciné à 1400°C, le pourcentage relatif d'oxyde de fer avant réduction (80%) est inférieur à celui observé dans l'olivine calcinée à 1100°C (83%) car une partie du fer est réintégré dans la structure olivine par calcination à 1400°C et pourtant le pourcentage de fer réduit est plus important avec l'olivine calcinée à 1400°C (61%) qu'avec celle calcinée à 1100°C (44%). Finalement, 53% d'oxydes de fer libres sont réduits pour l'olivine calcinée à 1100°C contre 76% pour l'olivine calcinée à 1400°C.

Une explication peut être avancée à la fois pour la réduction partielle des oxydes de fer lors de la TPR et pour le fait qu'ils deviennent plus réductibles après calcination à 1400°C en reprenant les arguments de McKernan et al.²⁸ Ceux-ci, ont montré par MET qu'un film continu et fin de silice amorphe recouvrait des îlots d'hématite pour de l'olivine chauffée à 900°C. Si les oxydes de fer sont partiellement encapsulés par SiO₂ amorphe, ils deviennent plus difficilement réductibles (T<1100°C). Dans notre cas, la proportion de Fe⁰ augmente nettement après la calcination initiale à 1400°C par rapport au même traitement à 1100°C. On note par ailleurs que les proportions de fer libre avant TPR sont similaires (83 et 80%). Pour

expliquer le premier résultat, nous pouvons considérer que le film protecteur de SiO_2 se maintient aussi à 1100°C et qu'à 1400°C il a réagi avec l'olivine pour former MgSiO_3 .^{8,14} L'accès de l'hydrogène à l'oxyde de fer est facilité et une plus grande proportion d'oxyde peut être réduite bien que les quantités totales d'oxyde soient relativement proches comme observé par Mössbauer.

Le Tableau 13 montre la comparaison par TPR et Mössbauer des pourcentages de fer métallique présent dans les échantillons réduits.

Tableau 13. Comparaison des quantités de fer réduit déterminées par TPR et Mössbauer.

$T_{calc}(^\circ\text{C})$	% massique de Fe^0 /olivine		$\text{Fe}_{réduit}/\text{Fe}_{total}$ (%)	
	TPR	Mössbauer	TPR	Mössbauer
1100	2,0	2,4	28	35
1400	3,2	3,8	45	54

Les valeurs sont comparables bien que légèrement plus élevées par Mössbauer que par TPR.

II.3.2.4 Conclusion sur la réduction de l'olivine

La TPR a montré une seule zone de réduction avec un maximum compris entre 650 et 710°C quelle que soit la température de calcination. Ceci indique que les oxydes de fer seront réduits dans les conditions de test catalytique (800°C).

Après réduction, la structure olivine est préservée et une phase de fer métallique apparaît.

La technique Mössbauer nous a permis d'estimer le potentiel de réduction des oxydes de fer libres au cours de la TPR (respectivement 44 et 61 % après calcination à 1100 et 1400°C) et de montrer que le potentiel de réduction n'est pas proportionnel à la quantité d'oxydes de fer libres (respectivement 53 et 76% après calcination à 1100 et 1400°C). La plus grande part de ces oxydes se réduit en fer métallique (35/44 et 54/61) et une plus petite part (9/44 et 7/61) en Fe^{2+} que l'on retrouve dans la structure de l'olivine.

II.4 Préparation des catalyseurs Ni/Olivine

II.4.1 Choix de la méthode

L'objectif de notre étude était de développer une méthode d'obtention d'un catalyseur actif remplissant les critères définis dans le chapitre I. La méthode d'imprégnation a été choisie pour sa simplicité de mise en œuvre, la possibilité de recyclage de l'eau utilisée comme solvant et pour un coût minimum de préparation. Pour optimiser la méthode de préparation, nous avons étudié l'influence de plusieurs paramètres tels que la température de calcination, la quantité de Ni et la nature du sel de nickel sur l'efficacité d'imprégnation et la réductibilité du catalyseur obtenu. L'influence de ces paramètres de préparation sur l'activité catalytique dans le reformage du méthane et des goudrons sera étudiée ensuite dans le chapitre III.

II.4.2 Description de la procédure de préparation

Les catalyseurs Ni/Olivine ont été préparés par imprégnation de l'olivine brute par un excès de solution aqueuse de différents sels de nickel (nitrate, chlorure, acétate et acétylacétonate). Tous les sels ont été dissous dans l'eau à l'exception de l'acétylacétonate de nickel dissous dans l'éthanol. Après évaporation du solvant, les échantillons sont séchés une nuit à 110°C puis calcinés sous air à des températures variant de 400 à 1400°C. Les calcinations ont été réalisées selon le même programme de température que pour l'olivine seule, comportant une montée de 20°C jusqu'à la température désirée avec une pente de 3°C.min⁻¹ suivie d'un palier de 4 heures à la température donnée.

La teneur nominale de nickel a été fixée à 3,9% massique (5% massique de NiO) pour l'étude de l'influence de différents précurseurs de nickel. Afin d'étudier l'effet de la quantité de nickel, les concentrations des solutions de nitrate de nickel ont été adaptées de manière à obtenir des catalyseurs contenant de 1,6 à 7,9 % massique de nickel (soit de 2 à 10 % de NiO massique).

L'ensemble des préparations a conduit à des familles de catalyseurs Ni/Olivine qui seront caractérisées dans le paragraphe II.5.

II.5 Caractérisation des catalyseurs Ni/Olivine

II.5.1 Influence de la température de calcination sur le système NiO/Olivine

Pour cette étude, nous avons choisi le nitrate de nickel comme précurseur avec une teneur nominale de nickel fixée à 3,9 % massique (soit 5 % mass. NiO). Les catalyseurs ont été calcinés sous air à des températures variant de 400 à 1400°C. Le pourcentage réel de nickel déterminé par absorption atomique est le même que le pourcentage nominal (3,9 % en masse).

II.5.1.1 DRX

Les rayons X nous ont permis d'identifier les phases cristallines et de suivre les modifications structurales se produisant au cours des traitements thermiques.

Pour cette série de catalyseurs, comme pour l'olivine seule, les deux gammes de température de calcination (400-1100°C et 1100-1400°C) ont pu être associées à des modifications de phases. Les diffractogrammes des catalyseurs 3,9%Ni/olivine calcinés à 400°C, 1100°C et 1400°C sont présentés en Figure 14.

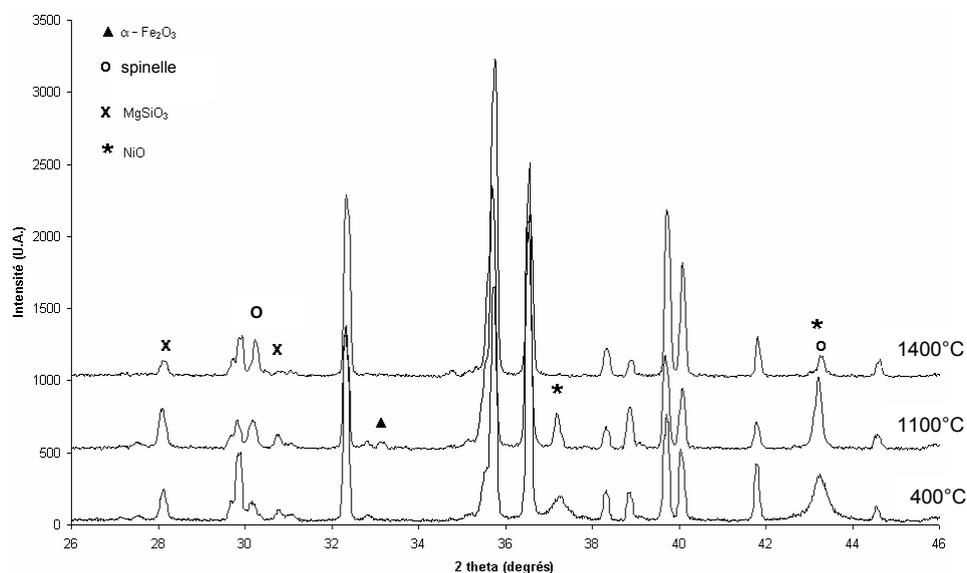


Figure 14. Diffractogrammes des catalyseurs 3,9%Ni/olivine calcinés à 400°C, 1100°C et 1400°C. Les réflexions non indiquées correspondent à celles de la structure de l'olivine ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$).

Pour les températures de calcination inférieures ou égales à 1100°C, la phase NiO, formée par décomposition des nitrates est observable par DRX (Figure 14). L'affinement de la raie principale de NiO ($2\theta = 43,2^\circ$) pour le catalyseur calciné à 1100°C par rapport à celui calciné à 400°C indique une augmentation de la taille de ces particules lors de la calcination. Cette croissance de taille est confirmée par une diminution de la surface spécifique des catalyseurs, lors de la calcination entre 400°C et 1100°C, qui passe de 3,7 m²/g à 1,7 m²/g. La diffraction montre également une augmentation de la quantité de fer libre (phase spinelle et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) et une contribution constante de la phase enstatite MgSiO₃, quand la température de calcination augmente de 400 à 1100°C, comme précédemment observé avec les échantillons d'olivine calcinés dans la même gamme de température.

L'intensité de la raie principale de NiO diminue quand la température de calcination augmente de 1100°C à 1400°C, indiquant que le nickel est progressivement intégré à une autre structure. La structure olivine est susceptible d'intégrer le nickel.¹ Pour une température de calcination de 1400°C, la diffraction des rayons X fait apparaître une diminution de la phase MgSiO₃, une disparition des raies caractéristiques de NiO ($2\theta = 43,25^\circ$ et $37,28^\circ$) et de la raie de diffraction principale de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Le rejet du fer sous forme d'oxydes (spinelle) est caractérisé par l'augmentation des raies à $2\theta = 30,25^\circ$ et $35,61^\circ$.

Paramètres de maille de Ni/olivine

Le Tableau 14 donne les valeurs des paramètres de maille déterminées à partir des diffractogrammes pour le système 3,9 % Ni/olivine calciné à différentes températures.

Tableau 14. Paramètres de maille de 3,9%Ni/olivine calciné à différentes températures.

<i>Systeme</i>	<i>Température de calcination (°C)</i>	<i>a (Å)</i>	<i>b (Å)</i>	<i>c (Å)</i>	<i>V (Å³)</i>
Mg_2SiO_4 ³	-	5,9817(5)	10,1978(8)	4,7553(3)	290,07
Fe_2SiO_4 ⁴	-	6,0870	10,4790	4,8200	307,45
<i>Ni/Olivine</i>	400	5,986(7)	10,21(4)	4,758(9)	290,96
	1100	5,983(0)	10,20(5)	4,753(9)	290,25
	1200	5,98(1)	10,20(4)	4,754(5)	290,17
	1400	5,978(8)	10,20(9)	4,755(6)	290,28

Une évolution du volume de la maille similaire à celle observée pour l'olivine est constatée.

Le Tableau 15 donne les valeurs de x déterminées à partir du volume de maille et la quantité de fer libre déduite par la différence entre la composition nominale de l'olivine et les valeurs de x. Les valeurs de x ont été calculées de la même manière que pour l'olivine en considérant le changement linéaire du volume de maille de $(Mg_{1-x}Fe_x)_2SiO_4$. L'éventuelle intégration du nickel dans la structure olivine n'a pas été prise en compte. Les valeurs de x ainsi que le pourcentage de fer libre ne peuvent donc donner qu'une tendance.

Tableau 15 : Pourcentages massiques de fer libre sous forme d'oxydes déterminés dans Ni/olivine calciné à différentes températures.

<i>Température de calcination (°C)</i>	<i>V (Å³)</i>	<i>X ((Mg_{1-x}Fe_x)₂SiO₄)</i>	<i>% massique de Fe libre (sous forme d'oxydes)</i>
400	290,96	0,051	3,4
1100	290,25	0,010	6,3
1200	290,17	0,006	6,6
1400	290,28	0,012	6,2

Pour les catalyseurs Ni/Olivine, l'augmentation des phases d'oxydes de fer et la diminution de NiO, observée par DRX après calcination entre 1100 et 1400°C, s'explique soit par un phénomène lié à l'oxydation de l'olivine seule et indépendamment de l'intégration du nickel dans la structure olivine par échange avec Mg (hypothèse I) soit par un échange entre

fer et nickel dans la structure olivine (hypothèse II). Avec la seconde hypothèse, nous devrions observer un pourcentage de fer dans la structure olivine du catalyseur Ni/Olivine inférieur à celui observé dans l'olivine seule calcinée à la même température. Ce point peut être résolu par l'étude en spectroscopie Mössbauer des échantillons calcinés à 1100 et 1400°C.

II.5.1.2 Mössbauer

Comme pour l'olivine (paragraphe II.3.1.4.), le spectre théorique de Ni/Olivine se décrit par la somme de trois sous-spectres. Les spectres Mössbauer théoriques de Ni/Olivine calciné à 1100 et 1400°C montrent un bon accord avec les données expérimentales comme indiqué sur la *Figure 15*.

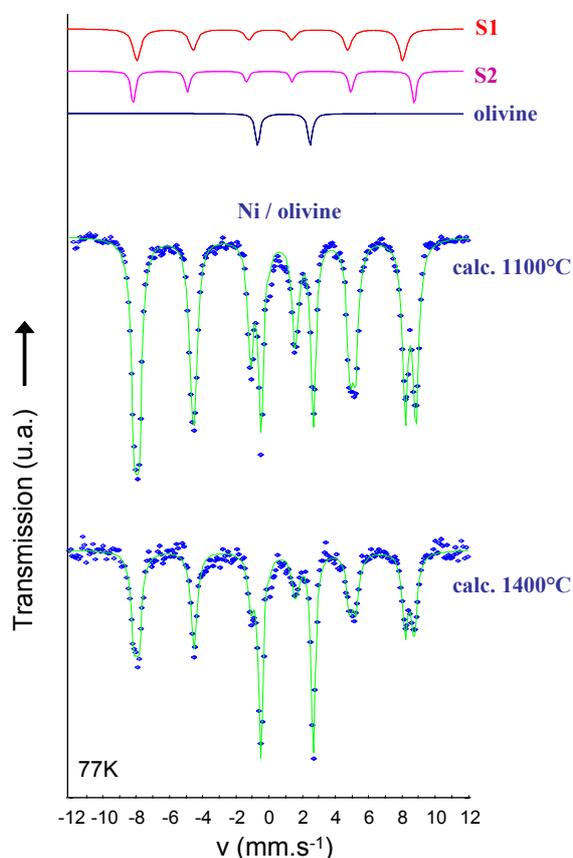


Figure 15. Spectres Mössbauer du ^{57}Fe (77K) des catalyseurs 3,9 % Ni/Olivine calcinés à 1100 et 1400°C et le sous-spectre de chacun des trois composants présents (haut de la figure).

Les paramètres des trois sous-spectres des catalyseurs Ni/Olivine calcinés à 1100 et 1400°C sont donnés dans le Tableau 16.

Tableau 16. Paramètres Mössbauer des sous-spectres des catalyseurs 3,9%Ni/Olivine calcinés à 1100 et 1400°C.

Composants	Température de calcination (°C)	
	1100	1400
Doublet Fe²⁺ (olivine)		
δ (mm.s ⁻¹)	1,13	1,12
Δ (mm.s ⁻¹)	3,06	3,06
H (kG)	0	0
R (%)	19	33
Sextuplet 1 Fe³⁺		
δ (mm.s ⁻¹)	0,24	0,23
Δ (mm.s ⁻¹)	-0,01	-0,01
H (kG)	495	495
R (%)	39	32
Sextuplet 2 Fe³⁺		
δ (mm.s ⁻¹)	0,36	0,36
Δ (mm.s ⁻¹)	0,09	-0,03
H (kG)	524	521
R (%)	42	35

δ : déplacement isomérique par rapport au fer métal, Δ : éclatement quadrupolaire, H : valeur du champ hyperfin, R : pourcentage relatif

Par analogie avec les résultats de l'olivine seule, les trois sous-spectres seront attribués à la phase olivine (doublet) et aux phases d'oxydes de fer (2 sextuplets).

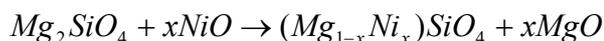
Le Tableau 17 présente la distribution du fer dans ces environnements pour l'olivine et pour Ni/Olivine calcinés à 1100 et 1400°C.

Tableau 17. Distribution du fer, dans les différentes phases présentes dans l'olivine et 3,9%Ni/Olivine calcinés à 1100 et 1400°C. (Résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer).

Type de fer	calc. 1100 °C		calc. 1400 °C	
	olivine	Ni/olivine	olivine	Ni/olivine
Fe ³⁺ (S1)	29	39	41	32
Fe ³⁺ (S2)	54	42	39	35
Fe ²⁺ (olivine)	17	19	20	33

Après calcination à 1100°C, la quantité de fer présente dans la structure de l'olivine (Fe^{2+}) est, aux incertitudes expérimentales près, la même dans le support seul que dans le catalyseur Ni/Olivine. Après calcination à 1400°C, cette quantité de fer est plus importante dans le catalyseur Ni/Olivine que dans l'olivine seule.

En tenant en compte ces résultats, l'hypothèse II d'échange entre Ni et Fe doit être éliminée. Cela signifie que l'intégration du nickel dans la structure olivine après une calcination à 1400°C doit être due à un échange entre Ni et Mg selon la réaction suivante (par simplification le fer présent dans l'olivine n'est pas indiqué) :



Nous allons revenir plus tard sur l'explication plus précise du mécanisme de réaction entre NiO et l'olivine.

Cependant l'hypothèse I, dans laquelle le fer sort de la structure olivine selon la température de calcination mais indépendamment de la présence de nickel, reste à vérifier.

En effet, nous observons que, pour une même température de calcination de 1400°C, le catalyseur Ni/Olivine contient une quantité de fer dans la structure olivine plus importante que l'olivine seule. Le fait que le fer reste dans l'olivine au degré d'oxydation II plutôt que de migrer hors de l'olivine au degré d'oxydation III peut être expliqué par le recouvrement de l'olivine par une couche d'oxyde de nickel, présent initialement, limitant la diffusion et l'accès de l'oxygène à la structure olivine. NiO n'étant pas observé par DRX, cela signifie que cette couche disparaît quand même après 4 heures de calcination à 1400°C. Il est possible aussi que l'intégration du nickel dans la structure olivine et la formation du système $(\text{Mg,Fe,Ni})_2\text{SiO}_4$ change la stabilité thermodynamique vis-à-vis de la quantité de fer restant dans la structure.

La connaissance de l'évolution des phases contenant Fe^{2+} et Fe^{3+} avec la température de calcination, acquise par DRX et Mössbauer, va maintenant servir de base pour une meilleure compréhension de la réductibilité des systèmes Ni/Olivine.

II.5.1.3 Etude de la réductibilité des catalyseurs Ni/olivine

II.5.1.3.1 Introduction

Le métal, en général, et plus particulièrement le nickel métallique, est la phase active pour les réactions de reformage des hydrocarbures.

L'oxyde de nickel déposé ou intégré dans l'olivine devra donc être réduit préalablement ou réduit in situ au cours du reformage pour obtenir un catalyseur actif. Comme les conditions de reformage sont généralement réductrices (présence de l'hydrocarbure, formation de CO et d'H₂) et qu'elles nécessitent une température élevée (800°C ou plus), l'étude de la réductibilité du catalyseur Ni/Olivine sous hydrogène donnera des renseignements importants sur l'évolution de la structure du catalyseur au cours du test catalytique : température de réduction des oxydes de nickel, pourcentage de réduction, composition de la phase métallique, réduction ou non des oxydes de fer...

Nous avons étudié la réductibilité des catalyseurs Ni/Olivine par TPR puis les systèmes réduits ont été examinés par DRX et spectroscopie Mössbauer.

II.5.1.3.2 TPR

La consommation d'hydrogène en fonction de la température est donnée Figure 16 pour les catalyseurs Ni/Olivine calcinés à différentes températures.

Les températures de consommation maximale d'hydrogène sont indiquées sur chaque courbe.

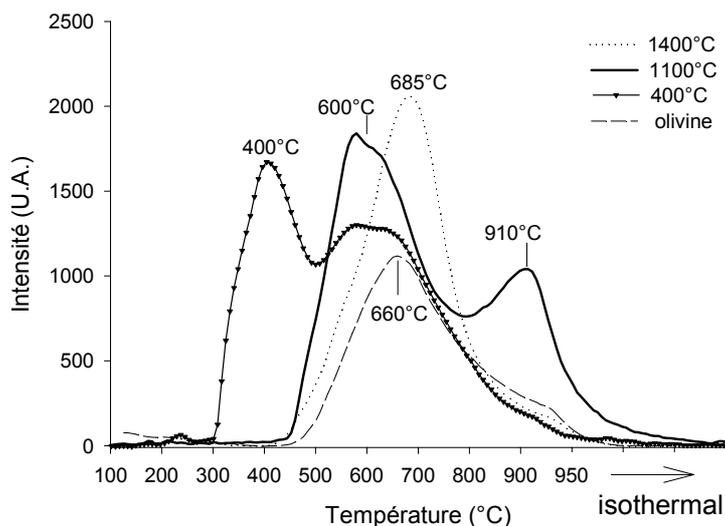


Figure 16. Suivi de la consommation d'hydrogène par TPR de l'olivine brute et des catalyseurs 3,9%Ni/Olivine calcinés à 400°C, 1100°C et 1400°C.

La réduction des oxydes de fer est observable, lors de la TPR de l'olivine, par la zone de réduction centrée sur 660°C. La TPR de la série des catalyseurs Ni/olivine montre que le fer réductible est de plus en plus présent dans l'échantillon quand la température de calcination augmente. Précédemment, la TPR et la spectroscopie Mössbauer ont montré que la quantité de fer réductible croît aussi avec la température de calcination pour les échantillons d'olivine calcinés. Ceci implique donc que le rejet du fer ne soit pas associé à la présence du nickel.

Après une calcination à 400°C, NiO se réduit à basse température (400°C) donc le nickel est en faible interaction avec le support. Pour les températures de calcination plus élevées (1100°C), la température de réduction de l'oxyde de nickel augmente (910°C) indiquant que l'interaction Ni-support est de plus en plus forte. Enfin, pour l'échantillon calciné à 1400°C, la TPR indique la disparition du pic associé à la réduction de NiO.

La TPR nous a permis de mettre en évidence 3 types d'interactions entre le Ni et l'olivine :

- NiO libre (calc. 400°C) – réductible à basse température
- espèces de Ni "greffé" (calc. 1100°C) - réductible à haute température
- Ni probablement intégré dans l'olivine (calc. 1400°C) – non réductible

La présence de ces trois types d'interactions nous conduit, comme pour la DRX, à distinguer deux gammes de température de calcination dans lesquelles deux phénomènes différents ont lieu.

Pour les échantillons calcinés entre 400°C et 1100°C, nous observons le déplacement de la zone de consommation d'H₂ attribuée à la réduction du nickel dont le maximum passe de 400 à 910°C, alors qu'aucune nouvelle phase n'a pas été observée par DRX dans cette gamme de température de calcination. Cette formation d'espèces de Ni greffés pourrait donc être expliquée par la formation d'une nouvelle phase de nickel, difficilement réductible, soit amorphe ou en quantité trop faible pour être détectée par DRX soit ayant la même structure que NiO et impossible à différencier par DRX. La nature de cette phase appelée Ni greffé reste à vérifier.

Pour les catalyseurs calcinés entre 1100 et 1400°C, la zone de réduction du nickel greffé à 910°C disparaît graduellement. Une augmentation de la consommation d'H₂ dans la zone de réduction des oxydes de fer a lieu simultanément. Comme nous l'avons démontré par spectroscopie Mössbauer, dans cette gamme de température de calcination, le fer sort de la structure olivine du fait de son oxydation ($Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$) même si le phénomène est moins marqué après une calcination à 1400°C. Le rejet du fer n'est donc pas lié à l'intégration du nickel. Le nickel est, plus probablement, progressivement intégré dans la structure olivine par échange avec Mg. Ni²⁺ dans la structure silicate est alors non réductible dans nos conditions.

Afin de mieux différencier la nature de ces interactions, les 3 échantillons (calcinés à 400, 1100 et 1400°C) ont été caractérisés par MEB couplée à la microanalyse X sur les grains en coupe.

II.5.1.3.3 Etude des interactions entre NiO et Olivine

II.5.1.3.3.1 MEB

Après calcination à 400°C, la microscopie électronique à balayage sur les grains en coupe, associée à la microanalyse X (Figure 17), montre que tout le nickel (NiO) est concentré à la surface du grain (dans une couche de 5-20µm). Le rapport Mg/Si est proche de 2 à l'intérieur des grains mais il diminue en surface pour atteindre une valeur proche de 1.

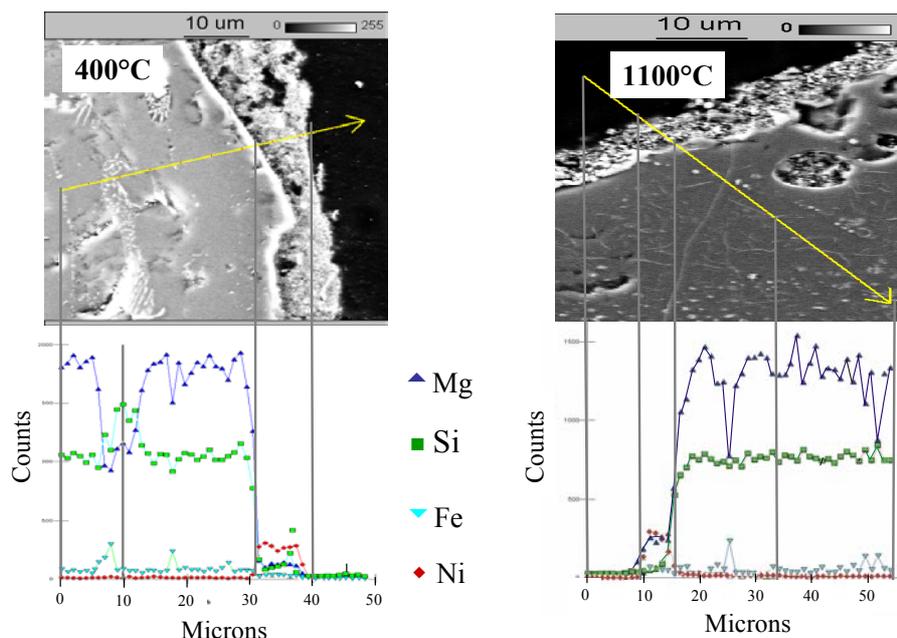


Figure 17. Microscopie électronique à balayage et microanalyse d'un grain de Ni/olivine calciné à 400°C et 1100°C.

La diffraction des rayons X (Figure 14) ne montre ni augmentation de la phase enstatite (MgSiO_3) ni présence d'une autre phase riche en magnésium à cette température de calcination ce qui peut être expliqué par la faible contribution d'une telle phase à la surface.

Après calcination à 1100°C, la microscopie électronique à balayage associée à l'analyse de Si, Mg et Ni (Figure 17) montre qu'un rapport Mg/Ni de 1 est observable à la surface des grains et que le nickel est entièrement concentré dans une enveloppe fine d'environ 10 µm. Après une calcination à cette température, le nickel n'est donc pas intégré à la structure de l'olivine dans le bulk alors que nous avons vu par TPR (Figure 16) qu'il est en forte interaction avec le support. Cette forte interaction pourrait être associée à la formation d'une solution solide entre NiO et MgO, expliquant la présence de ces deux éléments dans la couche à la surface. En fait, les diffractogrammes des phases NiO et MgO sont très proches l'un de l'autre.²⁹ La largeur de la raie principale de NiO ($2\theta = 43,2^\circ$) varie quand la température de calcination augmente de 400°C à 1100°C, ne permettant pas d'utiliser ce pic pour confirmer la présence simultanée des phases NiO et MgO.

Après calcination à 1400°C, la microscopie électronique à balayage sur l'un de ces grains en coupe couplée à la microanalyse de Ni et Fe (Figure 18) indique que le nickel a diffusé à l'intérieur du grain. Sa concentration est plus élevée dans les 50 premiers µm en surface puis reste constante dans tout l'intérieur du grain.

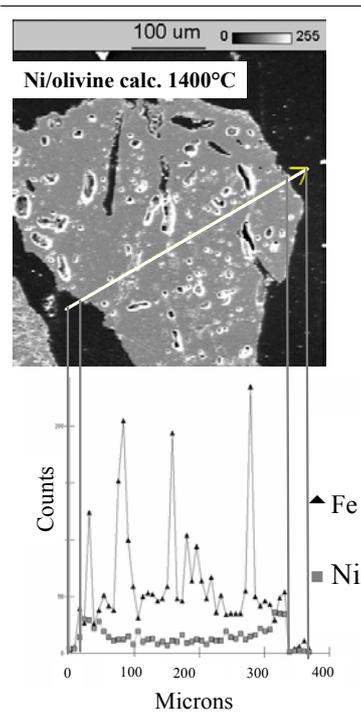


Figure 18. Microscopie électronique à balayage et microanalyse X d'un grain de Ni/olivine calciné à 1400°C.

Par contre, la quantité de fer dans le grain n'a pas évolué ce qui confirme le résultat obtenu par la spectroscopie Mössbauer montrant que la quantité de fer dans l'olivine ne dépend pas de l'intégration du nickel. Le rapport Mg/Si est à nouveau proche de 2, même en surface de grain confirmant l'observation faite par DRX (Figure 14) qui indiquait la disparition de la raie principale attribuée à la phase MgSiO_3 ($2\theta = 28,2^\circ$).

La microscopie à balayage, associée à la microanalyse X, confirme les trois types d'interactions entre l'oxyde de nickel et le support olivine. La présence d'oxyde de nickel libre et de nickel intégré dans la structure a été démontrée par MEB. Cependant, les résultats des analyses sur les grains en coupe ne peuvent être considérés que d'un point de vue qualitatif et la caractérisation d'une solution solide NiO-MgO demande des investigations complémentaires.

Pour apporter des preuves supplémentaires à l'hypothèse que la température de réduction élevée du nickel est due à la difficulté de la réduction de la solution solide NiO-MgO, nous avons préparé et caractérisé un système modèle NiO-MgO.

II.5.1.3.3.2 Influence de la température de calcination sur le système NiO-MgO

Dans un but comparatif, nous avons étudié la série d'échantillons NiO-MgO calcinés aux mêmes températures que les séries précédentes (400, 900, 1100 et 1400°C).

L'oxyde de magnésium à 99,95 % de pureté (Strem chemicals 325 mesh) a été imprégné par une solution aqueuse de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ afin d'obtenir le rapport final Ni/Mg = 1. Le séchage à 110°C est suivi d'une calcination à différentes températures (400, 900, 1100 et 1400°C).

La formation d'une solution solide NiO-MgO n'est pas une surprise si l'on se rappelle que Ni et Mg remplissent parfaitement les critères de Hume-Rothery³⁰ pour la formation d'une solution solide : les deux cations ont des rayons ioniques similaires ($\text{Mg}=0,65\text{Å}$ et $\text{Ni}=0,68\text{Å}$)¹, le même degré d'oxydation (+2), et la même structure cristalline (NaCl) pour leur oxyde.³¹

DRX

Les diffractogrammes de ces différents échantillons ainsi que celui de MgO sont donnés en Figure 19.

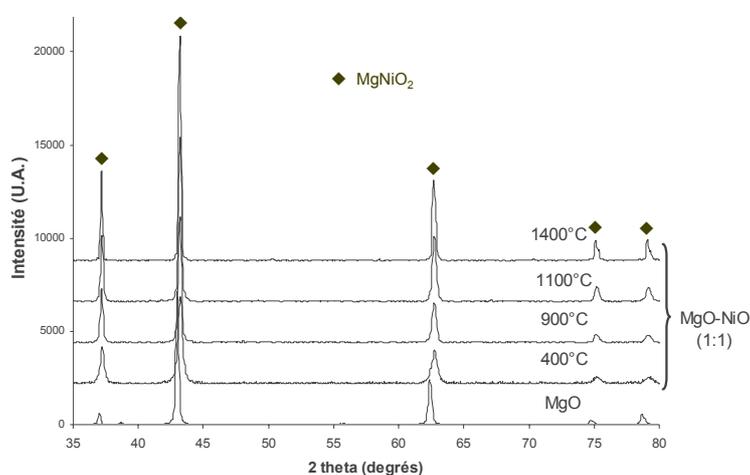


Figure 19. Diffractogrammes des échantillons MgO et NiO-MgO calcinés à 400°C, 900°C, 1100°C et 1400°C ($\lambda=1,5406\text{Å}$).

Lorsque la température augmente ils présentent un affinement des raies principales ($2\theta \approx 43^\circ$ et $2\theta \approx 62,4^\circ$) correspondant à la solution solide NiMgO_2 . Au cours des calcinations aucune variation de la position des raies ($2\theta = 43,2^\circ$ et $2\theta = 62,7^\circ$) n'est observée. Nous

avons déjà précisé que la présence simultanée des phases NiO, MgO et de la solution solide NiO-MgO implique des raies trop larges pour pouvoir les différencier.

TPR

La TPR de l'échantillon calciné à 400°C (Figure 20) présente deux zones de réduction respectivement associés à NiO libre (380°C) et NiO partiellement intégré dans la solution solide NiO-MgO (820°C).

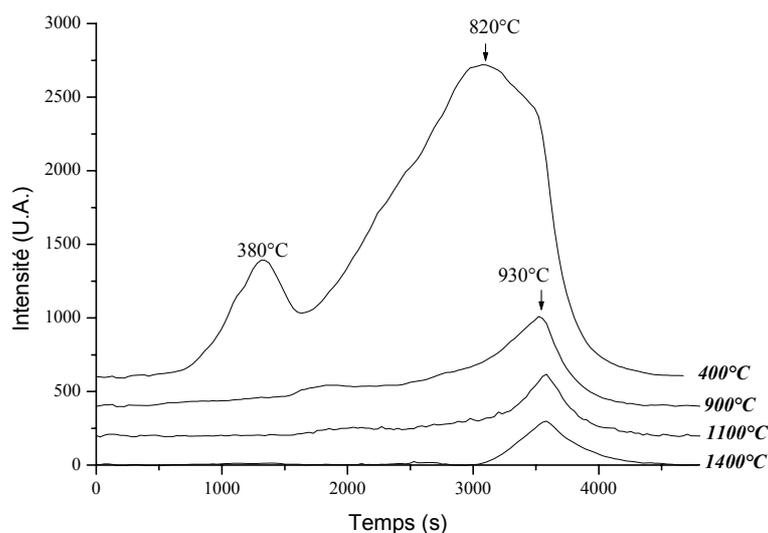


Figure 20. Suivi de la consommation d'hydrogène par TPR des échantillons NiO-MgO calcinés à différentes températures.

Après calcination à plus haute température, l'étape de réduction à basse température n'existe plus, seule persiste une zone dont le maximum se situe vers 930°C, associée à du nickel en forte interaction avec le magnésium.²⁹ Le pourcentage de nickel réduit diminue fortement lorsque la température de calcination passe de 400°C à 900°C (Tableau 18) car Ni est en interaction de plus en plus forte avec Mg.

Tableau 18. Pourcentage de Ni réduit, calculé à partir de la consommation d'hydrogène en TPR.

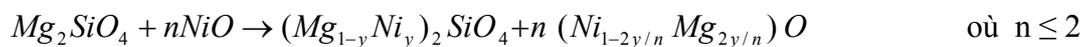
$T_{calc.}$ (°C)	% de Ni réduit
400	56
900	8
1100	4
1400	2

Cette caractérisation montre une grande similitude avec celle obtenue pour la série d'échantillons Ni/olivine confirmant que les différences d'interaction alors observées peuvent être associées à une intégration progressive du nickel dans la solution solide NiO-MgO.

II.5.1.3.4 Proposition d'un mécanisme d'interaction entre NiO et l'Olivine

La proposition d'un mécanisme d'interaction entre NiO et l'olivine à différentes températures de calcination est la suivante :

Selon Shirane et al.³², qui ont étudié les réactions solides dans le système NiO-MgO-SiO₂, la réaction entre NiO et l'olivine peut être décrite par l'équation suivante :



La vitesse de cette réaction (dy/dt) dépend fortement de la température. L'énergie d'activation étant élevée pour la diffusion des ions dans les silicates, la diffusivité augmente rapidement avec la température. Généralement, une augmentation de température de 100°C conduit à l'augmentation d'environ un ordre de grandeur du coefficient de diffusion.³³

Les auteurs ont montré que pour un mélange Mg₂SiO₄ + 1/2NiO, après 1h de réaction, plus que 70 % de Ni a été échangé à 1400°C contre seulement 5 % de Ni à 1200°C.

Pour notre système, dans la gamme de température comprise entre 400 et 1100°C, la réaction entre NiO et l'olivine est limitée à la surface et conduit à la formation d'une solution solide NiO-MgO. Une calcination à une température supérieure à 1100°C conduit à la diffusion du nickel dans le bulk de grain d'olivine et à la formation de MgO. Le MgO formé pourrait ensuite réagir avec l'enstatite selon :



Ceci explique l'absence de raie de MgO et la diminution de la raie de MgSiO₃ observée par DRX dans la gamme de température de calcination comprise entre 1100 et 1400°C. Toutefois la réaction entre NiO et MgSiO₃ pourrait aussi contribuer à la diminution de la raie de MgSiO₃.

II.5.1.3.5 Caractérisation des phases observées après réduction totale des systèmes Ni/olivine

II.5.1.3.5.1 DRX

Après la réduction du catalyseur Ni/Olivine calciné à 1100°C, le diffractogramme des rayons X montre en Figure 21, que la phase olivine n'est pas modifiée. L'intensité des raies correspondant à la phase spinelle et à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ diminue et une raie nouvelle apparaît à $2\theta = 44,6^\circ$. Cette raie correspond à la réflexion principale du nickel métallique ou de l'alliage Ni-Fe (kamacite).^{34,35}

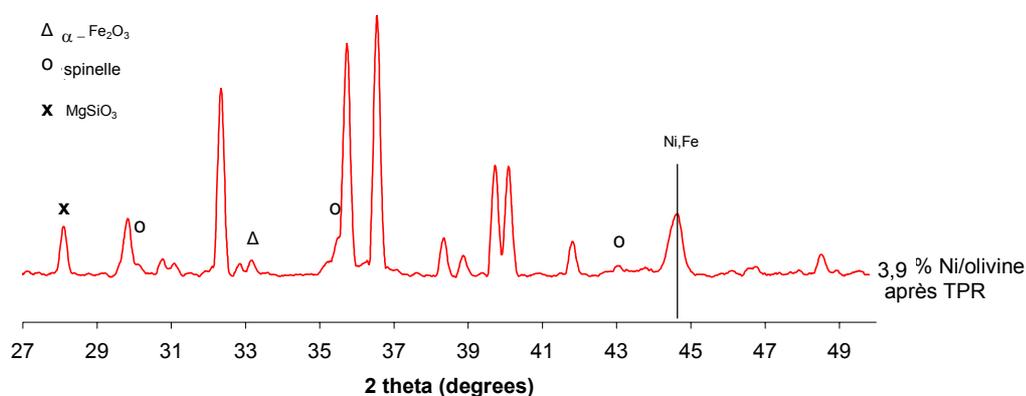


Figure 21. Diffractogrammes du catalyseur 3,9%Ni/Olivine calciné à 1100°C après TPR ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$).

Avec la TPR, nous avons observé la réduction simultanée des phases contenant le nickel et le fer. Sans informations additionnelles, nous ne pouvons pas quantifier de degré de réduction ni pour le fer ni pour le nickel. La spectroscopie Mössbauer va nous permettre de quantifier le degré de réduction du fer et de déterminer d'où vient le fer réduit.

II.5.1.3.5.2 Spectroscopie Mössbauer

Le spectre Mössbauer de Ni/Olivine calciné à 1100°C et réduit dans les conditions de la TPR est donné Figure 22. Les paramètres des sous-spectres théoriques sont donnés dans le Tableau 19.

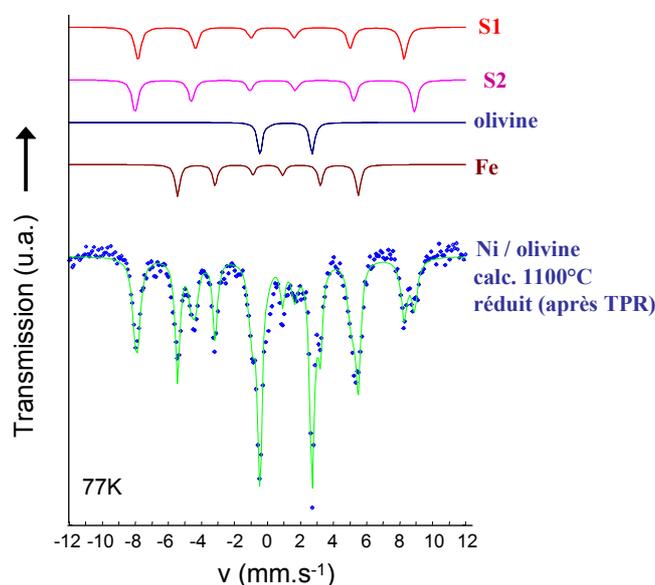


Figure 22. Spectre Mössbauer de ^{57}Fe (77K) du catalyseur 3,9%Ni/Olivine calciné à 1100°C puis réduit dans les conditions de la TPR et le sous-spectre de chacun des quatre composants présents (haut de la figure).

Tableau 19. Paramètres Mössbauer des sous-spectres du catalyseur 3,9%Ni/Olivine calciné à 1100°C puis réduit dans les conditions de la TPR.

	δ (mm.s $^{-1}$)	Δ (mm.s $^{-1}$)	H (kG)	R (%)
Doublet Fe^{2+} (olivine)	1,14	3,07	0	31
Sextuplet 1 (Fe^{3+})	0,28	-0,10	498	22
Sextuplet 2 (Fe^{3+})	0,38	0,14	522	16
Sextuplet 3 α -Ni-Fe	0,02	0	337	31

δ : déplacement isomérique par rapport au fer métal, Δ : éclatement quadrupolaire, H : valeur du champ hyperfin, R : pourcentage relatif.

La spectroscopie Mössbauer montre la présence d'un alliage Ni-Fe (kamacite) comme pressentie par DRX. En effet, les paramètres hyperfins du troisième sextuplet sont caractéristiques d'un alliage α -Fe-Ni.^{36,37,38} A cause de la présence du nickel, le déplacement isomérique est légèrement positif et le champ hyperfin est plus large que celui de α -Fe.

Le Tableau 20 donne la distribution du fer dans les différentes phases pour le catalyseur Ni/Olivine calciné à 1100°C en comparaison avec le catalyseur réduit dans les conditions de la TPR.

Tableau 20. Répartition du fer avant et après réduction, dans les différentes phases caractérisées (Mössbauer) pour le catalyseur 3,9%Ni/Olivine calciné à 1100°C.

Type de Fer	Ni/Olivine calc. 1100 °C	Ni/Olivine calc.1100 °C après TPR	% Fe ³⁺ réduit
Fe ³⁺ (S1)	39	22	17
Fe ³⁺ (S2)	42	16	26
Fe ²⁺ (olivine)	19	31	Total = 43 12/43 Fe ³⁺ → Fe ²⁺ 31/43 Fe ³⁺ → Fe ⁰
Fe ⁰ (α-Ni-Fe)		31	

Les informations valables pour l’olivine le restent pour le catalyseur 3,9% Ni/Olivine : les oxydes de fer ne sont que partiellement réduits (43 %) : le potentiel de réduction des oxydes de fer libres est alors de 53%. La plus grande part (31/43) se réduit en fer métallique qui forme un alliage avec le Ni, l’autre part est réduite en Fe²⁺ (11/43) qui peut alors réintégrer la structure olivine.

II.5.1.3.6 Conclusions sur la réduction des catalyseurs Ni/Olivine

Selon la température de calcination, les catalyseurs au nickel ont des interactions Ni-support différentes engendrant des températures de réduction du nickel variables. Les trois interactions mises en évidence entre le nickel et l’olivine sont résumées Figure 23.

- NiO libre (calc. 400°C) – réductible à basse température (400°C),
- Ni en solution solide avec MgO, appelé Ni greffé, (calc.1100°C) - réductible à haute température (910°C) et
- Ni intégré dans l’olivine (Mg,Fe,Ni)₂SiO₄, (calc. 1400°C) - irréductible.

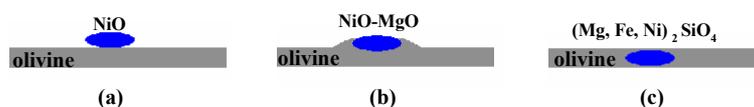


Figure 23. Représentation imagée des trois interactions nickel-olivine associées à une température de calcination du catalyseur a) 400°C ; b) 1100°C ; c) 1400°C.

En plus de la réduction du nickel, l'oxyde de fer présent dans le support olivine est partiellement réduit. Comme pour l'olivine seule, la quantité de fer réductible lors de la TPR augmente avec la température de calcination. La réduction à 950°C du catalyseur calciné à 1100°C conduit à la formation d'un alliage Ni-Fe caractérisé en spectroscopie Mössbauer.

II.5.1.4 Conclusion sur l'influence de la température de calcination sur le système NiO/Olivine

Les résultats issus des différentes techniques de caractérisation montrent qu'une solution solide NiO-MgO est formée en surface des grains dans la gamme de température de calcination comprise entre 400°C et 1100°C. La forte interaction Ni-support créée après calcination à 1100°C et observée par TPR serait donc due à l'intégration de NiO dans cette solution solide. Par DRX, cette solution solide n'est pas différentiable de NiO. Par contre, la présence, en surface des grains d'une phase NiO-MgO (après calcination à 1100°C) est confirmée par le rapport Mg/Ni = 1 observé par microanalyse couplée à la microscopie électronique à balayage.

Dans la gamme de température de calcination comprise entre 1100°C et 1400°C, le nickel diffuse dans le bulk en réagissant avec Mg₂SiO₄ pour donner la phase (Mg,Ni)₂SiO₄ et l'oxyde de magnésium libéré réintègre la structure olivine en se combinant avec l'enstatite.

La formation d'oxyde de nickel libre, obtenue après calcination à basse température doit être évitée à la fois parce que le nickel n'ayant pas d'interaction avec le support peut former plus facilement du carbone en vaporeformage et parce qu'il sera facilement éliminé du support par abrasion dans le lit fluidisé. Ces deux facteurs seront les deux causes principales de désactivation catalytique.

Le catalyseur calciné à 1400°C ne présente plus d'intérêt pour la catalyse car le nickel métal ne peut plus être obtenu par réduction (interactions Ni-support trop fortes) dans les conditions étudiées.

Par contre, le nickel en forte interaction (calcination à 1100°C) est encore accessible aux agents réducteurs. Ce type d'interaction présente l'intérêt le plus grand pour notre réaction catalytique.

En effet, une forte interaction métal-support est bénéfique pour éviter le dépôt de carbone et pour garder une bonne résistance mécanique du catalyseur en lit fluidisé. C'est

pour ces raisons que la température de 1100°C a été retenue pour les études ultérieures qui concernent le choix de la teneur en nickel et celui du précurseur de nickel.

II.5.2 Influence de la teneur en nickel sur les catalyseurs Ni/olivine

L'étude de la teneur en nickel a été réalisée à partir du nitrate de nickel comme précurseur. Les différentes préparations ont été calcinées à 1100°C. Les teneurs en nickel théoriques et réelles sont données dans le Tableau 21.

Tableau 21. Comparaison des teneurs en nickel théoriques et réelles, obtenues après imprégnation avec le nitrate de nickel et calcination à 1100°C.

<i>Teneur en Ni (% massique)</i>	
<i>Théorique</i>	<i>Réelle</i>
1,6	1,5
3,9	3,9
5,0	4,5
7,9	5,7

Le tableau montre que l'efficacité de l'imprégnation diminue lorsque la teneur théorique en nickel dépasse 4 %. Ceci peut être lié à la faible surface spécifique ($<1\text{m}^2/\text{g}$) et à l'absence de porosité du support.

II.5.2.1 DRX

L'oxyde de nickel est observé dans toutes les préparations et l'intensité de sa raie principale de diffraction augmente avec celle du pourcentage de nickel dans la préparation (Figure 24).

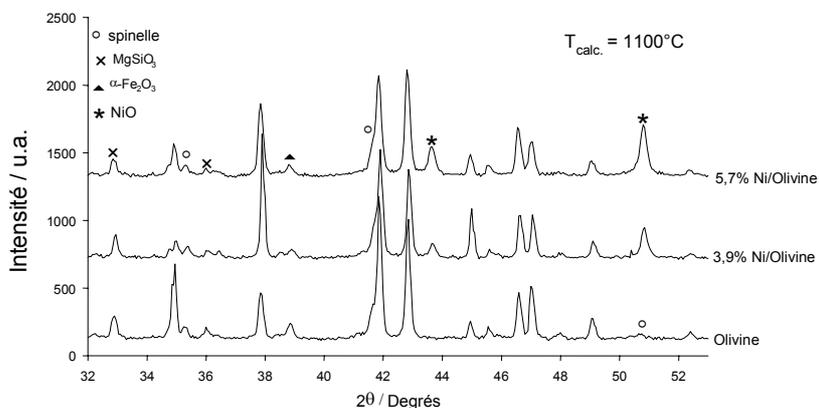


Figure 24. Diffractogrammes des catalyseurs Ni/Olivine calcinés à 1100°C avec différentes teneurs en nickel ($\lambda=1,7890 \text{ \AA}$).

II.5.2.2 TPR

Les courbes de consommation d'hydrogène des catalyseurs ayant des teneurs en nickel différentes sont comparées Figure 25.

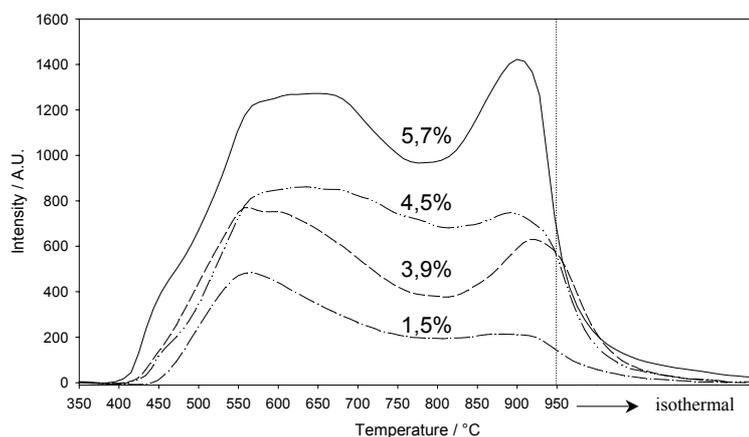


Figure 25. TPR des catalyseurs Ni/Olivine contenant des pourcentages de nickel variables.

Comme prévu, la consommation d'hydrogène augmente avec la teneur en nickel. La zone de réduction dont le maximum se situe entre 550°C et 650°C, devient plus large et la surface du pic attribué au nickel fortement lié à l'olivine (910°C) augmente également. La

première zone de consommation d'H₂ correspond à la réduction de l'oxyde de fer libre et à la réduction de NiO en interaction plus ou moins forte avec l'olivine. Le nickel réduit à 910°C fait partie, comme montré précédemment, d'une solution solide NiO-MgO.

II.5.3 Influence de la nature du précurseur de Ni

Les différentes préparations catalytiques ont été obtenues à partir de nitrate, de chlorure, d'acétate ou d'acétylacétonate de nickel comme sels de départ. Le pourcentage réel de nickel a été déterminé par absorption atomique (Tableau 22).

Tableau 22. Comparaison des teneurs théoriques et réelles en nickel, obtenues après imprégnation avec différents sels de nickel et calcination à 1100°C.

<i>Sel de nickel</i>	<i>Teneur en Ni (% massique)</i>	
	<i>Théorique</i>	<i>Réelle</i>
<i>Nitrate</i>		3,9
<i>Chlorure</i>	3,9	3,8
<i>Acétate</i>		2,7
<i>Acétylacétonate</i>		1,5

Le nitrate conduit à la meilleure efficacité d'imprégnation du support, suivi du chlorure. L'acétate conduit à une imprégnation limitée sur le support car il est faiblement soluble dans l'eau. Pour l'acétylacétonate, l'imprégnation est mauvaise bien que l'éthanol ait été utilisé comme solvant car sa solubilité est faible. De plus, ce sel induirait un coût élevé pour la préparation des catalyseurs en grande quantité. Son étude n'a donc pas été poursuivie.

II.5.3.1 DRX

Après calcination à 1100°C, les préparations à base de nitrate, chlorure et acétate de nickel ont été caractérisées par DRX (Figure 26).

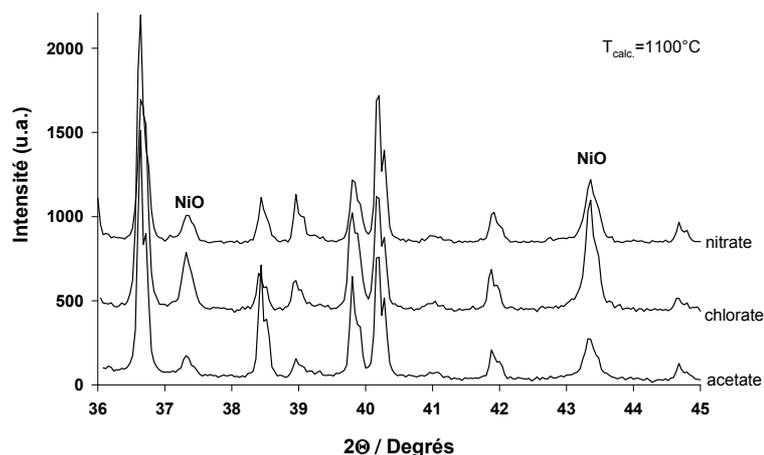


Figure 26. Diffractogrammes des catalyseurs Ni/olivine obtenus après imprégnation avec différents sels de nickel et calcination à 1100°C ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$).

L'oxyde de nickel est observé après calcination et la structure de l'olivine n'est pas modifiée.

II.5.3.2 TPR

Les différents sels conduisent à des catalyseurs ayant le même profil de réduction (Figure 27) que celui décrit précédemment.

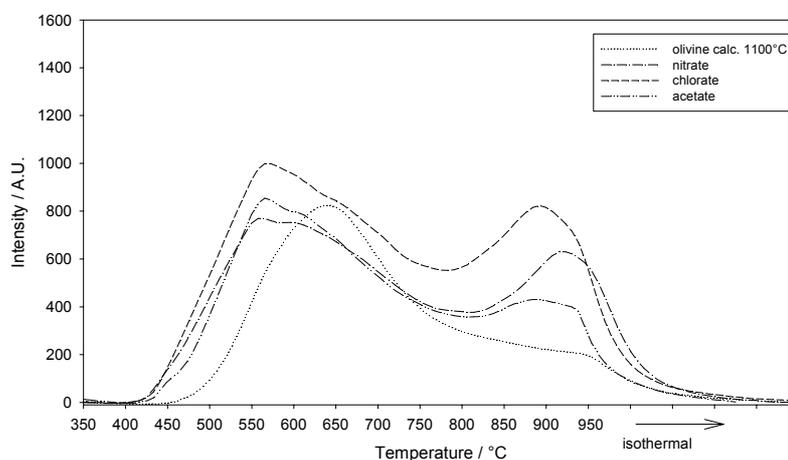


Figure 27. TPR de l'olivine et des catalyseurs Ni/Olivine obtenus à partir de différents précurseurs et calcinés à 1100°C.

La seule différence concerne la réduction du nickel fortement lié qui a lieu à 910°C pour le catalyseur obtenu à partir de nitrate, au lieu de 890°C pour les autres.

II.6 Conclusion sur la préparation et la caractérisation des catalyseurs Ni/Olivine

Les travaux sur la méthode de préparation des catalyseurs Ni/Olivine ont conduit à développer une méthode où le nickel est lié à la surface de l'olivine sous la forme d'une solution solide avec MgO. Cette forme de nickel se réduit aux environs de 900°C, qui est une température compatible avec la température de gazéification. De plus l'interaction, nickel-support procure au catalyseur la résistance mécanique nécessaire au travail en lit fluidisé.

Les catalyseurs Ni/olivine sont obtenus par imprégnation de l'olivine par une solution aqueuse de sel de nickel, suivie d'une calcination sous air. L'influence de divers paramètres sur la préparation a été étudiée : température de calcination (400-1400°C), nature du précurseur de Ni (nitrate, acétate, chlorure et acétylacétonate) et teneur en Ni (1,5-5,7% massique). Le travail a débuté par l'étude de l'influence de la température de calcination sur l'olivine brute afin de comprendre et de dissocier les phénomènes liés à l'ajout de nickel de ceux liés à la calcination de l'olivine.

L'étude de l'olivine brute, par diffraction des rayons X a permis d'observer une phase bien cristallisée de formulation moyenne $(Mg_{0,94}Fe_{0,06})_2SiO_4$. Il existe de plus une phase minoritaire $MgSiO_3$ et des oxydes de fer (3% massique de fer) sous forme de $\alpha-Fe_2O_3$ et de spinelle ($MgFe_2O_4$). La quantité d'oxydes de fer augmente avec la température de calcination entre 400 et 1100°C. Ceci est lié à l'oxydation du fer (Fe^{2+}) de la structure olivine, conduisant à un rejet sous forme d'oxydes (Fe^{3+}). Entre 1100°C et 1400°C, le fer réintègre partiellement la structure olivine et la quantité de $MgSiO_3$ augmente.

La réductibilité de l'olivine a été étudiée par TPR (réduction en température programmée) en suivant la consommation d' H_2 . Sous une atmosphère contenant 4% d'hydrogène dans l'argon, une zone de réduction est observée avec un maximum de consommation d' H_2 vers 650 – 710°C. La spectroscopie Mössbauer sur l'élément ^{57}Fe a permis de montrer que cette consommation d' H_2 est liée à la réduction d'une partie des oxydes de fer libres alors que le fer de la structure olivine n'est pas réductible. La quantité maximale de fer réduit varie respectivement de 1,4 à 3,2% massique pour l'olivine brute et l'olivine calcinée à 1400°C et n'est pas directement liée à la quantité d'oxydes de fer libres.

Les catalyseurs Ni/olivine obtenus ont également été caractérisés par diffraction des rayons X. Pour les matériaux calcinés entre 400 et 1100°C, les raies de la phase cubique NiO

sont observées en plus de raies caractéristiques de l'olivine. Ces raies disparaissent après calcination à 1400°C. Ceci indique la disparition des cristallites d'oxyde de nickel en surface par intégration du nickel dans la structure olivine. Ce phénomène a été observé indépendamment du précurseur et de la quantité de nickel et confirmé par microscopies électroniques à transmission et à balayage couplées à la microanalyse X.

L'étude de la réduction des catalyseurs Ni/olivine par TPR nous a permis de mettre en évidence trois types d'interaction entre le Ni et le support olivine en fonction de la température de calcination. Le catalyseur Ni/olivine calciné à 400°C, présente avant la zone de réduction du fer libre (centrée vers 600°C), une zone de réduction vers 400°C, associée à la présence d'agrégats de NiO sans interaction avec l'olivine (nickel « libre »). Pour l'échantillon calciné à 1100°C, le pic à basse température attribué à la réduction de NiO libre n'est plus observable mais la réduction du fer libre est suivie de celle du nickel « greffé » vers 900°C. Après calcination à 1400°C, seule la zone de réduction du fer libre est observée, le nickel est complètement intégré dans la structure de l'olivine et devient donc irréductible.

Pour le catalyseur contenant 3,9% de nickel, les profils de réduction en fonction de la température de calcination sont similaires quel que soit le précurseur utilisé. L'augmentation de la teneur en nickel jusqu'à 5,7% massique dans le catalyseur, nous permet d'augmenter la quantité de métal réductible tout en gardant les mêmes types d'interaction métal-support, aux différentes températures de calcination.

Les systèmes Ni/Olivine préparés par variation de différents paramètres (température de calcination, sel de départ, pourcentage de nickel) ont été testés en reformage du méthane pour valider le choix du système optimisé (Chapitre III). Celui-ci a été préparé en quantités plus importantes pour être testé dans les installations pilotes de l'Université de l'Aquila et de l'Université Technique de Vienne. Le catalyseur optimisé a aussi été testé dans la réaction de reformage des goudrons avec le toluène comme composé modèle.

II.7 Préparation du catalyseur Ni/Olivine à grande échelle

II.7.1 Méthode de préparation

Une grande quantité de catalyseur Ni/Olivine (100kg) a été préparée par imprégnation d'olivine brute avec un excès d'une solution aqueuse de nitrate de nickel. Le pourcentage de Ni a été fixé à 3,9 % massique. Un sécheur rotatif en acier émaillé a été utilisé pour

l'évaporation du solvant (eau). La capacité du réacteur (60L) limite à 25 kg la quantité de catalyseur préparé en une seule fois. Après dissolution du nitrate de nickel dans l'eau, l'olivine brute est ajoutée. Le tout est mélangé par rotation du réacteur puis chauffé à 100°C. L'eau en excès est évacuée sous vide. Après évaporation de l'eau, le catalyseur est séché en étuve une nuit à 120°C puis calciné à 1100°C, pendant 4 heures après une montée en température de 3°C.min⁻¹. Les 25 kg sont séparés dans le four par portion de 5kg. Après calcination les différentes portions sont réunies puis mélangées. Un échantillon représentatif est prélevé pour analyses. Cette préparation a été réalisée au CRITT – Matériaux (Centre Régional d'Innovation et de Transfert de Technologie).

II.7.2 Caractérisation

Des caractérisations par analyse élémentaire, DRX et TPR ont été réalisées afin de vérifier la bonne homogénéité des préparations à grande échelle. Le pourcentage moyen de nickel dans le catalyseur est de 3,9 % massique.

Les rayons X confirment la présence d'oxyde de nickel (Figure 28).

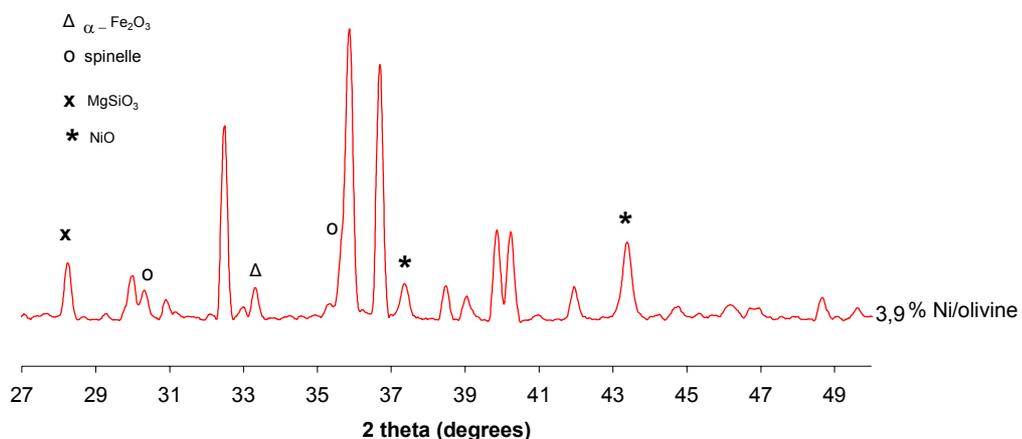


Figure 28. Diffractogramme du catalyseur 3,9 % Ni/olivine calciné à 1100°C provenant de la préparation à grande échelle ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$).

La TPR permet de vérifier la présence d'interactions Ni/Olivine fortes – réduction de Ni ver 910°C (Figure 29).

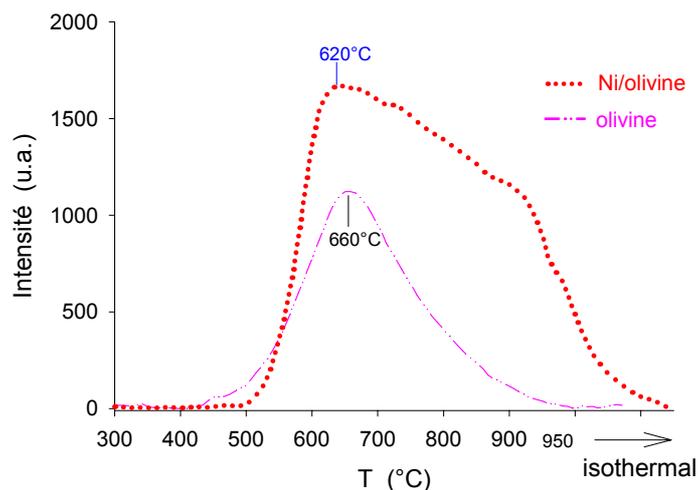


Figure 29. TPR de l'olivine et du catalyseur 3,9%Ni/olivine provenant de la préparation à grand échelle, calcinés à 1100°C.

Le profil de réduction montre aussi qu'une partie de Ni se réduit entre 620-910°C indiquant la présence de Ni partiellement intégré dans la solution solide NiO-MgO.

L'ensemble des résultats est un bon accord avec les caractérisations faites sur les catalyseurs préparés au laboratoire. Plusieurs préparations faites tout au long du contrat ont permis de vérifier la très bonne répétitivité des préparations.

II.7.3 Conclusion sur la préparation à grande échelle

Le catalyseur Ni/Olivine (3,9 % massique) a été préparé en grande quantité (100kg) d'une manière reproductible et homogène en conservant les interactions NiO-olivine particulières décrites dans les préparations de laboratoire. Nous avons montré notre maîtrise de cette préparation en l'extrapolant du laboratoire à l'échelle pilote.

Références bibliographiques

- ¹ A.F. Wells, “*Structural Inorganic Chemistry*”, Oxford University Press, (1962) 793.
- ² T.F. Veremeichik, E. V. Zharikov, K. A. Subbotin, *Crystallography Reports* **48**(6) (2003) 974.
- ³ *Powder diffraction file* – International Center for Diffraction Data : Mg₂SiO₄ (34-0189).
- ⁴ K. Fujino, S.Sasaki, *Acta Cryst.* **B37**, (1981) 513.
- ⁵ H. Provendier, « *Etude de la solution solide LaNi_xFe_(1-x)O₃ comme précurseur de catalyseur pour la transformation du méthane en gaz de synthèse.* » Thèse de l’U.L.P. de Strasbourg (France), (1999).
- ⁶ U. Nitzan, *J. Geophys. Res.* **79** (1974) 706.
- ⁷ M. Koltermann, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* (1962) 181.
- ⁸ P.E. Champness, *Mineralogical magazine* **37** / 291 (1970) 790.
- ⁹ C. Boudias, D. Monceau, *CaRIne Crystallography 3.1*, Divergent S.A. Compiègne, (1998).
- ¹⁰ G. Nover, G. Will, *Z. Kristallogr.* **155** (1981) 27.
- ¹¹ *Powder diffraction file* – International Center for Diffraction Data: MgSiO₃ (19-0606).
- ¹² M. Meyer, R. Rüffler, *Hyperfine Interactions* **141/142** (2002) 351.
- ¹³ *Powder diffraction file* – International Center for Diffraction Data : Fe₃O₄ (19-269), γ-Fe₂O₃ (39-1346), MgFe₂O₄ (17-464).
- ¹⁴ S. Massouch, A. Perez, J. Serughetti, *Nucl. Instrum. and Methods in Phys. Res.* **B32** (1988) 71.
- ¹⁵ R.G. Schwab, D. Küstner, *Neues Jahrb. Mineral. Monatsh.* **5** (1977) 205.
- ¹⁶ D.L. Kohlstedt, J.B. Vander Sande, *Contrib. Mineral. Petrol.* **53** (1975) 13.

- ¹⁷ B. Imelik et J.C. Védrine, « *Les techniques physiques d'étude des catalyseurs* », Technip Ed., (1998).
- ¹⁸ N.N. Greenwood et T.C. Gibb « *Mossbauer spectroscopy* », Chapman Hall Ed., Londres (1971).
- ¹⁹ Mossbauer Mineral Handbook, Ed. J.G. Stevens et. al., Mossbauer Effect Data Center (1998).
- ²⁰ T. Malysheva, V.V. Kurash, A.N. Yermakov, *Geokhimija* **11** (1969) 1405.
- ²¹ H. ST. C. O'Neill, H. Annersten, D, Virgo, *Am. Mineral.* **77** (1992) 725.
- ²² L.B. Bowen, Mossbauer Eff. Ref. Data J. **2** (1979) 76.
- ²³ R.M. Cornell, U. Schwertmann, «*The Iron Oxides* », VCH, Weinheim, (1996).
- ²⁴ K. Barcova et al., *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **255/3** (2003) 529.
- ²⁵ N.R. Khisina et al., *Physics and Chemistry of Minerals* **22** (4) (1995) 241.
- ²⁶ T.L. Tsai, D.A. Robinson, R. Dieckmann, *J. Mat. Synt. and Processing* **1** (1993) 395.
- ²⁷ *Powder diffraction file* – International Center for Diffraction Data, File 6-696.
- ²⁸ S. McKernan, C.B. Carter, *Ultramicroscopy* **30** (1989) 256.
- ²⁹ M. Serra, P. Salagre, Y. Cesteros, F. Medina, J.E. Sueiras, *Solid State Ionics* **134** (2000) 229.
- ³⁰ R.A. Flinn, P.K. Trojan, « *Engineering Materials and Their Applications* », Houghton Mifflin Company, Boston, 1990.
- ³¹ V.E. Henrich, P.A. Cox, « *The Surface science of Metal Oxides* », Univ. Press, Cambridge, (1994).
- ³² Y. Shirane, K. Morinaga, T. Yanagase, *International Journal of Mineral Processing* **19** (1987) 253.
- ³³ J. Dereń, J. Haber, R. Pampuch, « *Chemia Ciała Stałego* », PWN, Warszawa, (1975).

³⁴ *Powder diffraction file* – International Center for Diffraction Data, Ni, (4-0850).

³⁵ *Powder diffraction file* – International Center for Diffraction Data, Ni-Fe, (37-474).

³⁶ B. Fultz, J.W. Morris Jr., *Phys. Rev. B* **34** (1986) 4480.

³⁷ I. Vincze, G. Gruner, *Phys. Rev. Lett.* **28** (1972) 178.

³⁸ I. Vincze, I.A. Campbell, A.J. Meyer, *Solid State Commun.* **15** (1974) 1495.

Chapitre III : Réactivité catalytique

III.1 Introduction

Comme nous l'avons exposé dans le chapitre I, la gazéification de la biomasse conduit à l'obtention d'un mélange gazeux contenant principalement H₂, CO et CO₂ ainsi que du méthane et des goudrons. Notre principal objectif, dans le cadre du contrat européen, était de convertir le méthane et les goudrons, présents dans les gaz issus de la gazéification de la biomasse, en mélange gazeux de CO et H₂, appelé gaz de synthèse. Ceci permet à la fois de purifier le gaz produit et d'augmenter le rendement en H₂. L'hydrogène formé servira au fonctionnement de piles à combustible. Pour cela, deux voies de reformage catalytique des hydrocarbures sont possibles avec les oxydants gazeux (CO₂ ou H₂O) présents. La vapeur d'eau est l'agent oxydant majoritaire, le rapport H₂O/CO₂ dépend du matériau constituant le lit fluidisé, du rapport vapeur d'eau / biomasse et de la température comme le montrent les résultats obtenus par Rapagná et al.¹ reportés dans le Tableau 1.

Tableau 1. Rapports H₂O/CO₂ dans les gaz issus de la gazéification en fonction des paramètres opératoires.¹

<i>Matériau du lit fluidisé</i>	<i>Sable</i>	<i>Dolomite</i>	<i>Olivine</i>	<i>Olivine</i>	<i>Olivine</i>	<i>Olivine</i>
<i>Temp. de gazéification (°C)</i>	770	770	770	820	820	820
<i>Vapeur d'eau / Biomasse</i>	1	1	1	0,5	0,7	1
<i>H₂O/CO₂</i>	10,8	3,4	3,8	1,7	2,1	2,4

Toutefois, bien que la vapeur d'eau soit l'oxydant principal dans les gaz de gazéification, une première étude a été menée sur le reformage à sec du méthane dans le but de définir le catalyseur le plus performant. Cette réaction, la plus simple à étudier du point de vue expérimental, nous a permis de vérifier l'influence de différents paramètres de préparation sur l'activité catalytique et de choisir le catalyseur Ni/Olivine optimisé. Le catalyseur sélectionné à l'issue de notre étude doit montrer une bonne activité, une stabilité dans le temps et dans les conditions d'utilisation ainsi qu'une formation de carbone faible ou si possible inexistante.

Le système optimisé a ensuite été testé en vaporeformage puis en reformage du méthane avec un mélange de gaz modélisant la composition du gaz de gazéification.

Dans un deuxième temps, le système Ni/Olivine a été utilisé pour l'étude plus fondamentale du vaporeformage des goudrons en utilisant le toluène comme composé modèle. L'élimination des goudrons étant le problème crucial de la gazéification, nous avons étudié l'influence de différents paramètres de la préparation et de la réaction sur l'activité, la sélectivité et la stabilité de Ni/Olivine avec une attention particulière à la formation du dépôt carboné. Tout d'abord, l'influence des paramètres de la préparation a été vérifiée afin de comparer les résultats avec ceux obtenus en reformage du méthane, puis, afin de mieux appréhender les paramètres clés de la réaction complexe, nous avons utilisé le système optimisé pour mener une étude cinétique permettant d'évaluer les ordres de la réaction par rapport aux réactifs, l'énergie d'activation et le facteur préexponentiel.

Finalement, le test a été effectué avec le catalyseur optimisé, dans des conditions réelles de gazéification de la biomasse, dans le réacteur pilote à lit fluidisé de l'Université de Vienne (Autriche). Ce test a permis, de vérifier à la fois l'activité en reformage du méthane et des goudrons, la sélectivité et la stabilité du catalyseur dans les conditions réelles, très sévères, du lit fluidisé circulant. L'évaluation de la durée de vie du catalyseur est une information essentielle, inaccessible dans les conditions de test en micropilote au laboratoire.

Chaque sous-chapitre, consacré respectivement à l'étude de la réactivité catalytique des systèmes Ni/Olivine, pour les réactions de conversion, à pression atmosphérique, du méthane et des goudrons en gaz de synthèse, débutera par les données thermodynamiques des réactions rencontrées au cours de cette étude. Après une présentation rapide du dispositif expérimental et des conditions opératoires, nous comparerons les performances catalytiques de nos systèmes pour chacune des réactions considérées et étudierons l'influence de certains paramètres sur ces résultats catalytiques. Des tests de vieillissement seront menés sur les catalyseurs présentant les meilleures performances.

III.2 Reformage du méthane comme témoin d'optimisation du catalyseur

III.2.1 Introduction

III.2.1.1 Reformage du méthane par CO₂ (RMC)

La réaction de reformage du méthane par CO₂, (équation (1)), est endothermique. Le domaine de températures, dans lequel cette réaction est thermodynamiquement favorable, se situe au-dessus de 640°C ($\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\circ = +173 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta G_{800^\circ\text{C}} = -44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La composition du gaz de synthèse produit par cette réaction correspond à un rapport H₂ / CO de 1.



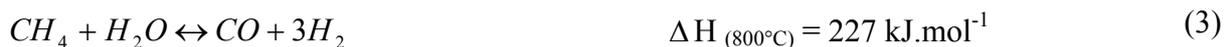
La réaction de reformage à sec du méthane est suivie de la réaction inverse de conversion du gaz à l'eau (2) qui conduit à une conversion du CO₂ supérieure à celle du CH₄ et à une production de CO supérieure à celle d'H₂, impliquant un rapport H₂/CO inférieur à 1.



Cette réaction revêt un intérêt écologique, car elle détruit CH₄ et CO₂ deux des gaz contribuant à l'effet de serre.

III.2.1.2 Vaporeformage du méthane (VRM)

La réaction de vaporeformage du méthane, (équation (3)), est possible thermodynamiquement pour des températures supérieures à 616°C ($\Delta G_{25^\circ\text{C}}^\circ = 145 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta G_{800^\circ\text{C}} = -45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).



Bien que fortement endothermique le vaporeformage du méthane est le procédé de production du gaz de synthèse le plus utilisé. Le rapport H₂ / CO obtenu est élevé (≥ 3) et peut répondre à un besoin croissant d'hydrogène, notamment pour le fonctionnement de piles à combustible, qui est l'application souhaitée à l'issue de ce travail.

Dans les conditions de vaporeformage, surtout en présence d'un excès d'eau, le monoxyde de carbone et l'eau réagissent également (réaction de conversion du CO ou de gaz à l'eau) pour former du dioxyde de carbone et de l'hydrogène selon la réaction équilibrée (4).



Ces réactions conduisent à un mélange gazeux riche en hydrogène dans lequel le rapport H_2 / CO est supérieur à 3 (stœchiométrie de la réaction de vaporeformage) et peut atteindre 7, selon le rapport vapeur/méthane utilisé à l'entrée et l'importance de la réaction de conversion du CO.

III.2.1.3 Formation de carbone

Le principal inconvénient du reformage du méthane est le risque d'une formation importante de carbone, principalement par les réactions de dissociation du méthane (5), de Boudouard (6) ou de formation d'eau à partir du gaz de synthèse (7) ou à partir de H_2 et CO_2 (Eq.8).



L'utilisation d'un excès d'agent oxydant (H_2O ou CO_2) permet toutefois de limiter la formation de carbone, néfaste au bon fonctionnement des unités.

Le problème de formation de carbone peut être considéré comme un problème de sélectivité. Il doit être résolu en développant un catalyseur dont la sélectivité en produits désirés est suffisante pour défavoriser la formation de carbone.

Une discussion plus détaillée sur les mécanismes possibles de formation du carbone et les options pour la prévenir sera présentée dans le chapitre IV à partir des caractérisations des catalyseurs après test.

III.2.1.4 Données thermodynamiques

Les enthalpies libres (ΔG) des réactions les plus significatives ayant lieu durant les reformages à sec et à la vapeur d'eau du méthane sont données en fonction de la température sur la Figure 1.

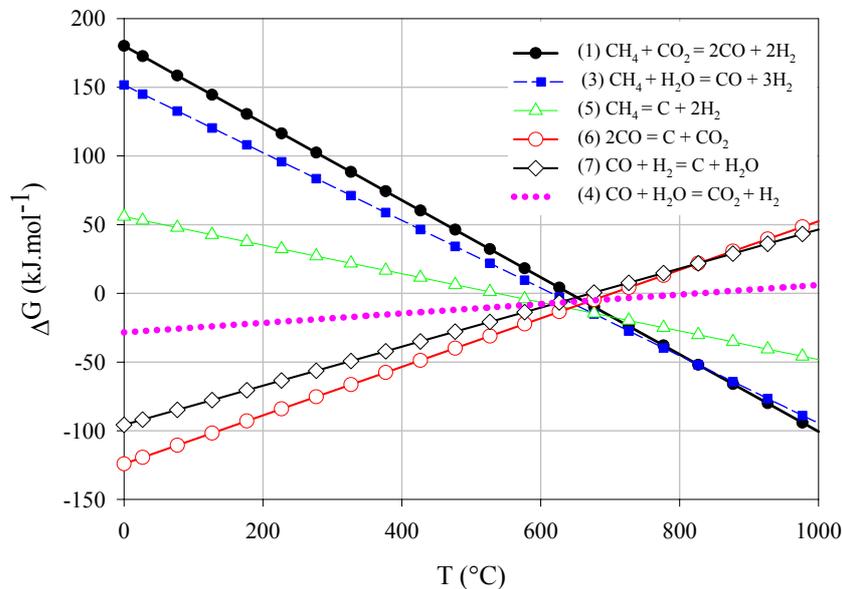


Figure 1. Enthalpies libres en fonction de la température pour les réactions les plus significatives ayant lieu durant les réactions de reformage du méthane². Les courbes indiquées en symboles ouverts sont relatives aux réactions de formation du carbone.

Bien que l'activation du méthane en gaz de synthèse (Eq. (1) et Eq (3)) soit fortement endothermique, les réactions sont favorables à relativement haute température (627-1000°C).

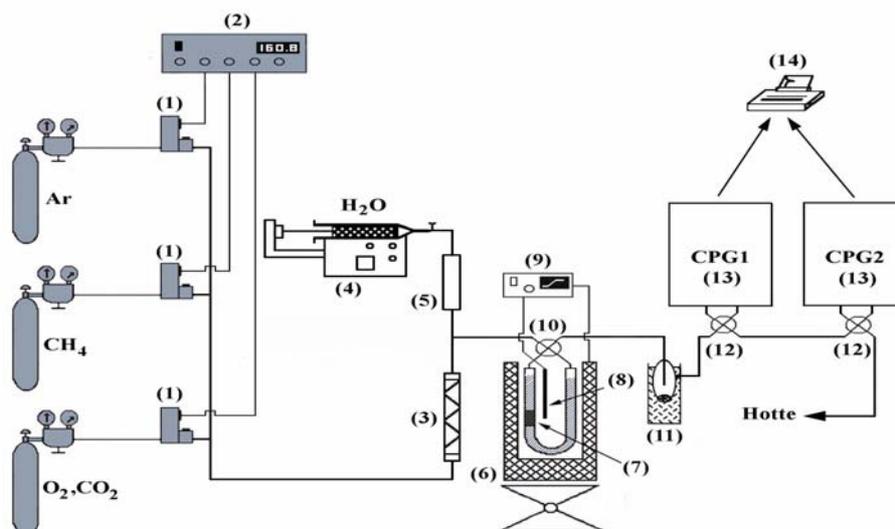
III.2.2 Dispositif expérimental et conditions opératoires

Les différentes réactions d'activation du méthane ont été réalisées à pression atmosphérique sur le banc catalytique décrit ci-dessous.

III.2.2.1 Schéma du banc catalytique

Le banc catalytique, représenté sur la Figure 2, se compose de trois parties principales :

- un système d'introduction et de régulation des réactifs,
- le réacteur catalytique en quartz,
- un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.



(1) débitmètres massiques, (2) régulateur de débit des réactifs gazeux, (3) mélangeur, (4) micropompe à eau, (5) four de vaporisation, (6) four, (7) réacteur contenant le catalyseur, (8) thermocouple, (9) régulateur de température du four, (10) vanne (by-pass), (11) condenseur (piège à eau), (12) vannes d'injection des CPG, (13) CPG, (14) intégrateur.

Figure 2. Schéma du banc catalytique.

Une description plus détaillée du banc catalytique est donnée en annexe 4.1.

III.2.2.2 Conditions opératoires

Le catalyseur a été placé dans le réacteur en forme de U, de 6,6 mm de diamètre interne à pression atmosphérique.

Le débit volumique total des gaz introduits, ainsi que le débit volumique du méthane sont gardés constants pour l'ensemble des réactions étudiées et ont été fixés respectivement à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit $3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) et $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour 200 mg de catalyseur. Ceci correspond à un temps de contact de $w_{\text{cat}}/q = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ kg}_{\text{cat}}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{h}$. Les autres réactifs que le méthane sont apportés dans les conditions stœchiométriques des réactions étudiées :

en RMC : $\text{CO}_2 \text{ } 5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (rapport $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$)

en VRM : $\text{H}_2\text{O} \text{ } 5 \text{ à } 15 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, selon le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ utilisé (de 1 à 3).

III.2.2.3 Procédures expérimentales utilisées

La température maximale atteinte lors des tests est de 800°C . Cette température, également utilisée dans de nombreux travaux de la littérature^{3,4}, est suffisante pour obtenir

une conversion quasi totale du méthane en gaz de synthèse avec des systèmes catalytiques performants. Deux programmes de température différents ont été utilisés lors des tests catalytiques. Aucune activité catalytique n'étant observée à des températures inférieures à 500°C, lors de la première montée en température des deux programmes, le lit catalytique est chauffé rapidement ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) de la température ambiante jusqu'à 500°C. Un palier de 30 minutes à cette température permet de réaliser les analyses chromatographiques initiales (blancs). Aucun traitement réducteur préalable n'est pratiqué.

Le premier programme est composé de deux cycles consécutifs comprenant chacun une montée en température suivie d'une diminution de température (durée deux jours) puis d'une troisième montée en température jusqu'à 800°C suivie d'un palier de 50h servant de test de vieillissement. Les deux cycles et le vieillissement rendent compte des facteurs clés concernant la réactivité des catalyseurs : activation, performances, stabilité et répétabilité.

Après la phase d'analyses initiales à 500°C, le réacteur est chauffé lentement ($3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu'à 800°C. Lors de cette montée en température, des prélèvements du mélange gazeux à la sortie du réacteur sont effectués toutes les 20 minutes environ (soit tous les 60°C). Le réacteur est ensuite maintenu à 800°C pendant 40 minutes, puis refroidi jusqu'à la température limite (T_1) pour laquelle le mélange gazeux ne contient plus ni CO ni H_2 (en général vers 400°C). Après une nuit passée sous gaz inerte à cette température T_1 , le réacteur est chauffé à nouveau lors du second cycle similaire au premier. A la fin de ce second cycle, le lit catalytique est maintenu une heure à T_1 , avant de subir une troisième montée en température avec un palier de 50 heures à 800°C afin d'étudier la stabilité du catalyseur. Finalement, le réacteur est purgé sous argon et refroidi rapidement jusqu'à température ambiante. Cette procédure est schématisée sur la Figure 3.

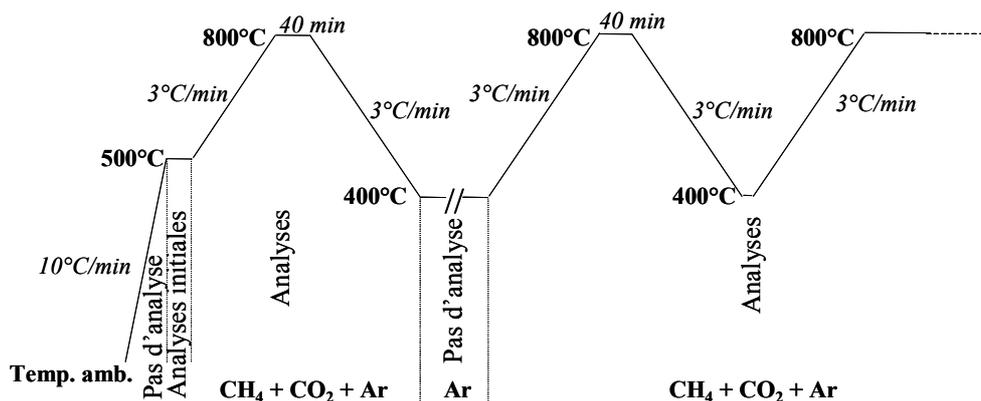


Figure 3. Programme de température “Cycles et vieillissement” pour les tests catalytiques de reformage à sec du méthane.

Lors du second programme de température, présenté en Figure 4, la montée en température ($10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu’à 500°C associée au palier à 500°C pour les analyses initiales (blancs) est suivie d’un “cycle simple”. Celui-ci consiste en une augmentation de la température ($3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu’à 800°C , d’un palier de 40 minutes à 800°C et d’une diminution de température ($3^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) jusqu’à 500°C . Les analyses chromatographiques sont réalisées tous les 60°C lors des variations de température et trois fois lors du palier à 800°C .

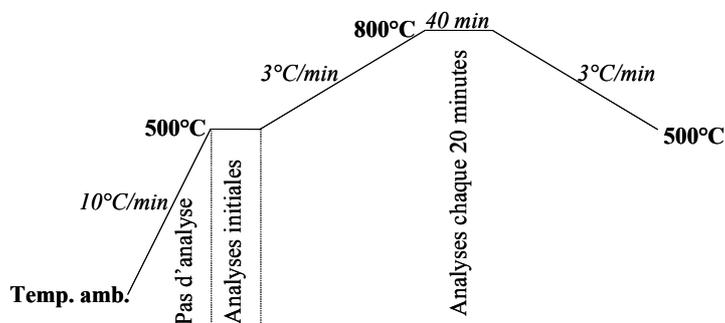


Figure 4. Programme de température “Cycle simple” pour les tests catalytiques de reformage à sec du méthane.

III.2.2.4 Formules calculatoires

Les produits de la réaction ont été quantifiés par analyse chromatographique en ligne : formation de CO et H₂ et consommation de CH₄ et CO₂ (la technique analytique est donnée en annexe 4.1.4). A partir des quantités restantes de CH₄ et de CO₂, il est possible de calculer les conversions (9).

$$\text{Conv. (CH}_4 \text{ ou CO}_2\text{) (\%)} = \frac{(\text{CH}_4 \text{ ou CO}_2)_{\text{introduit}} - (\text{CH}_4 \text{ ou CO}_2)_{\text{restant}}}{(\text{CH}_4 \text{ ou CO}_2)_{\text{introduit}}} \times 100 \quad (9)$$

Selon le bilan de la réaction (10) :



Les rendements en CO (11) et en H₂ (12) ont été calculés par rapport au méthane :

$$\text{Rend. (CO) (\%)} = \frac{\text{nombre de moles (CO)}_{\text{formées}}}{\text{nombre de moles (CH}_4\text{)}_{\text{introduites}}} \times \frac{100}{2} \quad (11)$$

$$\text{Rend. (H}_2\text{) (\%)} = \frac{\text{nombre de moles (H}_2\text{)}_{\text{formées}}}{\text{nombre de moles (CH}_4\text{)}_{\text{introduites}}} \times \frac{100}{2} \quad (12)$$

III.2.3 Résultats expérimentaux

III.2.3.1 Reformage du méthane par CO₂

a) Influence de la température de calcination

Les résultats de conversion du méthane et du dioxyde de carbone et les rendements en hydrogène et monoxyde de carbone, obtenus à 800°C, sur les catalyseurs 3,9%Ni/Olivine calcinés à 400, 1100 et 1400°C, stables pendant au moins 50 heures, sont donnés dans le Tableau 2.

Tableau 2. Réactivité pendant 50 heures des catalyseurs Ni/Olivine calcinés à 400°C, 1100°C et 1400°C en reformage à sec du méthane à 800°C.

T_{calc} (°C)	Conversion CH ₄ (%)	Conversion CO ₂ (%)	Rendement H ₂ (%)	Rendement CO (%)
400°C	96	95	88	86
1100°C	96	93	88	90
1400°C	3	3	1	1

Ces résultats montrent que l'échantillon calciné à 1400°C est quasiment inactif en reformage à sec du méthane. En effet, nous avons vu précédemment que dans cet échantillon, le nickel s'étant intégré à la structure de l'olivine, il était devenu irréductible en TPR et donc inactif.

Les catalyseurs calcinés à 400°C et 1100°C présentent des activités catalytiques et des rendements en hydrogène identiques. La seule différence notable concerne le rendement en CO. L'échantillon calciné à 400°C donne un rendement en CO plus faible que celui calciné à 1100°C ce qui pourrait signifier une formation de carbone plus importante sur le catalyseur calciné à la plus basse température.

Il est bien connu que la présence d'oxyde de nickel en faible interaction avec son support favorise la formation de carbone dans les réactions de reformage du méthane^{5,6}. Nous avons montré, dans le chapitre II, que dans l'échantillon calciné à 400°C, NiO est en faible interaction avec l'olivine alors qu'après calcination à 1100°C, il existe des interactions plus fortes entre NiO et le support grâce à la formation de la solution solide NiO-MgO. Les différences d'interaction Ni – support sur ces deux échantillons pourraient expliquer une différence de rendement en carbone (et donc en CO) ce qui sera vérifiée lors des caractérisations après test (chapitre IV). Les fortes interactions inhibant la formation de carbone à la surface du catalyseur calciné à 1100°C peuvent expliquer sa stabilité dans le temps observée lors d'un test de 100 heures.

b) Influence de la teneur en Ni

Les catalyseurs contenant des teneurs variables en nickel (notés 1,6%Ni/Olivine, 3,9%Ni/Olivine, 5%Ni/Olivine et 7,9%Ni/Olivine) ont été testés en reformage à sec du méthane (Figure 5) avec le programme de température “cycles et vieillissement” (Figure 3).

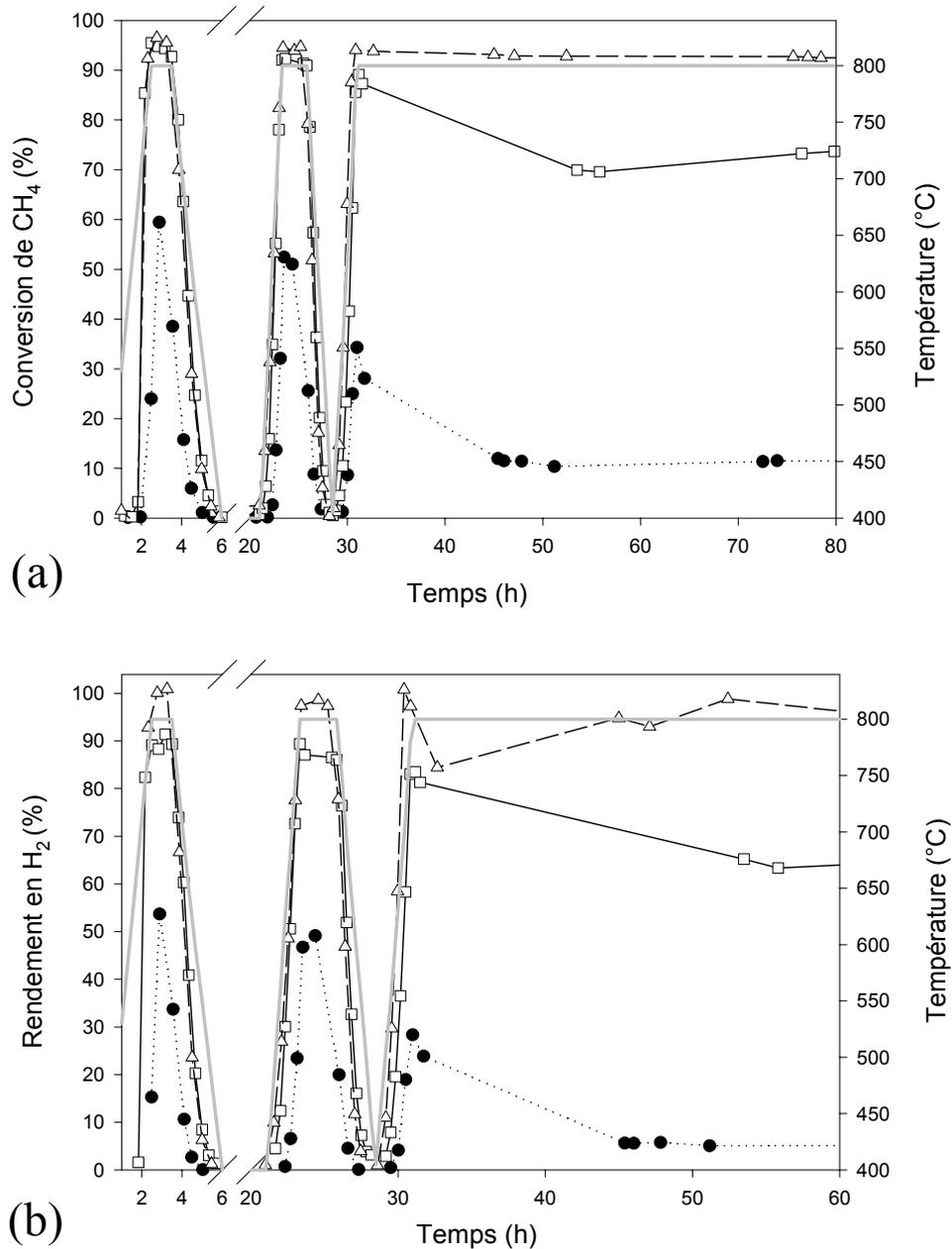


Figure 5. (a) Conversion du méthane et (b) rendement en hydrogène pour les catalyseurs 5%Ni/Olivine (\triangle), 3,9%Ni/Olivine (\square) et 1,6%Ni/Olivine (\bullet) en fonction du temps en reformage à sec du méthane. Programme de température (—).

Le catalyseur 1,6%Ni/Olivine présente une conversion maximale du CH_4 de 60% et un rendement en H_2 de 55%. Lors du deuxième cycle, les valeurs obtenues à 800°C sont plus faibles (55% de conversion du CH_4 et 50% de rendement en H_2). Lors du vieillissement, la conversion du méthane et le rendement en H_2 diminuent encore pour atteindre respectivement 15% et 10%.

Les catalyseurs 3,9%Ni/Olivine et 5%Ni/Olivine présentent des conversions du CH₄ similaires et initialement élevées (entre 90 et 95%), et des rendements en H₂ respectifs de 90 et ~100%. Toutefois, lors de l'étape de vieillissement, le catalyseur 3,9%Ni/Olivine montre une stabilité moindre que le catalyseur 5%Ni/Olivine.

Le catalyseur 7,9%Ni/Olivine présente une activité et une stabilité identiques à celles du catalyseur 5%Ni/Olivine (résultats non présentés).

Le rapport théorique H₂/CO en reformage à sec du méthane est égal à 1 (Eq. (1)). Lors du programme en température "cycles et vieillissement", les valeurs expérimentales de ce rapport varient avec la température. La valeur théorique est obtenue à 800°C lors des étapes intermédiaires pour les catalyseurs contenant 3,9 à 7,9% massique de Ni sur olivine. Pour le catalyseur 1,6%Ni/Olivine, la plus grande valeur obtenue est de l'ordre de 0,8 à 800°C. Durant le vieillissement à 800°C, le rapport H₂/CO (Figure 6) reste constant et égal à la valeur théorique pour les catalyseurs 5%Ni/Olivine et 7,9%Ni/Olivine (teneur réelle en Ni égale à 4,5% et 5,7% respectivement) et se stabilise respectivement à des valeurs de 0,9 et 0,3 pour les catalyseurs 3,9%Ni/Olivine et 1,6%Ni/Olivine.

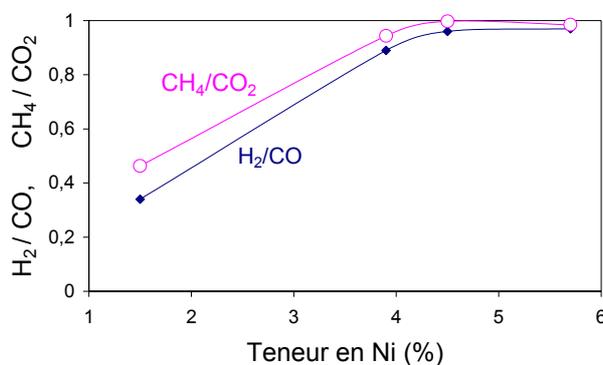


Figure 6. Rapports H₂/CO obtenus et rapport des conversions CH₄/CO₂ en RMC durant le vieillissement à 800°C en fonction de la teneur réelle en Ni.

La diminution de production d'hydrogène par rapport à la valeur théorique (rapport H₂/CO inférieur à 1) peut être associée à la conversion du dioxyde de carbone. En effet, en reformage à sec du méthane, les conversions du méthane et du dioxyde de carbone sont théoriquement équimolaires. Ces conversions équimolaires sont observées à 800°C lors des étapes intermédiaires pour les catalyseurs dont les concentrations massiques en Ni varient entre 3,9 et 7,9%. Pour le catalyseur contenant 1,6%Ni, la valeur la plus élevée du rapport des conversions de méthane sur dioxyde de carbone est de l'ordre de 0,8 à 800°C. Durant l'étape

de vieillissement (Figure 6), le rapport théorique de 1 des conversions de méthane sur dioxyde de carbone est observé pour les catalyseurs 5%Ni/Olivine et 7,9%Ni/Olivine. Il se stabilise respectivement à des valeurs de 0,9 et 0,5 pour les catalyseurs 3,9%Ni/Olivine et 1,6%Ni/Olivine.

Des similitudes de variations pour des rapports H_2/CO et CH_4/CO_2 sont donc observées. Les très faibles valeurs du rapport H_2/CO associées aux faibles valeurs du rapport des conversions CH_4/CO_2 sont dues à la réaction inverse du gaz à l'eau ($H_2 + CO_2 \rightarrow CO + H_2O$), favorisée par la présence d'oxyde de fer dans l'olivine. L'eau formée peut recouvrir les sites actifs (Ni^0), réoxyder le nickel métallique et donc inhiber la réaction de reformage du méthane.

c) Influence du précurseur de Ni

Les catalyseurs synthétisés à partir de nitrate, chlorure et acétate de nickel et calcinés à 1100°C sont ici respectivement notés 3,9%Ni/Olivine, Cl/olivine et A/olivine. Ils ont été testés (Figure 7a) avec le programme de température “cycle simple” (Figure 4).

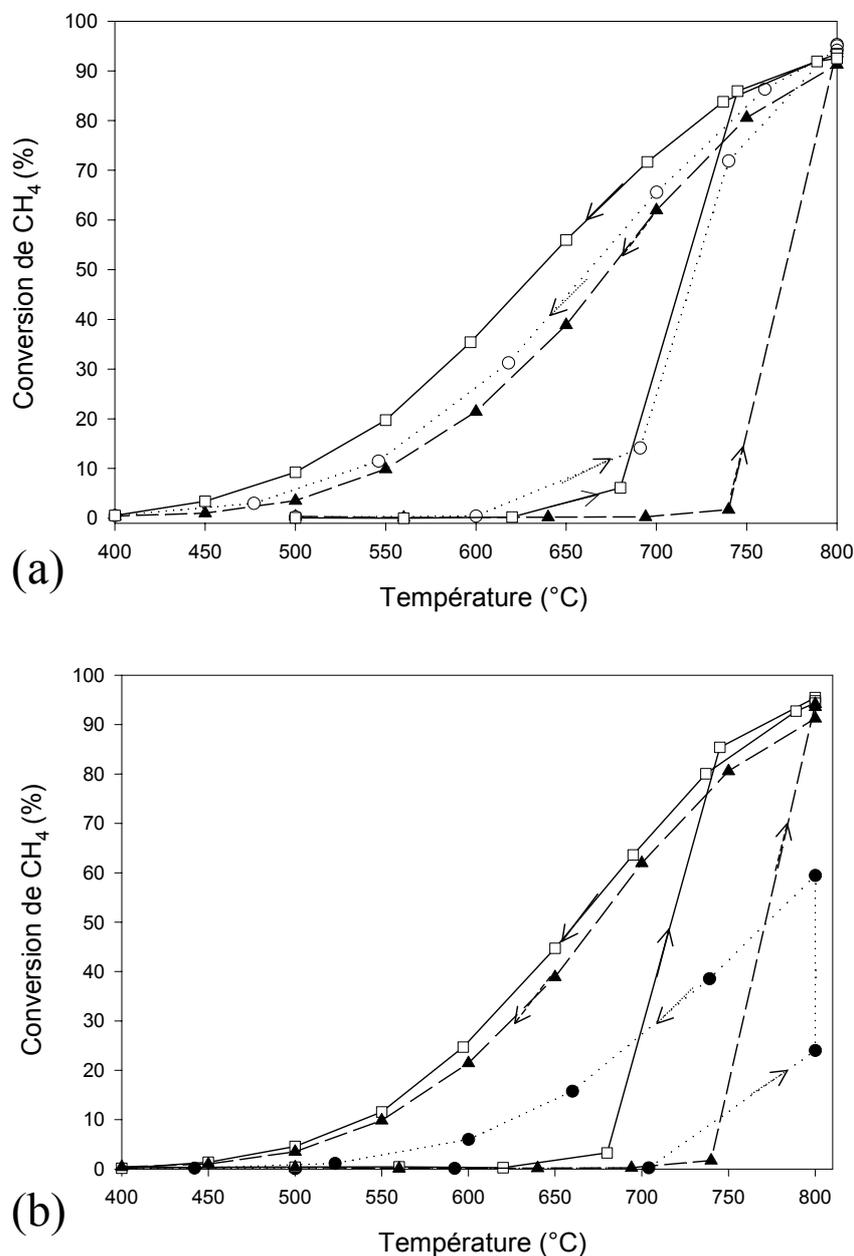


Figure 7. Conversion du méthane pour les catalyseurs (a) 3,9%Ni/Olivine (□), Cl/olivine (○) et A/olivine (▲); (b) 3,9%Ni/Olivine (□), A/olivine (▲) et 1,6%Ni/Olivine (●) en fonction de la température de réaction en reformage à sec du méthane.

Lors de la montée en température, les catalyseurs 3,9%Ni/Olivine et Cl/olivine sont actifs dès 680°C, le catalyseur A/olivine s’active à plus haute température (> 740°C). En effet,

la TPR a montré que la réduction de l'oxyde de nickel lié a lieu à plus haute température pour le catalyseur A/olivine que pour les deux autres.

D'un autre côté, le catalyseur A/olivine contient seulement 2,7% massique de Ni et pourrait donc être comparé au catalyseur 1,6%Ni/Olivine (Figure 7b). La conversion du méthane pour le catalyseur A/olivine est plus élevée que celle du catalyseur 1,6%Ni/Olivine à toutes les températures du cycle. Malgré une teneur en Ni plus faible, son activité à 800°C est proche de celle du catalyseur 3,9%Ni/Olivine. Finalement, à 800°C, tous les catalyseurs préparés avec des sels de nickel différents présentent pratiquement la même activité mais dans la phase de refroidissement, le catalyseur 3,9%Ni/Olivine est le plus actif. Les rapports expérimentaux H₂/CO sont similaires pour tous les catalyseurs et se stabilisent lors du vieillissement à 800°C à une valeur de 0,9.

d) Sélection du meilleur système catalytique

Le reformage à sec du méthane nous a permis de sélectionner le système Ni/Olivine optimisé.

Tout d'abord, nous avons montré l'importance du choix d'une température de calcination appropriée. Les catalyseurs calcinés à 400 et 1100°C ont une conversion du méthane similaire mais ils diffèrent pour la sélectivité en CO probablement à cause de la formation d'un dépôt de carbone. Si le catalyseur est calciné à 1400°C, le nickel s'intègre dans la structure olivine et plus aucune activité n'est observée. Compte tenu de ces observations, la température de 1100°C a été sélectionnée comme température optimale de calcination.

L'activité catalytique des systèmes Ni/Olivine augmente avec le pourcentage de nickel. Le catalyseur à 3,9%Ni (5%NiO) nous apparaît comme le meilleur compromis entre bonne activité et le coût de préparation acceptable. De plus, compte tenu de la très faible surface spécifique du support olivine, il est difficile d'obtenir une bonne dispersion du nickel pour des pourcentages de nickel plus importants.

À partir des différents précurseurs utilisés, une activité similaire a été observée à 800°C. Finalement, en prenant en compte l'activité en reformage mais aussi le coût du précurseur notre choix s'est porté sur le nitrate de nickel.

En résumé, nous pourrions affirmer que le catalyseur Ni/Olivine optimisé contiendra ~4% massique de nickel, sera obtenu à partir de nitrate et calciné à 1100°C. Les tests catalytiques décrits précédemment ont servi à évaluer l'activité catalytique et les sélectivités en H₂ et CO. Pour vérifier le comportement du catalyseur dans la durée, des tests de vieillissement ont été effectués avec un minimum de 100h de fonctionnement.

e) Tests de vieillissement

Le catalyseur sélectionné a montré une activité excellente tout au long du vieillissement (Figure 8).

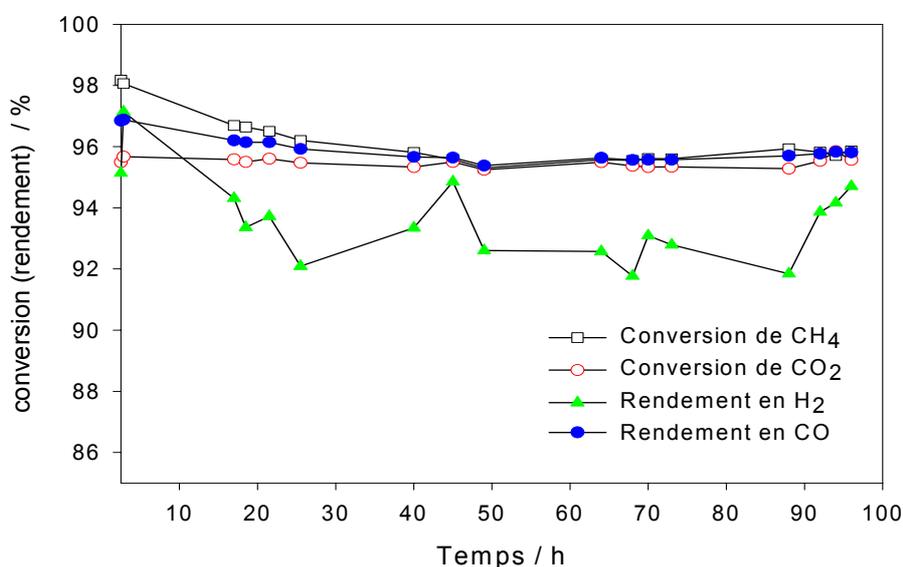


Figure 8. Conversion de CH₄ et de CO₂ et rendements en CO et H₂ obtenus en fonction du temps pour le système 3,9%Ni/Olivine (à 800°C).

Au cours des premières 50h de test, la conversion du méthane diminue légèrement de 98 à 96 %. Pendant le même temps, la réaction inverse de la conversion du gaz à l'eau se produit ce qui se traduit par une conversion de CO₂ inférieure à celle de CH₄.

Après 50h, les performances du catalyseur sont très stables et les conversions de CH₄ et de CO₂ sont égales à 96%. Le rapport H₂/CO=0,98 indique alors une faible contribution de la réaction inverse de la conversion du gaz à l'eau.

Le système 3,9% Ni/Olivine se comporte très bien pendant des tests de vieillissement. Il sera retenu pour les tests de vaporeformage du méthane et du toluène.

III.2.3.2 Vaporeformage du méthane

L'étude du vaporeformage du méthane a été réalisée avec le catalyseur optimisé 3,9%Ni/Olivine. Les résultats décrits ci-dessous (Figure 9) sont issus d'études initiales effectuées au laboratoire par Courson et al.⁷ Ils ont permis d'étudier l'influence de la teneur en eau et de l'ajout d'un réducteur tel que H₂.

Le vaporeformage du méthane (rapport H₂O/CH₄ égal à 1) permet d'obtenir des résultats similaires à ceux observés en reformage à sec du méthane. Toutefois, lorsque le rapport H₂O/CH₄ augmente de 1 à 3, l'activité du catalyseur 3,9%Ni/Olivine diminue fortement. Par contre, l'addition d'H₂ (rapport H₂/CH₄ égal à 2) permet de compenser le caractère oxydant dû à l'excès d'eau et d'activer rapidement le catalyseur 3,9%Ni/Olivine. Son activité se maintient alors pendant au moins 40 heures.

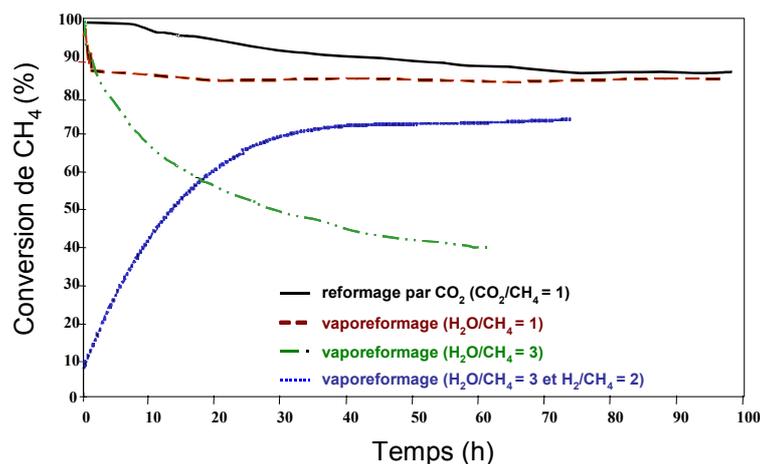


Figure 9. Vieillessement du catalyseur 3,9%Ni/Olivine sous différents mélanges de gaz à 800°C.⁷

Cette étude a montré la forte influence de la composition du mélange gazeux sur l'activité et la stabilité du catalyseur 3,9%Ni/Olivine. C'est pourquoi, un modèle de flux gazeux contenant les principaux gaz formés au cours de la gazéification (CH₄, CO₂, H₂, CO et H₂O) doit être utilisé pour confirmer l'efficacité du catalyseur 3,9%Ni/Olivine optimisé.

III.2.3.3 Reformage du méthane sous le mélange gazeux complet

L'Université de Technologie de Vienne (TUV) a montré l'influence de la teneur en vapeur d'eau sur la gazéification de la biomasse⁸ en lit fluidisé. C'est pourquoi nous avons décidé d'effectuer des tests similaires en réacteur à lit fixe dans lesquels la composition du

modèle de flux gazeux entrant est basée sur la composition du gaz issu de la gazéification de la biomasse utilisant l'olivine seule comme matériau du lit fluidisé. Lors de cette étude, la teneur en vapeur d'eau a varié de 21 à 50% volumique. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3.

Tableau 3. Influence de la teneur en vapeur d'eau sur l'activité du catalyseur 3,9%Ni/Olivine à 800°C.

Teneur en vapeur (%)	21		35		50	
<i>Composition de gaz sec (% vol.)</i>	<i>initial</i>	<i>800°C</i>	<i>initial</i>	<i>800°C</i>	<i>initial</i>	<i>800°C</i>
H_2	34	45	34	46	27	42
CO	28	33	26	28	23	19
CO_2	15	10	18	15	22	22
CH_4	9	1	9	1	8	1
N_2	14	11	13	10	20	16

En tenant compte uniquement de la composition moyenne du gaz, les meilleurs résultats sont obtenus, lors des tests à 800°C, avec des teneurs en vapeur d'eau de 21 et 35% volumique. L'étude de l'influence de la teneur en vapeur d'eau sur la stabilité du catalyseur 3,9%Ni/Olivine a permis de montrer une différence de comportement entre ces trois teneurs en vapeur d'eau (Figure 10).

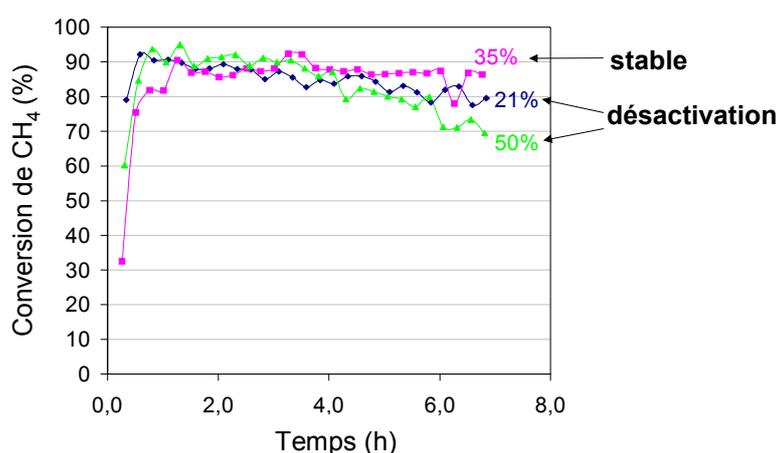


Figure 10. Influence de la teneur en vapeur d'eau sur la stabilité du catalyseur 3,9%Ni/Olivine à 800°C.

En effet, les teneurs en vapeur d'eau de 21% et 50% conduisent à une désactivation du catalyseur tandis que la teneur en vapeur d'eau de 35% permet d'obtenir une activité stable.

Ce test de stabilité confirme les résultats obtenus précédemment en vaporeformage du méthane avec un rapport H_2O/CH_4 égal à 3 qui indiquait qu'une trop forte teneur en vapeur d'eau dans le flux gazeux désactive le catalyseur 3,9%Ni/Olivine. Cette désactivation est probablement due à l'oxydation du nickel. Pour les teneurs en vapeur d'eau plus faibles, la cause de désactivation serait la formation de carbone.

Ces résultats sont en bon accord avec ceux de l'Université de Technologie de Vienne. Ces derniers donnaient un rapport vapeur d'eau/biomasse optimisé à 0,5, qui est équivalent à une teneur en vapeur d'eau de 35% volumique.

L'activité du catalyseur Ni/Olivine en lit fixe, dans les conditions ci-dessus, a été comparée à celle du système $LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O_3$ précédemment étudié au laboratoire, pour une utilisation en réacteur secondaire. Les résultats sont donnés dans le Tableau 4.

Tableau 4. Composition du flux gazeux sans catalyseur et après test en lit fixe sur les catalyseurs 3,9%Ni/Olivine et $LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O_3$.

<i>Composition</i>	<i>Flux mol. % de gaz sec</i>	<i>Ni/Olivine</i>	<i>$LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O_3$</i>
H_2	34	46	41
CO	26	27	23
CO_2	18	15	18
CH_4	9	1	5

Les résultats de ce test avec le catalyseur 3,9%Ni/Olivine sont concluants puisque la teneur en CH_4 est fortement réduite (de 9 à 1%) et devient négligeable. La teneur en H_2 est en large augmentation et atteint une valeur de 46%. La teneur en CO_2 est aussi réduite.

Ces résultats prouvent que l'efficacité du catalyseur optimisé 3,9%Ni/Olivine est plus grande que celle du catalyseur $LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O_3$.

III.2.4 Conclusions

Le catalyseur optimisé 3,9%Ni/Olivine est performant en reformage à sec et vaporeformage du méthane. En utilisant un mélange gazeux similaire à celui observé par TUV à la sortie du gazéifieur, il a été démontré que la quantité d'hydrogène peut être augmentée de façon significative. Le pourcentage de méthane diminue fortement et devient négligeable.

La seconde partie de ce chapitre décrira l'effet du catalyseur 3,9%Ni/Olivine sur la teneur en goudrons (simulés par du toluène).

III.3 Vaporeformage du toluène comme modèle des goudrons

III.3.1 Introduction

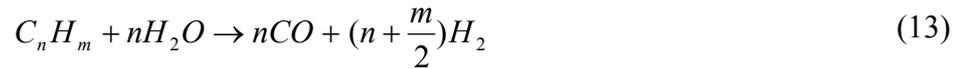
Les goudrons produits au cours de la gazéification de la biomasse sont un mélange complexe d'aromatiques avec une fraction importante de polyaromatiques. Une composition moyenne des goudrons provenant de la gazéification de la biomasse est donnée dans la littérature⁹ et reportée dans le Tableau 5.

Tableau 5. Composition moyenne des goudrons provenant de la gazéification de la biomasse.⁹

<i>Composé</i>	<i>% massique</i>
<i>Benzène</i>	<i>37,9</i>
<i>Toluène</i>	<i>14,3</i>
<i>Autres aromatiques à un seul noyau benzénique</i>	<i>13,9</i>
<i>Naphtalène</i>	<i>9,6</i>
<i>Autres aromatiques à deux noyaux benzéniques</i>	<i>7,8</i>
<i>Aromatiques à trois noyaux benzéniques</i>	<i>3,6</i>
<i>Aromatiques à quatre noyaux benzéniques</i>	<i>0,8</i>
<i>Composés phénoliques</i>	<i>4,6</i>
<i>Composés hétérocycliques</i>	<i>6,5</i>
<i>Autres composés</i>	<i>1,0</i>

Comme décrit au chapitre I, la purification du gaz est l'un des problèmes majeurs du procédé de gazéification de la biomasse. Le gaz est généralement purifié à chaud. Bien que plusieurs options soient possibles,¹⁰ l'idée de base est de purifier les gaz au dessus de 500°C en utilisant un catalyseur pour détruire les goudrons et des filtres céramiques pour éliminer les cendres et métaux alcalins volatils. Le vaporeformage catalytique est la meilleure voie pour détruire les goudrons.^{9,11 12,13,14}

Le vaporeformage permet l'oxydation des goudrons par la vapeur d'eau avec production d'hydrogène et d'oxydes de carbone. Il est souvent réalisé à des températures comprises entre 650 et 900°C avec des catalyseurs à base de nickel supporté. Les réactions sont décrites par les équations (13) et (14).



A ces températures, tous les hydrocarbures autres que le méthane sont transformés en CO et H₂ alors que CH₄, H₂O, CO, CO₂ et H₂ arrivent à l'équilibre thermodynamique. La formation de coke est une réaction compétitive à la formation de CO et H₂ pour les molécules organiques adsorbées sur les sites catalytiques actifs. Elle peut être diminuée par un choix judicieux du rapport H₂O/carbone, de la température de réaction et du catalyseur.¹⁵

III.3.1.1 Choix de la molécule modèle

Comme indiqué Tableau 5, la gazéification des goudrons implique une large palette de composés différents et la compréhension des phénomènes est délicate. Pour une meilleure interprétation des résultats, il est préférable d'étudier d'abord l'évolution en vaporeformage d'une molécule modèle.

Le toluène a été choisi comme molécule test et le vaporeformage du toluène sera considéré comme la réaction modèle de la décomposition des goudrons.

III.3.1.2 Choix de la quantité de toluène introduit

Brown et al¹⁶ ont fait un résumé de l'influence du type de réacteur sur la concentration des goudrons produits au cours de la gazéification (Tableau 6).

Tableau 6. Concentration de goudrons provenant de la gazéification selon le type de réacteur.

Type de réacteur	Goudrons (g.Nm ⁻³)
Contre-courant	10–100
Co-courant	0,050–0,5
Lit fluidisé	2–10

Selon la référence¹⁶, la quantité de goudrons produits par le lit fluidisé est de l'ordre de 2 à 10 g.Nm⁻³. A partir de ces données, nous avons décidé de faire nos tests catalytiques dans des conditions plus sévères pour prouver l'efficacité du catalyseur Ni/Olivine. La concentration du toluène a été fixée à 27 g.Nm⁻³ (ou 0,7 % vol.). Ainsi nous atteindrons la

concentration limite en goudrons tolérable pour la plupart des applications si la conversion en toluène est proche de 100% (Tableau 7).

Tableau 7. Valeurs de la concentration en goudrons qui peuvent être tolérées pour différentes applications.

<i>Application</i>	<i>Concentration en goudrons</i>	<i>Référence</i>
<i>Moteur à combustion</i>	30 mg.Nm^{-3}	<i>Bridgwater 1995</i> ¹⁷
	10 mg.Nm^{-3}	<i>Bui et al. 1994</i> ¹⁸
	$20\text{-}500 \text{ mg.Nm}^{-3}$	<i>Corella 1996</i> ¹⁹
	$50\text{-}100 \text{ mg.Nm}^{-3}$	<i>BTG 1995</i> ²⁰
<i>Turbines à gaz</i>	$0,05\text{-}0,5 \text{ ppm}$	<i>Brown 1996</i> ²¹
	$0,5 \text{ mg.Nm}^{-3}$	<i>Aigner 1996</i> ²²
	5 mg.Nm^{-3}	<i>BTG 1995</i>
<i>Compresseurs</i>	$50\text{-}500 \text{ mg.Nm}^{-3}$	<i>Reed et al. 1987</i> ²³
<i>Piles à combustible MCFC</i>		<i>Klinger et Kennedy 1987</i> ²⁴
	$0,5 \text{ vol } \%$	<i>Bossart et al. 1990</i> ²⁵
		<i>Ratcliff et Czernik 1997</i> ²⁶

L'application qui tolère le taux de goudrons le plus élevé semble être la pile à combustible MCFC (Tableau 7). Cependant, comme le gaz doit être comprimé pour une utilisation dans les MCFC, la concentration limite en goudrons sera déterminée dans ce cas par les critères du compresseur.

III.3.1.3 Réactions ayant lieu lors du vaporeformage des goudrons

A cause de la complexité des gaz issus de la gazéification, un grand nombre de réactions parallèles et consécutives est possible pendant la purification des gaz chauds. Les réactions les plus importantes sont présentées dans le Tableau 8 où le toluène a été utilisé comme modèle des goudrons. Ces réactions peuvent être considérées comme irréversibles.

Tableau 8. Réactions possibles du toluène et des hydrocarbures dans les conditions de purification des gaz chauds.

Réaction		$\Delta H_{(800^\circ\text{C})}$ (kJ mol ⁻¹)	Eq.
Vaporeformage	$C_7H_8 + 7H_2O \rightarrow 7CO + 11H_2$	876	(15)
	$C_7H_8 + 14H_2O \rightarrow 7CO_2 + 18H_2$	647	(16)
Vapodésalkylation	$C_7H_8 + H_2O \rightarrow C_6H_6 + CO + 2H_2$	123	(17)
	$C_7H_8 + 2H_2O \rightarrow C_6H_6 + 3H_2 + CO_2$	90	(18)
Hydrocraquage	$C_7H_8 + 10H_2 \rightarrow 7CH_4$	-731	(19)
Hydrodésalkylation	$C_7H_8 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + CH_4$	-104	(20)
Reformage par CO ₂	$C_7H_8 + 7CO_2 \rightarrow 14CO + 4H_2$	1105	(21)
	$C_7H_8 + 11CO_2 \rightarrow 18CO + 4H_2O$	1236	(22)
Craquage thermique	$nC_7H_8 \rightarrow mC_xH_y + zH_2$		(23)
Formation de carbone	$C_7H_8 \rightarrow 7C + 4H_2$	-73	(24)

En plus des réactions d'élimination des hydrocarbures, d'autres réactions équilibrées doivent être prises en compte (Tableau 9).

Tableau 9. Autres réaction équilibrées prises en considération.

Réaction		$\Delta H_{(800^\circ C)}$ (kJ.mol ⁻¹)	Eq.
Reformage par CO ₂	$CH_4 + CO_2 \Leftrightarrow 2CO + 2H_2$	260	(1)
Vaporeformage	$CH_4 + H_2O \Leftrightarrow CO + 3H_2$	227	(3)
Gaz à l'eau	$CO + H_2O \Leftrightarrow CO_2 + H_2$	-34	(4)
Décomposition du méthane	$CH_4 \Leftrightarrow C + 2H_2$	91	(5)
Boudouard	$2CO \Leftrightarrow CO_2 + C$	-170	(6)
	$CO + H_2 \Leftrightarrow H_2O + C$	-136	(7)
	$CO_2 + 2H_2 \Leftrightarrow 2H_2O + C$	-103	(8)

III.3.1.4 Réactions principales lors du vaporeformage du toluène (VRT)

Afin de simplifier le modèle, comme l'ont fait Simell et al.²⁷ pour le vaporeformage du benzène, nous avons supposé que le toluène réagissait principalement avec l'eau, produisant de l'hydrogène et du monoxyde de carbone (Eq. (15)) :



ou de l'hydrogène et du dioxyde de carbone (Eq. (16)) :



En fait la réaction de gaz à l'eau a lieu simultanément (Eq. (4)) :



La réaction (16) peut être considérée comme la somme des réactions (15) et (4). La réaction de désalkylation du toluène est aussi possible (Eq. (17)).

Vapodésalkylation

Toutefois les résultats expérimentaux ont montré que les principaux produits gazeux de cette réaction sont H₂, CO, CO₂. Le benzène est formé dans une moindre mesure.

III.3.1.5 Autres réactions

Les autres réactions devant être prises en compte dans le vaporeformage sont les réactions de formation du carbone (24), (6), (5).



Le dépôt de carbone a lieu lorsque le gaz ne contient pas suffisamment d'agent oxydant (H₂O) ou si la température de réaction est trop basse.

III.3.1.6 Données thermodynamiques

La Figure 11 indique l'énergie libre des réactions se produisant au cours du vaporeformage du toluène.

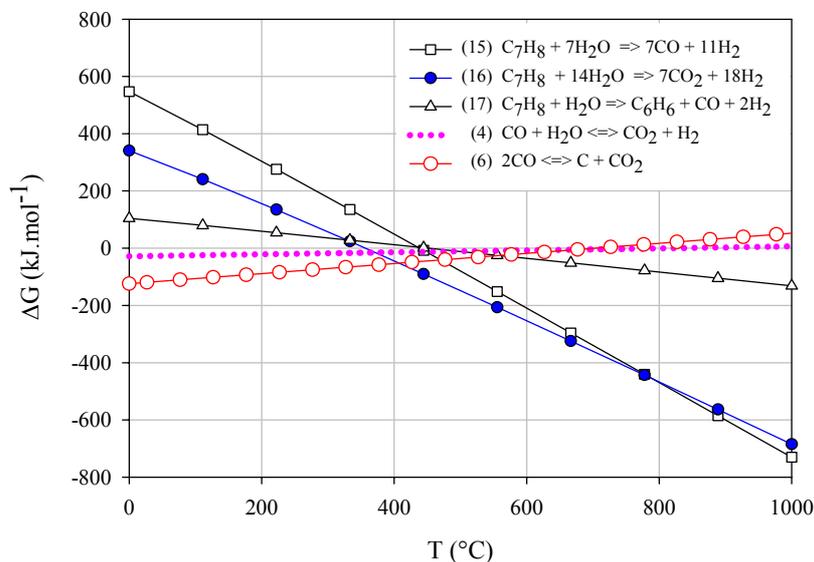


Figure 11. Enthalpies libres en fonction de la température pour les réactions les plus significatives ayant lieu durant le vaporeformage du toluène.²⁸

Les réactions de vaporeformage (15) et (16) deviennent thermodynamiquement favorisées à des températures supérieures à 435°C et 350°C respectivement. La principale réaction de formation du carbone (6) est favorisée en dessous de 650°C. Le reformage du toluène devra donc être réalisé à $T > 650^\circ\text{C}$.

III.3.2 Dispositif expérimental et conditions opératoires

III.3.2.1 Schéma du banc catalytique

Le schéma du montage expérimental est présenté en Figure 12. Il se compose, comme celui du reformage du méthane, de trois parties principales :

- un système d'introduction et de régulation des réactifs,
- le réacteur catalytique en quartz,
- un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.

Une description plus détaillée du banc catalytique et de la technique analytique est donnée en annexe 4.2.

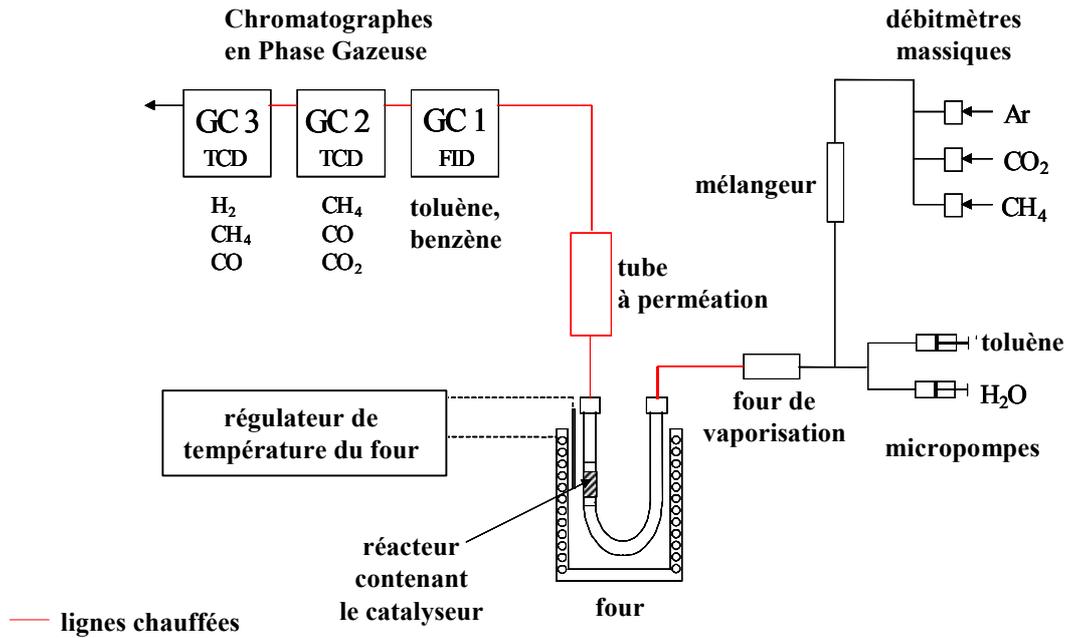


Figure 12. Schéma du banc catalytique pour le vaporeformage de toluène.

Les tests catalytiques sont réalisés à pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe en quartz, identique à celui utilisé en reformage du méthane. Le réacteur est chargé avec le catalyseur (tailles de particules comprises entre 400 et 600 μm) maintenu par de la laine de quartz de manière à être positionné dans la zone de température uniforme du four. Ce four et sa régulation en température sont identiques à ceux utilisés en reformage du méthane.

III.3.2.2 Conditions opératoires

Le mélange gazeux contient : $45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'Ar; $3 \text{ à } 9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d' H_2O (g) et $0,33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de toluène (g). Le rapport molaire vapeur d'eau/toluène varie de 6 à 24. Ces conditions sont résumées dans le Tableau 10.

Tableau 10. Concentration des réactifs.

H_2O	Toluène		$\text{H}_2\text{O}/\text{Toluène}$
	% vol.	% vol. g/Nm^3	
6-17	0,73	27	6-24

Le débit volumique total de gaz introduit est gardé constant et a été fixé à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit $3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) pour 5 à 200 mg de catalyseur, conformément aux tests précédents de reformage du méthane.

III.3.2.3 Procédures expérimentales utilisées

La gamme de température des expériences ($550\text{-}850^\circ\text{C}$) a été choisie pour couvrir toutes les conditions pouvant avoir lieu dans les tests de gazéification.

Les tests préliminaires ont montré que nos systèmes étaient activés *in situ* lors de la montée en température à partir de 750°C . La faiblesse des rendements en CO et H_2 observés pour la réaction VRT en présence d'un excès d'eau, entre 500°C et 750°C montre, dans ce cas, l'activation insuffisante du système catalytique et témoigne ainsi de la nécessité d'effectuer une réduction préalable du système, afin de générer des sites actifs (nickel métallique). D'après ces premières conclusions, nous avons établi la procédure des tests catalytiques (Figure 13) avec activation du catalyseur *in situ* à 750°C avant le test d'activité.

Le programme de température, donné en Figure 13, est constitué de trois étapes (après l'homogénéisation du mélange gazeux à température ambiante): 1) analyses initiales (blanc) à 500°C , 2) activation du catalyseur *in situ* à 750°C pendant 30 minutes, 3) test catalytique à une température donnée (6 heures).

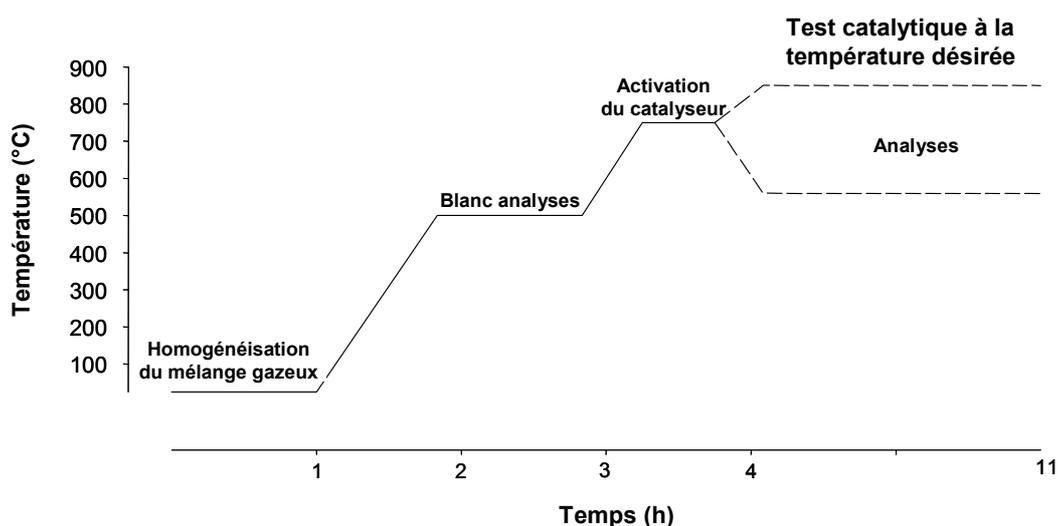


Figure 13. Programme de température utilisé pour le vaporeformage du toluène.

III.3.2.4 Formules calculatoires

Les valeurs obtenues à partir des chromatogrammes permettent de quantifier les réactifs et les produits présents lors de la réaction. Les formules générales utilisées pour les calculs de conversions, rendements et sélectivités sont données ci-dessous.

La conversion du carbone, notée X_c , est la fraction de carbone converti en produits gazeux (CO , CO_2 , CH_4) dans le mélange.

$$X_c (\%) = \frac{[CO]_{sortant} + [CO_2]_{sortant} + [CH_4]_{sortant}}{7[T]_{entrant}} * 100$$

[T] : concentration molaire de toluène

Le rendement en H_2 , noté R_{H_2} , est exprimé comme le pourcentage d' H_2 converti par rapport au potentiel stœchiométrique de toluène en accord avec la réaction (16).

$$R_{H_2} (\%) = \frac{[H_2]_{sortant}}{18[T]_{entrant}} * 100$$

Les sélectivités des produits contenant du carbone sont définies comme le rapport de la quantité de carbone dans le produit i à la quantité de carbone dans le toluène ayant réagit.

$$S_i (\%) = \frac{[i]_{sortant}}{7\{[T]_{entrant} - [T]_{sortant}\}} * 100$$

$i = CO, CO_2, CH_4$; [i] représente la concentration molaire de i .

III.3.3 Résultats expérimentaux

III.3.3.1 Introduction

Le but principal de notre travail, dans le cadre du contrat européen incluait des investigations et la compréhension du reformage des composés organiques condensables (goudrons), l'étude de la désactivation du catalyseur par dépôt de carbone et la proposition d'un modèle cinétique de destruction catalytique des goudrons.

L'objectif final de cette étude était de prouver l'efficacité du catalyseur Ni/Olivine en reformage des goudrons ainsi que sa résistance à la désactivation par dépôt de carbone dans un réacteur de laboratoire à lit fixe. L'efficacité du catalyseur a été testée en fonction des différents paramètres de préparation (sel de Ni, température de calcination, teneur en Ni) et de différentes conditions opératoires (température, rapport vapeur/toluène) et comparée à celle d'autres catalyseurs au nickel. Le dépôt de carbone sur le catalyseur a été étudié. Pour les études cinétiques, une attention particulière a été portée aux conditions opératoires de réaction afin de prévenir tout phénomène de diffusion externe et interne.

Nous considérerons, dans un premier temps, l'évolution des résultats catalytiques (conversion, sélectivité, rendement, rapport H₂/CO) en fonction des paramètres de préparation.

III.3.3.2 Influence des paramètres de préparation

a) Influence du précurseur du Ni et de la température de calcination

Les résultats obtenus en reformage du toluène à 800°C (Figure 14 et Figure 15) confirment ceux observés en reformage à sec et vaporeformage du méthane (chapitre III.2.3). La meilleure activité a été observée pour le catalyseur obtenu à partir du nitrate de nickel. Pour ce précurseur, l'effet de la température de calcination a été étudié. L'activité catalytique diminue avec une augmentation de la température de calcination ce qui peut être expliqué par une intégration progressive du Ni dans la structure du support. Le catalyseur calciné à 900°C est le plus actif. Toutefois, comme observé précédemment par TPR, ce système contient du nickel libre causant un dépôt de carbone qui conduit à sa désactivation. La meilleure résistance au dépôt de carbone est observée avec le catalyseur calciné à 1100°C.

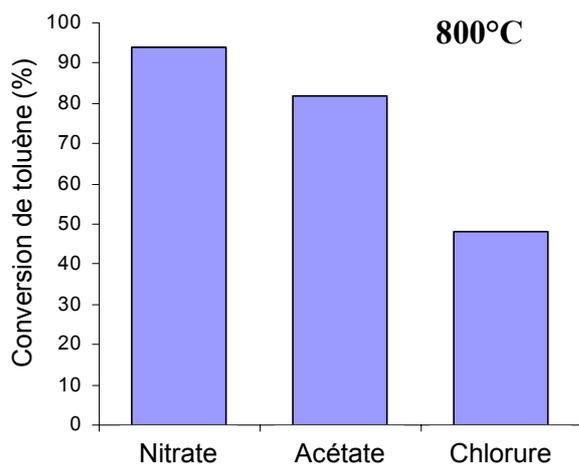


Figure 14. Effet du précurseur de Ni à teneur de Ni constante, $H_2O/Toluène = 16$; durée du test = 6 h.

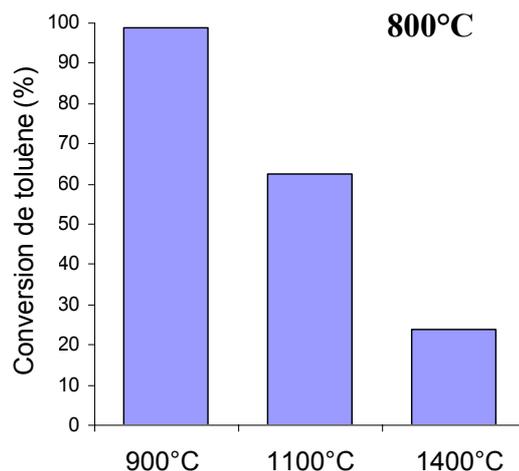


Figure 15. Effet de la température de calcination, $H_2O/Toluène = 16$; durée du test = 6 h ; $w_{cat} = 7,7$ mg.

b) Influence de la teneur en Ni

La Figure 16-droite montre que la conversion du toluène augmente avec la teneur en nickel. Toutefois, quand les tests sont réalisés avec des quantités constantes de métal (Figure 16-gauche), la conversion est la même malgré l'augmentation du pourcentage nominal de métal, ce qui indique clairement que la nature des espèces actives ne change pas dans notre cas. Ceci peut être expliqué par les interactions particulières entre le nickel et le support.

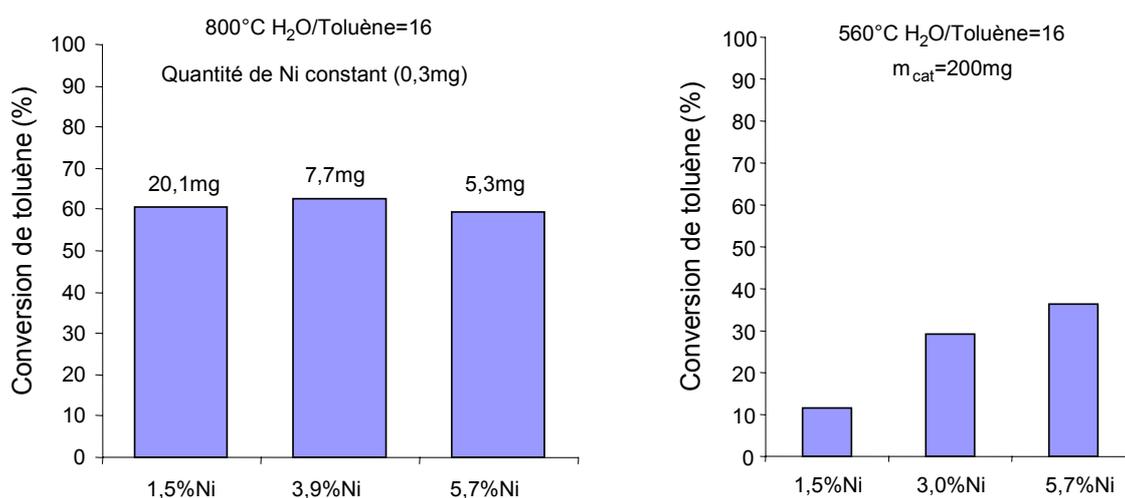


Figure 16. Effet de la teneur en Ni, $H_2O/Toluène = 16$; durée du test = 6 h.

Le catalyseur Ni/Olivine contient une quantité importante de fer (1,5% de Fe réductible par TPR) du même ordre de grandeur que celle du Ni (3,9%). Or le fer est connu pour favoriser la réaction de gaz à l'eau. C'est pourquoi, nous pourrions nous attendre à une

influence du rapport Ni/Fe et donc de la teneur en Ni sur les sélectivités en CO et CO₂ alors qu'elles restent constantes quelle que soit la teneur en Ni. Ceci signifie que la cinétique de réaction de gaz à l'eau est bien plus rapide que celles des réactions de reformage (15) et (16) et qu'il n'est donc pas possible d'observer l'influence de la teneur en Ni sur la sélectivité.

III.3.3.3 Comparaison avec d'autres catalyseurs au Ni

L'activité du catalyseur Ni/Olivine a été comparée (Figure 17) à celle d'autres catalyseurs au Ni : un catalyseur industriel 23%Ni/Al₂O₃, une pérovskite LaNi_{0,3}Fe_{0,7}O₃ et des pérovskites au cobalt. Le catalyseur Ni/Olivine montre une activité identique à celle du catalyseur industriel et très légèrement inférieure à celle de la pérovskite LaNiFe. Toutefois, il a été démontré précédemment que la pérovskite LaNiFe ne peut pas être utilisée en lit fluidisé du fait de sa faible résistance à l'attrition et de sa densité bien inférieure à celle de l'olivine. Les pérovskites au cobalt ont des activités plus faibles.

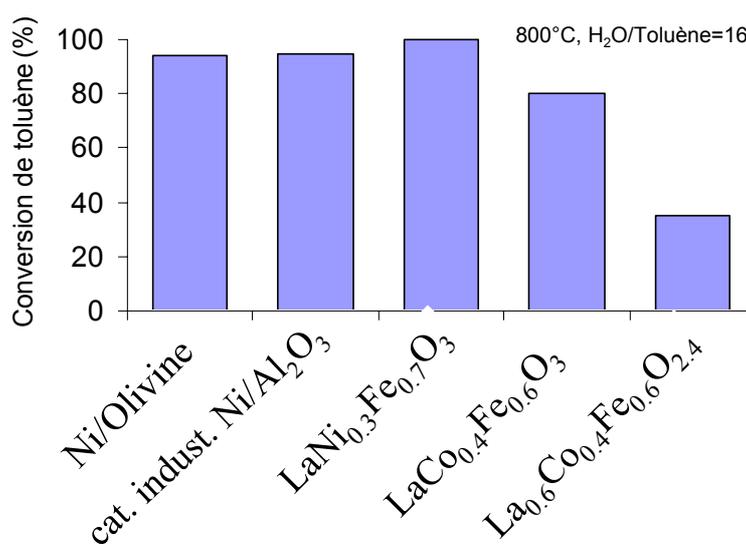


Figure 17. Comparaison de différents catalyseurs à masse de Ni constante à 800°C. (Lit fixe, catalyseur dilué dans SiC)

Les sélectivités, données dans le Tableau 11, sont similaires pour tous les catalyseurs comparés.

Catalyseur	%CO	%CO ₂	%H ₂
Catalyseur industriel (23% Ni)	26	8	66
LaNi _{0,3} Fe _{0,7} O ₃	22	10	68
3,9%Ni/Olivine	24	10	66

Tableau 11. Composition du gaz sec à la sortie du réacteur avec différents catalyseurs à masse de Ni constante à 800°C

III.3.3.4 Influence des conditions opératoires

a) Influence de la température sur la conversion du toluène

Les tests de vaporeformage du toluène ont été réalisés sur le catalyseur Ni/Olivine (3,9% massique de Ni, tamisé entre 400 et 600 µm) provenant d'une préparation en grande quantité (catalyseur préparé pour l'Université de Vienne) et sur l'olivine seule dans la gamme de température comprise entre 550 et 850°C pour un rapport vapeur/toluène de 16.

La conversion totale du toluène en H₂, CO et CO₂ est obtenue avec le catalyseur Ni/Olivine à des températures supérieures à 550°C (Figure 18).

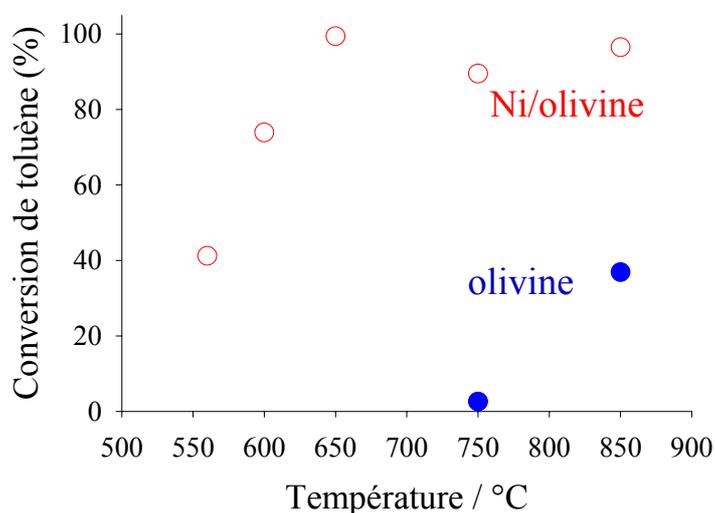


Figure 18. Conversion du toluène pour le catalyseur 3,9%Ni/Olivine et pour l'olivine en fonction de la température, H₂O/toluène = 16, temps de contact,

$$w_{cat}/q = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ kg}_{cat} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}.$$

Aucune désactivation de ce catalyseur n'est observée durant les tests de 7 h et une faible formation de carbone est à noter (voir chapitre IV). L'olivine ne montre quasiment aucune

activité (conversion du toluène < 5%) à 750°C et une activité modérée à 850°C comparable à celle du catalyseur Ni/Olivine à 550°C (Figure 18). La sélectivité est orientée vers les polyaromatiques plus lourds et le benzène (14 % de polyaromatiques, ~6 % de benzène) en plus de CO, CO₂, H₂ et de 2% de CH₄ (Tableau 12).

Tableau 12. Comparaison des sélectivités pour le catalyseur 3,9%Ni/Olivine et pour l'olivine à 850°C, H₂O/toluène = 16.

	<i>Olivine</i>	<i>Ni/olivine</i>
<i>Sélectivités (%)</i>		
<i>CO</i>	73	69
<i>CO₂</i>	5	31
<i>CH₄</i>	2	0
<i>Polyaromatiques</i>	14	0
<i>Benzène</i>	6	0
<i>Rendement en H₂ (%)</i>	28	82

Ces résultats montrent le rôle important du nickel dans l'efficacité du catalyseur en reformage des goudrons.

b) Influence de la température sur le rapport H₂/CO

Nous notons que le rapport H₂/CO diminue progressivement lorsque la température augmente pour atteindre la valeur 3,2 à 850°C, comme le montre la Figure 19.

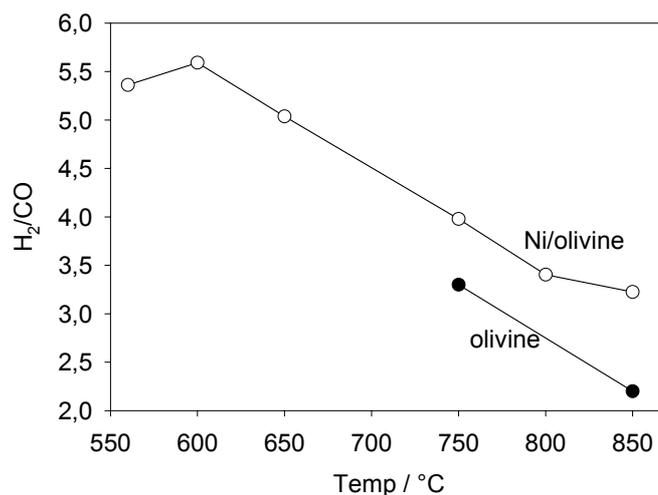


Figure 19. Rapport H₂/CO en fonction de la température pour le catalyseur Ni/Olivine et l'olivine

Ceci peut être relié à l'influence de la température sur la réaction de gaz à l'eau qui est thermodynamiquement favorisée à basse température (Eq. (4)).

La valeur élevée du rapport H_2/CO à basse température peut aussi être associée à une formation plus importante de carbone conduisant à la consommation de CO par la réaction de Boudouard (Eq. (6)).

c) Influence du rapport H_2O /toluène sur la conversion du toluène

L'étude de l'influence du rapport vapeur/toluène sur la conversion du toluène a été réalisée pour le catalyseur Ni/Olivine à 560°C. Dans la gamme étudiée, permettant une variation du rapport vapeur/toluène de 6 à 24, aucune influence n'est observée sur la conversion du toluène et les sélectivités en CO et CO₂. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Simell et al.²⁷ qui ont étudié le vaporeformage du benzène sur de la dolomite calcinée et qui ont trouvé que la vitesse de décomposition du benzène était indépendante de la concentration en vapeur d'eau dans la gamme de concentration étudiée (de la quantité stœchiométrique à un large excès soit 0,1 à 13% volumique). Des résultats similaires sur l'effet de la vapeur d'eau ont été reportés par Garcia et Huttinger²⁹ qui étudiaient le vaporeformage du naphthalène sur CaO. Ils ont trouvé que la vitesse de réaction de l'hydrocarbure est indépendante de la pression partielle de vapeur d'eau si le rapport vapeur/hydrocarbure est supérieur ou égal à la stœchiométrie. Ils supposent que ceci est dû à la saturation de la surface du catalyseur par la vapeur d'eau pour des rapports vapeur d'eau/naphthalène supérieurs à 10.

III.3.3.5 Eléments de cinétique

a) Introduction

Une étude cinétique est intéressante si le régime dans lequel elle est réalisée exclut les résistances aux transferts de chaleur et de masse. Il est donc nécessaire d'obtenir des données cinétiques à partir d'un lit catalytique dans lequel le fluide ne crée ni renardage (formation de canaux) ni remélangeage (mélangeage à contre-courant). D'après la littérature^{30,31}, ces conditions nécessaires à l'obtention de données cinétiques précises sont réunies si l'écoulement est idéal et isotherme dans le réacteur. Pour cela, les gammes de taille moyenne de grains de catalyseur, de vitesse d'alimentation et de temps de séjour ainsi que d'autres critères doivent être adaptés. Les valeurs de ces variables, appropriées à la détermination

rigoureuse de données cinétiques, ont été obtenues, comme expliqué dans les paragraphes suivants.

b) Limitations diffusionnelles externes et internes

L'effet de la diffusion externe (film) sur la conversion du toluène a été testé en augmentant à la fois, le débit de gaz et le volume de catalyseur, tout en maintenant constant leur rapport³². Ces tests ont été réalisés à 750°C avec une alimentation gazeuse contenant 10% volumique d'H₂O et 4319 ppmv de toluène (16g/Nm³). La conversion du toluène (Figure 20) augmente pour des débits volumiques totaux entrants (q) compris entre 0,01 et 0,04 m³.h⁻¹ et reste constante pour des débits volumiques totaux entrants supérieurs à 0,04 m³.h⁻¹. Par conséquent, nous pouvons conclure que la diffusion externe ne contribue pas à la vitesse de décomposition du toluène observée pour $q > 0,04 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$.

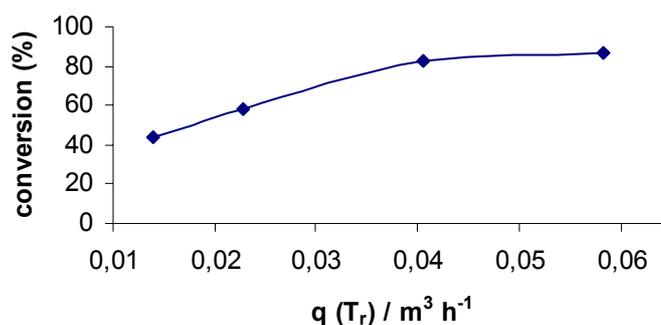


Figure 20. Influence du débit sur la conversion du toluène à temps de contact constant et à 750°C.

L'effet de la diffusion interne (pore) a été testé en faisant varier la taille des particules (de 125-250 μm à 400-600 μm) dans des conditions opératoires constantes. Ces tests ont été réalisés à la même température et avec la même composition du mélange d'alimentation gazeuse que celles utilisées pour les tests de diffusion externe. La conversion du toluène (Figure 21) diminue quand la taille des particules est supérieure à 315 μm , indiquant une contribution de la diffusion interne mais reste constante, aux erreurs de mesures près, pour des tailles de particules plus faibles. Ainsi, l'effet de la diffusion interne peut être négligé dans certaines conditions.

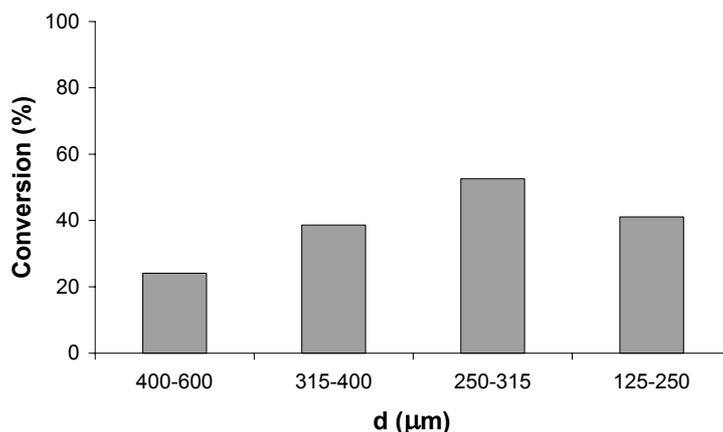


Figure 21. Influence du diamètre moyen (d) des particules de catalyseur sur la conversion du toluène à 750°C.

Les études cinétiques de décomposition du toluène (composé modèle des goudrons) décrites ci-dessous ont donc été réalisées dans des conditions excluant les limitations de transfert de masse et de chaleur.

c) Conditions expérimentales

Les conditions opératoires étaient les suivantes : un débit total d'alimentation à 25°C de 15,6 L.h⁻¹ (92% d'Ar, 7,5% d'H₂O, 4709 ppm de toluène), un rapport molaire vapeur/toluène de 16. La charge de catalyseur variait de 5 à 300 mg. Le catalyseur (taille des particules comprise entre 250 et 315 μm) était mélangé avec une quantité appropriée de carbure de silicium (de la même taille de particule que le catalyseur) afin de travailler avec une hauteur de lit (catalyseur + SiC) constante et égale à 4 mm.

Le temps de contact ($w_{\text{cat}}/F_{\text{toluène}}$) variait en changeant la quantité de catalyseur pour une vitesse d'alimentation donnée avec une composition gazeuse et une température constantes. Des séries de mesures similaires ont été réalisées pour des températures allant de 560 à 800°C.

Les données correspondent à la valeur moyenne de 10 analyses réalisées toutes les 30 minutes durant les 6 h de test. Après ce temps de réaction, une légère désactivation (baisse de la conversion de 10% maximum) est toujours observée.

d) Résultats

Les données collectées lors de la conversion du toluène en fonction du temps de contact (Figure 22) ont été utilisées pour développer l'équation cinétique de reformage du toluène.

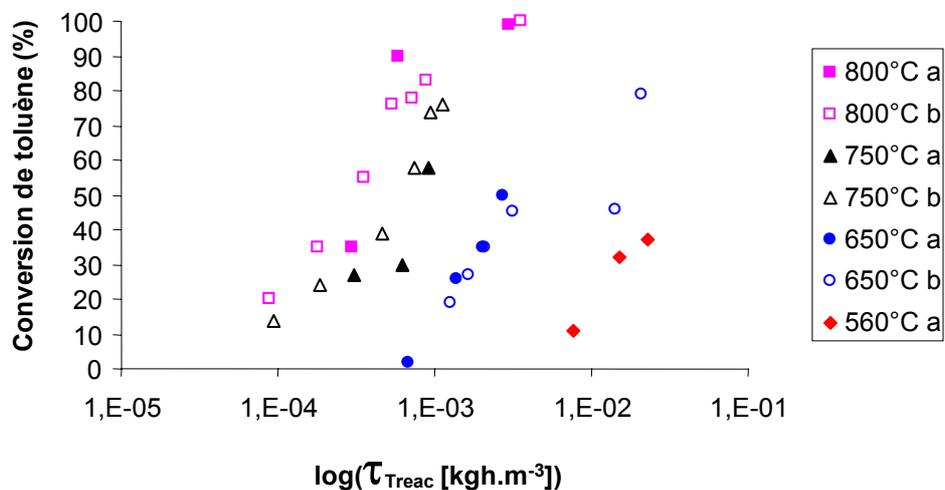


Figure 22. Variation de la conversion du toluène avec le temps de contact.

La simple comparaison des points expérimentaux permet de dire qu'une augmentation de la température de 560°C à 800°C entraîne une réduction du temps de contact d'environ deux ordres de grandeur pour une même conversion.

La Figure 23 présente l'influence de W/F sur la conversion du toluène et la sélectivité en produits carbonés à différentes températures.

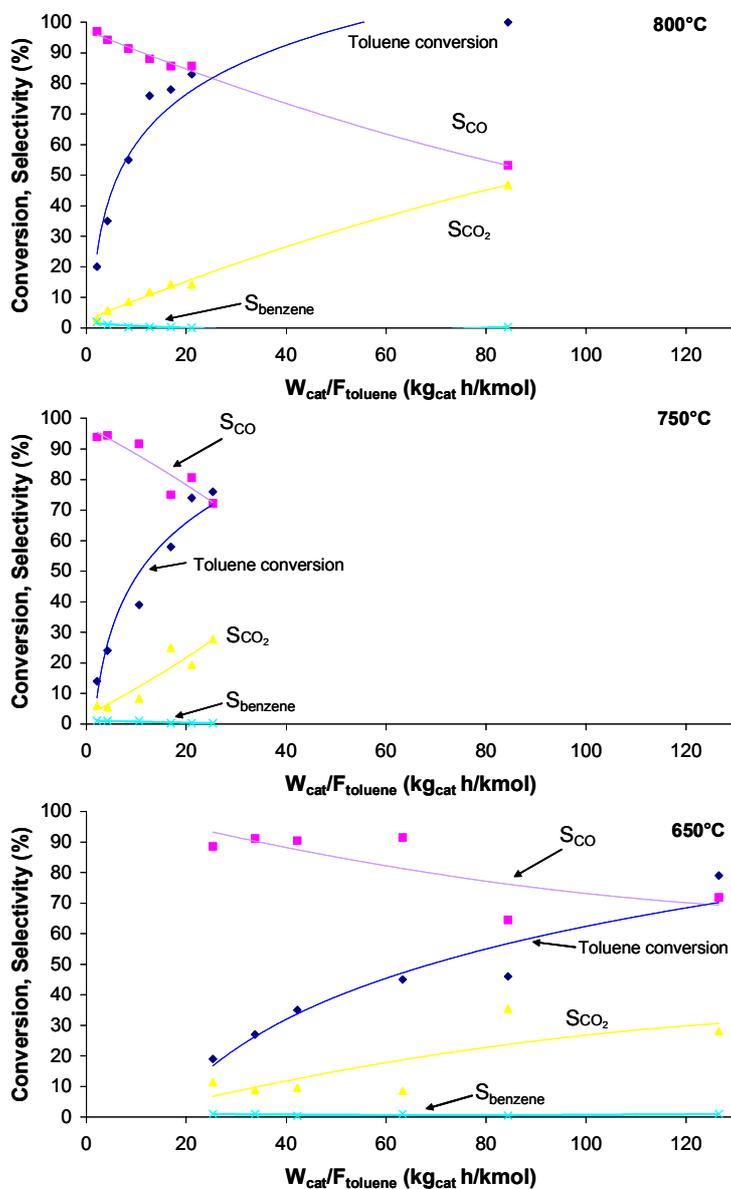


Figure 23. Influence de W/F sur la conversion du toluène et la sélectivité en produits carbonés à différentes températures.

Les sélectivités obtenues à faible W/F permettent d'identifier les produits primaires de la réaction que sont le monoxyde de carbone et le benzène. Une augmentation de W/F améliore la conversion du toluène et la sélectivité en CO_2 formé à partir de CO par la réaction de gaz à l'eau.

e) Modèle cinétique utilisé

Le réacteur a été considéré comme un réacteur idéal sans expansion de gaz (débit constant le traversant). Le facteur relatif d'expansion, $\varepsilon = [\alpha - 1]/[1 + \delta]$, est donc supposé pratiquement nul.

Conformément aux résultats expérimentaux mentionnés précédemment et aux données de la littérature montrant que la concentration d'eau n'a pas d'influence sur la conversion du toluène pour des rapports vapeur/toluène supérieurs au rapport stœchiométrique (14), nous proposons une équation générale de vitesse de consommation des goudrons de pseudo-ordre zéro par rapport à l'H₂O (Eq. (26)) et proportionnelle à la concentration en toluène.

$$-r_t = k c_t^n c_{H_2O}^m \quad (25)$$

$$-r_t = k'(H_2O) c_t^n \quad (26)$$

La vitesse de décomposition des goudrons peut être supposée de premier ordre d'après les données de la littérature^{33,29,34,35,36}. Cette approche a été largement acceptée et permet de comparer les données issues de différentes sources sur l'activité de catalyseurs pour l'élimination des goudrons utilisant une constante de vitesse de premier ordre apparent k' . Les constantes de vitesse de premier ordre peuvent ainsi être calculées à partir de l'équation (Eq. (27)) dérivée d'un modèle intégral de réacteur idéal³⁷.

$$k' = \frac{-\ln(1 - X_t)}{\tau} \quad (\text{m}^3 \text{ kg}^{-1} \text{ h}^{-1}) \quad (27)$$

Le temps de séjour a été calculé de la manière suivante :

$$\tau = \frac{W_{cat}}{q} \quad (\text{kg h m}^{-3}) \quad \text{où} \quad q = \sum_i q_i(T_r, p_r)$$

L'influence de la température sur la constante de vitesse est déterminée par l'équation d'Arrhénius (Eq. (28)) à partir de laquelle l'énergie d'activation et le facteur pré-exponentiel de la constante de vitesse peuvent être calculés.

$$k' = A(k') e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (28)$$

f) Cinétiques de premier ordre apparent

Les paramètres cinétiques de premier ordre apparent ($k'(800^\circ\text{C})$, E_a et $A(k')$) pour les réactions de vaporeformage du toluène sur Ni/Olivine ont été estimés. Le Tableau 13 présente les valeurs des paramètres déterminés.

Tableau 13. Estimation des paramètres cinétiques pour une vitesse de décomposition du toluène de premier ordre sur le catalyseur Ni/Olivine.

Paramètres	Valeur estimée
$k' (T_r), m^3 \cdot (kg_{cat}h)^{-1}$	1896 (800°C)
$A (k'), m^3 \cdot (kg_{cat}h)^{-1}$	$3.14 \cdot 10^{13}$
$E_a, kJ \cdot mol^{-1}$	196

Les valeurs du Tableau 13 sont très proches des valeurs reportées par Jess³⁸ pour le benzène. Il a étudié la décomposition du benzène sur un catalyseur commercial au nickel (Ni/MgO, G117-Sud Chemie AG) dans une atmosphère gazeuse contenant de H₂O et de H₂ et obtenu une énergie d'activation de 196 kJ/mol dans des conditions telles que les effets du transfert de masse doivent être faibles (faible temps de contact). La comparaison des paramètres cinétiques obtenus par différents auteurs est donnée dans le Tableau 14.

Tableau 14. Comparaison des résultats publiés pour les cinétiques de reformage des goudrons.

Catalyseur	Composition de gaz	E_a $kJ \cdot mol^{-1}$	A $m^3 \cdot (kg_{cat} h)^{-1}$	Références
Destruction thermique	toluène, N ₂ , H ₂ O, O ₂	356	$2,3 \cdot 10^{15} (s^{-1})$	Taralas et al. ³⁹
Dolomite	naphtalène	321	$1,46 \cdot 10^{15}$	Espenas et al. ³⁴
Dolomite	Gaz de gazéification	100	$1,2-1,5 \cdot 10^6$	Orio et al. ⁴⁰
Dolomite	Gaz de gazéification	42 (84)	$2 \cdot 10^3$	Delago et al. ⁴¹
Dolomite (Finlande)	benzène + Excès CO ₂	260	$8,5 \cdot 10^{14}$	Simell ⁴²
Dolomite (Suède)	benzène + Excès H ₂ O	300	$1,4 \cdot 10^{16}$	
Dolomite (Suède)	benzène + Gaz de gazéification	330	$1,6 \cdot 10^{16}$	
Catalyseur commercial (Ni/Al ₂ O ₃)	Gaz de gazéification	210	$8,9 \cdot 10^{10}$	
G117 - Sud Chemie AG (Ni/MgO)	benzène 0,2 ; H ₂ 30 ; H ₂ O 13(vol.%)	196	$1,2 \cdot 10^{13}$	Jess ³⁸
Olivine	naphtalène, 10 vol %	187	$2,0 \cdot 10^9$	Devi et al. ⁴³
Ni/Olivine	10 vol % H ₂ O ; 4319 ppmv (0,4%) toluène	196	$3,1 \cdot 10^{13}$	Notre étude

III.3.4 Conclusions

Dans l'étude de vaporeformage du toluène comme modèle du reformage des goudrons, différents paramètres de la préparation des catalyseurs, incluant l'effet du sel de départ, la température de calcination et la teneur en nickel, ont été étudiés. Les résultats concernant des paramètres étudiés sur l'activité sont en accord avec ceux obtenus en reformage du méthane. La comparaison avec d'autres catalyseurs (dans nos conditions opératoires) a clairement montré l'intérêt du catalyseur Ni/Olivine dont l'activité est élevée. Le modèle cinétique propose, comme généralement admis, un ordre zéro pour l'eau et un ordre un pour le toluène, et donne une énergie d'activation de 196 kJ/mol qui peut être comparée aux données de la littérature. De plus, des valeurs du facteur pré-exponentiel et de la constante cinétique sont aussi proposées.

III.4 Validation du catalyseur choisi en réacteur pilote

La principale limite d'utilisation d'un catalyseur au nickel pour la purification des gaz produits lors de la gazéification de la biomasse est sa désactivation rapide qui limite la durée de vie du catalyseur. La désactivation d'un catalyseur au Ni est causée par plusieurs facteurs. Des produits soufrés, chlorés et des métaux alcalins pouvant être présents dans les gaz produits lors de la gazéification, jouent le rôle de poisons pour le catalyseur. La formation de carbone sur la surface du catalyseur peut être importante quand le niveau de goudrons dans les gaz produits est élevé. Une perte d'activité du catalyseur est apparemment due à un encrassement par croissance du carbone bloquant l'accès aux pores du catalyseur⁴⁴. Le carbone peut être éliminé en régénérant le catalyseur; toutefois, des procédures répétées à température élevée peuvent conduire le catalyseur au nickel à un frittage, à des transformations de phases et à la volatilisation du nickel. Le rejet continu de catalyseurs au nickel usagés n'est pas économique et présente un danger pour l'environnement du fait de la toxicité du nickel. Dans une configuration à lit fluidisé double, l'oxydation du carbone dans la zone de combustion, permet de régénérer le catalyseur. Un point important d'amélioration des technologies de reformage catalytique des goudrons formés dans les procédés de gazéification de la biomasse consiste à étudier et augmenter la durée de vie des catalyseurs commerciaux prometteurs ou de nouveaux catalyseurs⁴⁵.

La compréhension de l'évolution du catalyseur dans les conditions réelles de gazéification dans un gazéifieur à la vapeur à double lit fluidisé a nécessité que le catalyseur

Ni/Olivine soit testé seul, dans le lit fluidisé et qu'il soit ensuite caractérisé. Un test de gazéification similaire avec de l'olivine seule, suivi de sa caractérisation sert de référence pour le catalyseur Ni/Olivine.

Le but de ce test était la comparaison de l'activité et de la sélectivité de l'olivine et du catalyseur Ni/Olivine et l'évaluation de l'activité et la stabilité du catalyseur. Les effets de l'empoisonnement du catalyseur par des composés soufrés, chlorés, par des métaux alcalins et la régénération continue du catalyseur (circulation entre zone de gazéification (850°C) et zone de combustion (900°C)) dans les conditions de gazéification de la biomasse en lit fluidisé pendant un test de longue durée (30 h) ont spécialement été étudiés.

Tous les résultats décrits ci-dessous ont été obtenus par C. Pfeifer et coll.⁴⁶ à l'Université de Vienne.

III.4.1 Conditions du test

La Figure 24 présente un schéma simplifié du pilote de 100 kW_{th} utilisé dans cette étude. Le système utilisé est un gazéifieur à la vapeur à double lit fluidisé. Le gazéifieur est divisé en deux zones, une zone de gazéification et une zone de combustion. La biomasse est introduite dans la zone de gazéification et gazéifiée avec de la vapeur d'eau. Le gaz produit dans cette zone est donc quasiment exempt d'azote et possède une fraction élevée d'hydrogène d'environ 40 % volumique. Le matériau du lit, plus du charbon et de la biomasse non gazéifiée, circulent vers la zone de combustion. Cette zone est fluidisée avec de l'air, le charbon y est donc brûlé. Du fuel est ajouté afin d'augmenter la température du matériau du lit quittant la zone de combustion. Ainsi, la température de gazéification est contrôlée. La réaction exothermique de la zone de combustion produit l'énergie nécessaire à la gazéification endothermique. Le rejet gazeux issu de la zone de combustion est séparé par gravité, du matériau du lit avant que ce dernier ne passe dans la zone de gazéification. Il n'est donc pas en contact avec le gaz produit car la zone de gazéification est séparée de la zone de combustion par deux siphons fluidisés eux aussi avec de la vapeur d'eau (Figure 24).

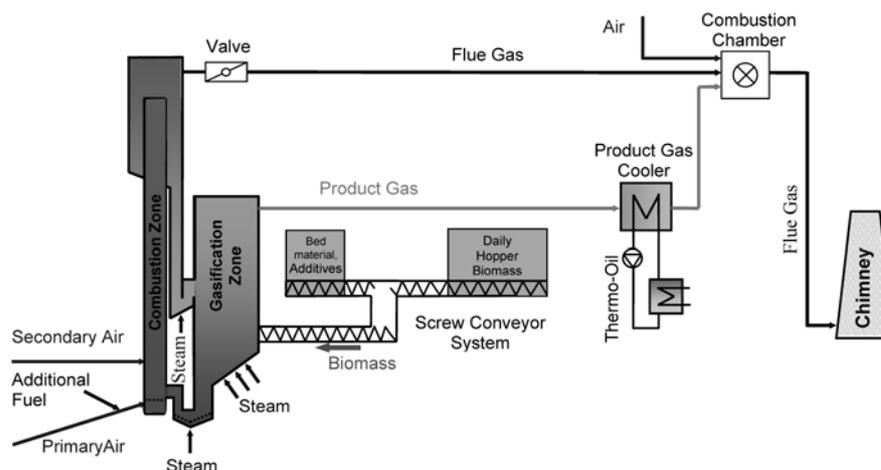


Figure 24. Schéma simplifié du pilote de gazéification.

Des pastilles de bois sont utilisées comme biomasse pour toutes les expériences avec un débit massique de $25 \text{ kg}_{\text{humide}}/\text{h}$. La teneur en eau des pastilles de bois est de 9 % massique. La composition de la biomasse exempte d'eau (wf) est reportée dans le Tableau 15.

Tableau 15. Résultats des analyses de la biomasse.

<i>Paramètre</i>	<i>Valeur</i>	<i>Unité</i>
<i>C</i>	49	% massique wf
<i>H</i>	6,52	% massique wf
<i>N</i>	0,12	% massique wf
<i>S</i>	< 0,05	% massique wf
<i>O</i>	44,31	% massique wf
<i>Cendres</i>	0,26	% massique wf
<i>LHV</i>	17120	kJ.kg^{-1}
<i>HHV</i>	18620	kJ.kg^{-1}

III.4.2 Echantillonnage et analyse des différentes phases produites

Les teneurs en poussières et goudrons ainsi que la composition du gaz ont été mesurées après l'échangeur de chaleur du gaz produit. Une faible quantité de gaz produit est prélevée périodiquement. La quantification des goudrons est effectuée par une méthode gravimétrique selon un protocole nommé "gravimetric tars"⁴⁷. Les poussières et les goudrons les plus lourds ($T_{\text{Eb}} > 200^\circ\text{C}$) se déposent sur un filtre bougie rempli de laine de verre. Les goudrons retenus dans les filtres bougies sont extraits à l'isopropanol grâce à un extracteur de Soxhlet. Les goudrons à faible point d'ébullition ($T_{\text{Eb}} < 200^\circ\text{C}$) sont extraits au toluène grâce à des flacons laveurs, qui opèrent à -20°C . Les goudrons contenus dans les échantillons récupérés dans le toluène comme dans l'isopropanol sont analysés par chromatographie en phase gazeuse

couplée à un spectromètre de masse (GC-MS). Les valeurs des deux quantités de goudrons sont ensuite additionnées. Une des étapes de la détermination gravimétrique des goudrons consiste en l'évaporation du toluène de l'échantillon. Pendant cette étape intermédiaire, la majeure partie des hydrocarbures les plus légers (indène, naphthalène) s'évaporent aussi. Une différence de résultat est donc attendue entre la méthode gravimétrique et l'analyse par GC-MS.

En parallèle de la teneur en goudrons, les teneurs en particules, carbone et humidité sont mesurées. Un compteur à gaz et un thermocouple sont utilisés afin de déterminer le débit de gaz sec produit.

La composition du gaz produit est déterminée par deux chromatographes en phase gazeuse indépendants, en ligne, tous deux couplés à un détecteur à conductivité thermique (TCD).

Les expériences ont été réalisées à 850°C avec 100 % d'olivine et à 838°C avec 100 % de catalyseur Ni/Olivine et avec un rapport eau/biomasse de 0,63. Les deux tests ont été effectués pendant environ 30 h dans les conditions de gazéification. La température de gazéification est définie comme étant la température du lit fluidisé au niveau de l'alimentation de la biomasse et le rapport eau/biomasse est défini comme le débit massique total d'eau dans le gazéifieur (agent de fluidisation et humidité de la biomasse) divisé par le débit massique de biomasse sèche.

III.4.3 Résultats des expériences en réacteur pilote

L'utilisation de catalyseurs au nickel dans les procédés de gazéification de la biomasse diminue la teneur en goudrons des gaz produits et augmente la teneur volumique en hydrogène^{48,49}. La teneur en méthane diminue. Comme le vaporeformage est fortement endothermique⁵⁰, la température de gazéification ne peut pas être maintenue sans changer les réglages du pilote (838°C au lieu de 850°C).

La résistance à l'attrition est un critère important pour les lits catalytiques spécialement dans les procédés à lit fluidisé circulant. Une comparaison de l'attrition de l'olivine pure et du catalyseur Ni/Olivine n'a pas montré de différence significative. Dans les deux cas, les vitesses d'attrition étaient d'environ 0,025 kg/kg de biomasse sèche.

Les principaux résultats de ces expériences sont donnés dans le Tableau 16. La conversion de l'eau est la différence entre les débits massiques totaux d'eau entrant et sortant divisée par le débit massique de biomasse sèche.

Tableau 16. Composition du gaz sec avec l'olivine et avec le catalyseur Ni/Olivine.

Composition du gaz sec (% vol.)	100 % d'olivine	100 % Ni/Olivine
H_2	38,9	43,9
CO	29,1	27,2
CO_2	17,5	18,8
CH_4	11,4	8,3
C_2H_4	2,0	1,3
<i>PCI du gaz produit (MJ/Nm³)</i>	13,8	12,4
<i>Production de gaz, (Nm³/kg*)</i>	0,95	0,99
<i>Conversion de l'eau (%)</i>	4,4	7,2

* Volume de gaz sec par kg de bois sec

La conversion de l'eau est une valeur importante utilisée pour estimer l'efficacité des systèmes de gazéification à la vapeur. Comme attendu, la conversion de l'eau augmente quand le matériau du lit utilisé a un potentiel catalytique plus élevé. Comme cela peut être observé, la plus grande part de vapeur d'eau quitte le gazéifieur sans avoir réagi. Toutefois, les vitesses de conversion augmentent avec l'excès de vapeur d'eau comme cela avait été observé dans un précédent travail.⁵¹ Un optimum a été trouvé entre la qualité requise pour le gaz et la perte de chaleur due à la vapeur n'ayant pas réagi. A partir des résultats du travail précédent et des expériences de démonstration du pilote de Güssing, le rapport vapeur/biomasse ajusté à environ 0,6 représente l'optimum.

La Figure 25 présente la composition du gaz avec le catalyseur seul comme matériau du lit lors d'une expérience d'environ 30 h.

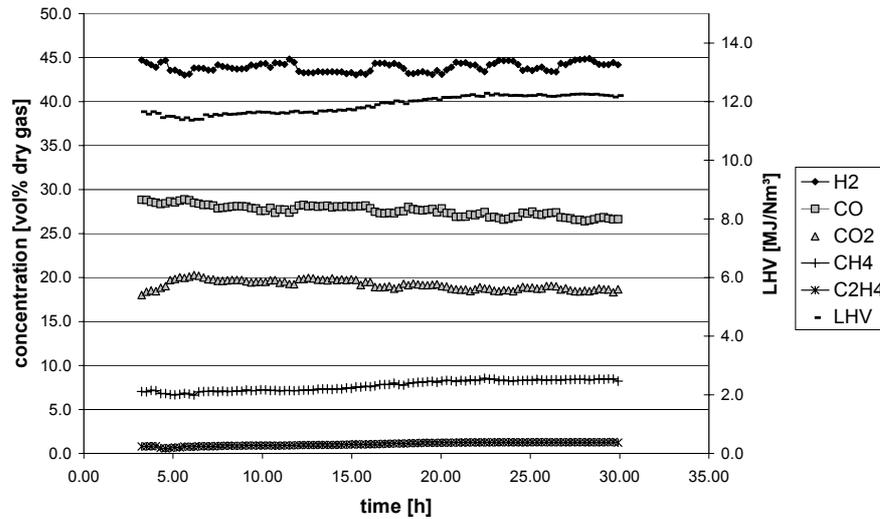


Figure 25. Composition du gaz produit en fonction du temps avec le catalyseur Ni/Olivine (température de gazéification : 838 °C, rapport vapeur/biomasse : 0,63).

Il peut être observé que le catalyseur a une activité initiale élevée. Le pourcentage volumique du méthane est abaissé de 11,4 % avec l'olivine à 7,2 % avec le catalyseur Ni/Olivine. A l'état stationnaire, atteint après environ 20 h de gazéification, la fraction de méthane augmente jusqu'à 8,3 % (voir Tableau 16). La perte d'activité au début de l'expérience est essentiellement due à l'attrition du nickel faiblement déposé à la surface de l'olivine. Ce point sera discuté en détail dans le chapitre IV concernant la caractérisation du catalyseur après test.

La conversion des goudrons est donnée sur la Figure 26.

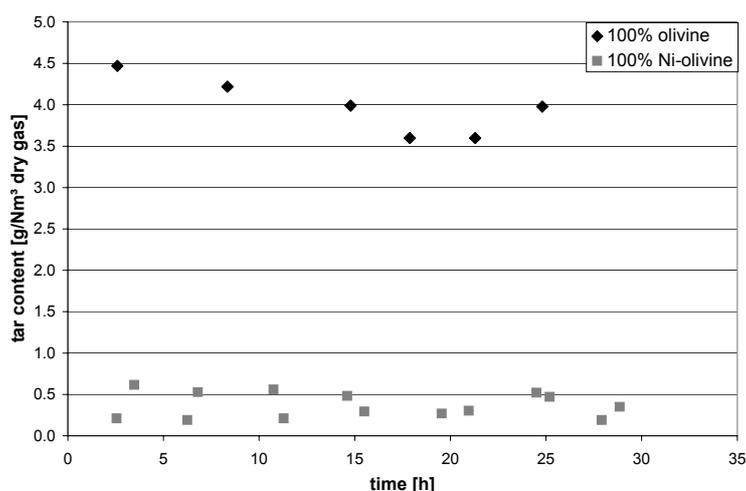


Figure 26. Goudrons quantifiés par la méthode gravimétrique en fonction du temps de gazéification.

La réduction des goudrons assurée par le catalyseur Ni/Olivine par rapport à l'olivine seule est toujours supérieure à 90 %. Leur teneur est stable pendant au moins 30 heures.

Il apparaît clairement (Figure 27) que le catalyseur est plus efficace en craquage du naphtalène que de l'indène. L'indène et le naphtalène sont des produits intermédiaires provenant des réactions de craquage de goudrons lourds.

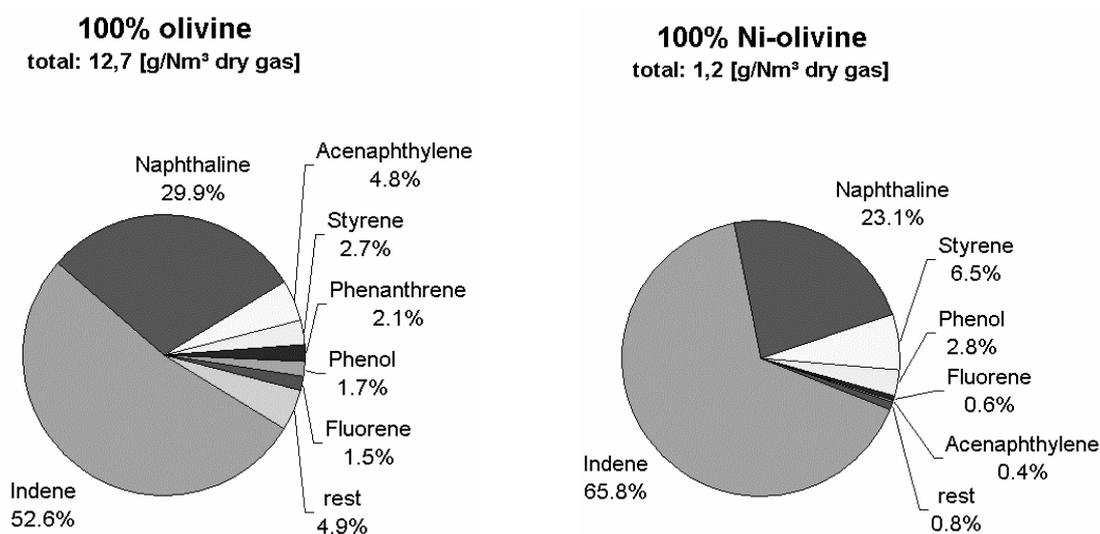


Figure 27. Composition des goudrons produits lors des tests avec 100 % d'olivine et 100 % de Ni/Olivine.

Le catalyseur ne présente aucune perte d'activité en craquage des goudrons puisque leur quantité déterminée par la méthode gravimétrique (Figure 26) et leur composition (Figure 28) ne varient pas au cours de la gazéification.

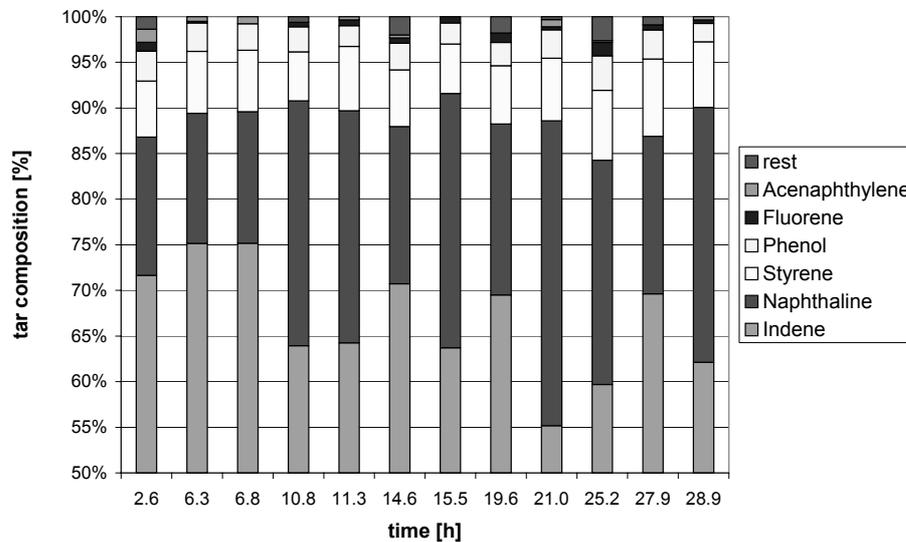


Figure 28. Composition des goudrons produits lors du test avec 100 % de Ni/Olivine en fonction du temps de gazéification.

Le catalyseur est aussi capable de réduire la teneur en ammoniac dans le gaz produit de 820 ppm à environ 500 ppm ce qui correspond à une conversion de l'ammoniac de plus de 40 %.

III.4.4 Conclusions du test en réacteur pilote

Le catalyseur Ni/Olivine a été testé en gazéification de la biomasse dans un procédé à lit fluidisé pour la production d'un gaz riche en hydrogène. Le procédé de gazéification est basé sur la configuration d'un "Fast Internally Circulating Fluidized Bed" (FICFB) avec une zone de gazéification et une zone de combustion. Dans le but d'atteindre un rendement élevé en hydrogène, la vapeur d'eau a été choisie comme agent de gazéification et le catalyseur Ni/Olivine a été inclus dans le lit. Nous avons vu que la gazéification effectuée avec le catalyseur Ni/Olivine permet de produire un gaz contenant ~ 44 % d'hydrogène, moins de 5 % d'azote ce qui implique une valeur calorifique supérieure à $12\text{MJ}/\text{Nm}^3$, et peu de goudrons ($< 0,5\text{ g}/\text{Nm}^3$).

Ce travail a prouvé que le catalyseur Ni/Olivine satisfait à tous les critères pour une utilisation dans un procédé de gazéification de la biomasse en lit fluidisé. Il est hautement

efficace dans l'élimination des goudrons et du méthane, augmente la teneur en hydrogène et diminue la teneur en ammoniac du gaz produit. De plus, le catalyseur a montré une très bonne stabilité puisque aucune perte d'activité en craquage des goudrons ni aucune désactivation n'est observée pendant 30 h. Dans le but d'expliquer cette grande stabilité, le catalyseur a été caractérisé après les différents tests et les résultats seront présentés dans le chapitre IV.

L'utilisation du catalyseur Ni/Olivine comme catalyseur primaire peu coûteux dans un lit fluidisé est donc une bonne solution pour améliorer l'efficacité du procédé, simplifier la purification du gaz produit et diminuer ainsi le coût des opérations.

III.5 Conclusion du chapitre

Notre étude de réactivité catalytique a montré qu'un catalyseur Ni/Olivine, performant en reformage du méthane à sec, à la vapeur d'eau ou sous mélange modèle aussi bien qu'en vaporeformage du toluène et pour lequel de fortes interactions Ni-support sont assurées, est efficace comme catalyseur primaire de vapogazéification de la biomasse en procédé à double lit fluidisé. En effet, son rôle catalytique assure la réduction du méthane et des goudrons produits lors de la gazéification tout en augmentant la production d'hydrogène. Les fortes interactions Ni-support garantissent sa résistance à l'attrition et à la formation de coke évitant sa désactivation.

Les caractérisations du système catalytique Ni/Olivine (Chapitre II) avaient permis de mettre en évidence trois types d'interactions entre le nickel et le support en fonction de la température de calcination. Les tests catalytiques de reformage à sec du méthane ont confirmé que le catalyseur calciné à 1400°C ne présente aucune activité du fait de l'irréductibilité du nickel intégré dans la structure de l'olivine. Les catalyseurs calcinés à 400 et 1100°C ne se différencient pas en terme de conversion du méthane mais par leur sélectivité en CO. La cause de la moindre sélectivité en CO avec le catalyseur calciné à la plus basse température pourrait être une formation de carbone plus importante due aux plus faibles interactions Ni-support. Ceci sera vérifié lors des caractérisations après test (chapitre IV).

L'influence de la teneur en Ni a montré que l'activité catalytique est d'autant meilleure que la quantité de Ni est importante. Toutefois, la surface spécifique de l'olivine étant très faible, une bonne dispersion du Ni est difficile pour des pourcentages importants. De plus, un compromis est nécessaire entre l'activité catalytique et le coût de préparation. Le catalyseur à 3,9%Ni (5%NiO) sera retenu.

Le choix du précurseur de nickel s'est aussi essentiellement fait par rapport au coût de préparation et s'est porté sur le nitrate de nickel.

Le catalyseur optimisé contiendra donc 4% en masse de nickel, sera obtenu à partir du nitrate et calciné à 1100°C. Son activité en reformage du méthane sous un flux gazeux modélisant celui issu de la gazéification de la biomasse observé par TUV permet une augmentation significative de la production d'hydrogène.

L'étude en vaporeformage du toluène comme composé modèle des goudrons a permis de confirmer le choix du catalyseur optimisé et de montrer l'intérêt du catalyseur Ni/Olivine par rapport à d'autres catalyseurs (dans nos conditions) aussi bien par son activité élevée que par le faible dépôt de carbone qu'il engendre. Elle a aussi abouti à la proposition d'un modèle cinétique d'ordre zéro pour l'eau et d'ordre 1 pour le toluène comme cela est généralement admis. Ce modèle donne une énergie d'activation de 196 kJ/mol comparable aux données de la littérature et propose des valeurs du facteur pré-exponentiel et de la constante cinétique.

L'efficacité du catalyseur optimisé a enfin été vérifiée en gazéification de la biomasse dans le procédé à lit fluidisé pour lequel il avait été conçu. Il permet de produire environ 45% d'hydrogène et peu de goudrons ($< 0,5 \text{ g/Nm}^3$). La faible teneur en azote ($< 5\%$) implique une valeur calorifique supérieure de 11 MJ/Nm^3 .

Le catalyseur Ni/Olivine ainsi optimisé satisfait donc à tous les critères pour une utilisation en gazéification de la biomasse en lit fluidisé puisqu'il permet une importante élimination du méthane et des goudrons en augmentant la teneur en hydrogène et qu'il diminue la teneur en ammoniac. De plus, le catalyseur a montré une très bonne stabilité puisque aucune perte d'activité en craquage des goudrons ni aucune désactivation n'est observée pendant 30 h. Dans le but d'expliquer cette grande stabilité, le catalyseur a été caractérisé après les différents tests et les résultats seront présentés dans le chapitre IV.

L'utilisation du catalyseur Ni/Olivine comme catalyseur primaire peu coûteux dans un lit fluidisé est donc une bonne solution pour améliorer l'efficacité du procédé, simplifier la purification du gaz produit et diminuer ainsi le coût des opérations.

Nomenclature

X_t : conversion du toluène (%)

w_{cat} : masse du catalyseur (kg)

q_i : débit volumique du réactifs ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

q : $\sum_i q_i(T_r)$ total du débit volumique entrant (réactif + gaz inerte) ($\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$)

m^3 : volume gazeux (à température et pression de la réaction)

R : constante du gaz parfait, $8.314 \text{ (J} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$

T_r : température de réaction (K)

A : facteur préexponentiel

Symboles grecs

α : coefficient stœchiométrique des produits formés par décomposition d'une mole de toluène

δ : facteur de dilution ($\text{mole} \cdot \text{mole}^{-1}$)

ΔH : chaleur de réaction ($\text{kJ} \cdot \text{mole}^{-1}$)

ε : facteur d'expansion

τ : (temps de contact), défini comme w_{cat} / q ($\text{kg} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^{-3}$)

Subscripts

n : température et pression normales (0°C , 101 kPa)

Références bibliographiques

- ¹ S. Rapagná, N. Jand, A. Kiennemann, P.U. Foscolo, *Biomass and Bioenergy* **19** (2000) 187.
- ² M. W. Chase et al. JANAF Thermochemical Tables, 3rd ed., J. Phys. Chem. Ref. Data 14 (Suppl. 1) (1985).
- ³ V.R. Choudhary, V.H. Rane et A.M. Rajput, *Catal. Lett.* **22** (1993) 289.
- ⁴ S.C. Tsang, J.B. Claridge et M.L.H. Green, *Catal. Today* **23** (1995) 3.
- ⁵ K. Tomishige, O. Yamazaki, Y.G. Chen, K. Yokoyama, X. Li, K. Fujimoto, *Catal. Today* **45** (1998) 35.
- ⁶ Y.G. Chen, K. Tomishige, K. Yokoyama, K. Fujimoto, *Journal of Catalysis* **184** (1999) 479.
- ⁷ C. Courson, E. Makaga, C. Petit, A. Kiennemann, *Catal. Today* **63** (2000) 427.
- ⁸ H. Hofbauer, R. Rauch, Progress in Thermochemical Biomass Conversion Conference, Innsbruck, Austria, Sept., (2000).
- ⁹ T.A. Milne, N. Abatzoglou, R.J. Evans. "Biomass gasification "tars": their nature, formation and conversion." National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, USA, Report no. NREL/TP-570-25357, (1998).
- ¹⁰ A.V. Bridgwater, *Fuel* **74** (1995) 631.
- ¹¹ P.A. Simell, J.B. -son Bredenberg, *Fuel* **69** (1990) 1219.
- ¹² J. Delgado, M.P. Aznar, J. Corella, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 1535.
- ¹³ M.P. Aznar, J. Corella, J. Delgado, J. Lahoz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **32** (1993) 1.
- ¹⁴ C.M. Kinoshita, Y. Wang, J.C. Zhou, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 2949.
- ¹⁵ M.V. Twigg Ed. , *Catalyst Handbook*, 2nd ed., Wolfe Publishing, (1989) Chap. 5.
- ¹⁶ M. D. Brown, E.G. Baker, L.K. Mudge, *Biomass* **11** (1986) 255.
- ¹⁷ A.V. Bridgwater, *Fuel* **74** (5) (1995) 631.

- ¹⁸ T. Bui, R. Loof, S.C. Bhattacharya, *Energy* **19** (4) (1994) 397.
- ¹⁹ J. Corella, “Thermochemical Biomass Conversion: Upgrading of the Crude Gasification Product Gas, Final Synthesis Report,” Agro-Industrial Research, EC/AIR, project: AIR2-CT93-1436 (1996).
- ²⁰ “Development of a Standard Procedure for Gas Quality Testing in Biomass Gasifier Plant/Power Generation Systems.” Final report. The Netherlands: BTG Biomass Technology Group, JOU2-CT93-0408, NOVEM. EWAB-9608.
- ²¹ A.E. Brown. NOVEM EWAB Report 9603, The Netherlands: Delft University of Technology, BTG Biomass Technology Group BV (1996).
- ²² M. Aigner, “LCV Gas Turbines—Requirements, Status, Results.” *Analysis and Coordination of the Activities Concerning a Gasification of Biomass* (AIR3-CT94-2284), Second Workshop. Espoo, Finland (1996).
- ²³ T.B. Reed, B. Levie, M.S. Graboski, *Fundamentals, Development and Scaleup of the Air-Oxygen Stratified Downdraft Gasifier*, Solar Energy Research Institute, SERI/PR-234-2571, Chapter 6 - Tar Conversion, (1987) 26.
- ²⁴ J. Klinger, H. Kennedy, Danbury, CT: Energy Research Corporation, Contract number DE-AC21-84MC21154. Gas stream cleanup papers, METC (1987).
- ²⁵ S.J. Bossart, D.C. Cicero, C.M. Zeh, R.C. Bedick, “Gas Stream Cleanup, Technical Status Report,” *Morgantown Energy Technology Center*, DOE-METC-91/0273, (1990) 66.
- ²⁶ M.A. Ratcliff, S. Czernik, Center for Renewable Chemicals Technology and Materials, Milestone Completion Report. Biomass Power Fuel Cell Testing BP712130 (1997).
- ²⁷ P. A. Simell, E. K. Hirvensalo, V. T. Smolander, *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 1250.
- ²⁸ J. Fontalvo, M. A. Gómez-García, Thermodynamic analysis software, Universidad Nacional de Colombia – Sede Manizales (2000).
- ²⁹ X. Garcia, K. J. Hüttinger, *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochem.*, **43** (1990) 273.

- ³⁰ H. F. Rase, *Chemical Reactor design for processes Plants*, pp 185-188, 195-259. Wiley, New York (1987).
- ³¹ G. F. Froment, K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Design*, Wiley, New York (1979).
- ³² J.F. Le Page, *Applied Heterogeneous Catalysis*, Editions Technip, Paris (1987).
- ³³ G. Taralas, V. Vassilatos, K. Sjoström, J. Delgado, *Canadian Journal of Chemical Engineering* **69** (1991) 1413.
- ³⁴ Espenäs, B. G.; Waldheim, L., Report TPS 96/17; Termiska, Processer AB: Sweden, (1996).
- ³⁵ O. S. L. Bruinsma, R.S. Geertsma, P. Bank, J. A. Moulijn, *Fuel* **67** (1988) 327.
- ³⁶ J. Corella, J. M. Toledo, M. P. Aznar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **41** (2002) 3351.
- ³⁷ O. Levenspiel, *Chemical Reaction Engineering*, Wiley, New York, (1972) 500.
- ³⁸ A. Jess, *Chemical Engineering and Processing* **35** (1996) 487.
- ³⁹ G. Taralas, et al *Energy & Fuels* **17** (2), (2003) 329.
- ⁴⁰ A. Orio, J. Corella, I. Narvaez, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 3800.
- ⁴¹ J. Delgado, M. Aznar, J. Corella, *Ind. Eng. Chem. Res.* **36** (1997) 1535.
- ⁴² P. Simell, *Catalytic hot gas cleaning of gasification gas*, Thesis, Helsinki University of Technology (1997).
- ⁴³ L. Devi et al. Report SDE, P1999-012, Netherlands (2004).
- ⁴⁴ E.G. Baker, L.K. Mudge, M.D. Brown, *Ind.Eng.Chem.Res.* **26** (1987) 1335.
- ⁴⁵ D. Dayton, (2002) "A Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction", NREL, Golden, CO, USA, Report no. NREL/TP-510-32815.
- ⁴⁶ C. Pfeifer, R. Rauch, H. Hofbauer, D. Świerczyński, C. Courson, A. Kiennemann, "Hydrogen-rich Gas Production with a Ni-catalyst in a Dual Fluidized Bed Biomass

- Gasifier" Science in thermal and chemical biomass conversion, Vancouver, 30 August – 2 September 2004.
- ⁴⁷ J.P.A. Neeft, et al. Guideline for Sampling and Analysis of Tar and Particles in Biomass Producer Gas, version 3.1; Energy project EEN5-1999-00507 (Tar protocol) (1999).
- ⁴⁸ J. Corella, A. Orío, J.M. Toledo, *Energy & Fuels* **13** (3) (1999) 702.
- ⁴⁹ P. Simell, P. Ståhlberg, J. Solantausta, J. Hepola, E. Kurkela, Gasification Gas Cleaning with Nickel Monolith Catalyst, Bridgwater, A.V. & Boocock, D.G.B. (eds.). Developments in thermochemical biomass conversion. Vol. 2. Banff, Canada (1996).
- ⁵⁰ M. Ising, Zur katalytischen Spaltung teerartiger Kohlenwasserstoffe bei der Wirbelschichtvergasung von Biomasse, PhD, Fraunhofer Umsicht, D-46047 Oberhausen, Germany (2002).
- ⁵¹ C. Pfeifer, R. Rauch, H. Hofbauer, *Ind.Eng.Chem.Res.* **43** (2004) 1634.

Chapitre IV : Etude après les tests catalytiques

IV.1 Introduction

Différents catalyseurs Ni/Olivine ont été caractérisés après les tests catalytiques par diffraction des rayons X, microscopies électroniques à balayage et à transmission et oxydation en température programmée (TPO) dans le but d'étudier leur état final et d'expliquer les raisons de leur stabilité ou éventuelle désactivation. Une attention particulière a été portée à l'étude du dépôt carboné, cause principale de désactivation des catalyseurs dans les réactions de reformage des hydrocarbures.

IV.1.1 Formation de carbone lors du reformage des hydrocarbures

Le principal problème des catalyseurs de reformage à sec et de vaporeformage est la formation de carbone qui conduit à leur désactivation. L'inhibition de la croissance du carbone est nécessaire pour éviter un empoisonnement des catalyseurs de production d'hydrogène et de gaz de synthèse¹. Considérant un flux gazeux contenant uniquement du méthane et de l'eau, une ou plusieurs des réactions suivantes peuvent conduire à la formation de carbone.



IV.1.2 Les différentes formes de carbone ou de coke

Les définitions de carbone et coke sont quelque peu arbitraires et reliées, par convention, à leur origine. Le carbone est typiquement un produit de la disproportionation du CO alors que le coke est produit par la décomposition ou la condensation d'hydrocarbures à la surface des catalyseurs et est constitué d'hydrocarbures lourds polymérisés. Toutefois, les formes de coke peuvent aller d'hydrocarbures à masse moléculaire élevée à des carbones

primaires, tels que le graphite, en fonction des conditions dans lesquelles le coke a été formé et a vieilli.

Les mécanismes de déposition du carbone et de formation du coke sur les catalyseurs métalliques à partir du monoxyde de carbone et d'hydrocarbures²⁻⁷ sont illustrés en Figure 1 et Figure 2.

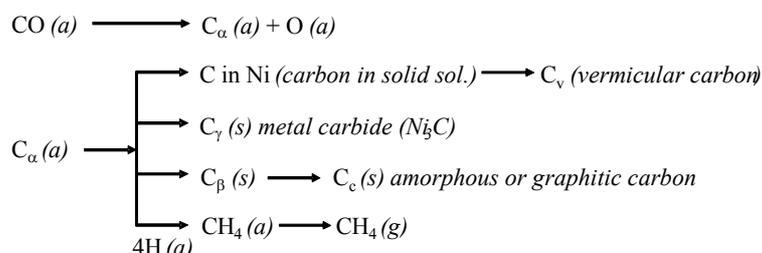


Figure 1. Formation, transformation ou gazéification du carbone sur le nickel (a, g et s font respectivement référence aux états adsorbé, gazeux et solide)⁸.

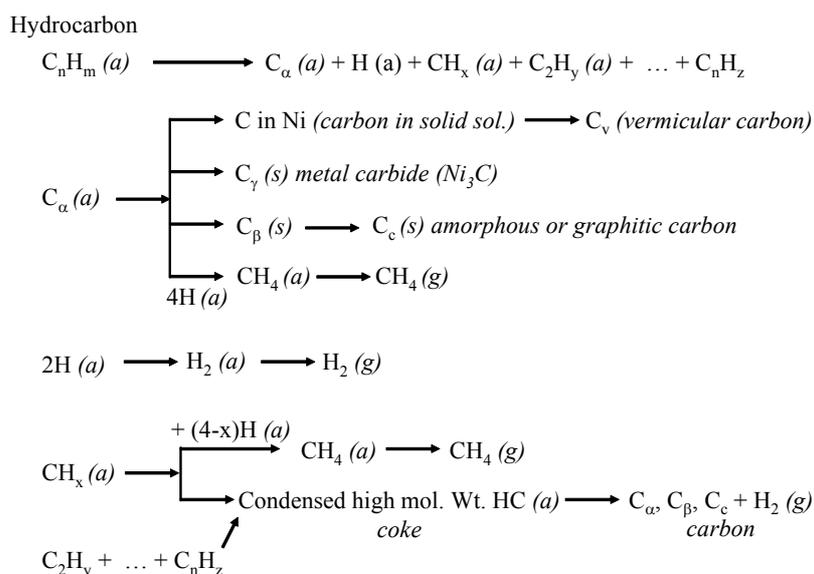


Figure 2. Formation et transformation du coke sur le nickel (a, g et s font respectivement référence aux états adsorbé, gazeux et solide). Les réactions en phase gazeuse ne sont pas considérées⁸.

Les différentes sortes de carbone et de coke ayant des morphologies et réactivités différentes sont formées lors de ces réactions. Par exemple, CO est dissocié sur le nickel métallique pour former C_α, forme adsorbée de carbone atomique, C_α peut alors réagir en C_β, film polymérique de carbone. Les formes amorphes de carbone, les plus réactives, formées à basse température (c.à.d. C_α et C_β) sont converties au cours du temps et à haute température en formes moins réactives, telles que les formes graphitiques⁹.

Il faut aussi préciser que les différentes formes de carbone peuvent être à l'origine ou non de la perte d'activité catalytique. Par exemple, à basse température (<300–375°C), les films polymères condensés ou carbone-β et, à haute température (>650°C), les films de carbone graphitique, encapsulent les surfaces métalliques des catalyseurs de méthanation et de vaporeformage⁹. La désactivation des catalyseurs de vaporeformage à haute température (500–900°C) peut être causée par la précipitation de carbone atomique (carbure) dissous dans les couches surfaciques de Ni à une profondeur d'au moins 50 à 70 nm^{10,11}.

Dans la gamme de température intermédiaire comprise entre 375 et 650°C, des filaments de carbone sont formés. Les filaments sont couramment constitués de plans de graphites plus ou moins désordonnés formant des empilements coniques ou des tubes concentriques (Figure 3).

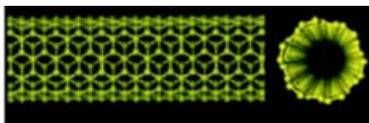


Figure 3. Illustration schématique de structure possible d'une monocouche de graphène.

Le diamètre des filaments est déterminé par le diamètre des particules catalytiques à partir desquelles ils croissent^{12,13}. Comme nous allons le voir plus loin, ce type de carbone a été observé sur les catalyseurs Ni/Olivine après tests de reformage du méthane et du toluène. Il est alors particulièrement intéressant d'illustrer le mécanisme de croissance des filaments de carbone.

IV.1.3 Mécanisme de croissance des filaments de carbone

Le mécanisme de croissance catalytique des filaments de carbone n'était pas totalement connu jusqu'aux récents travaux de Helveg et al.¹⁴ sur l'étude, par microscopie à transmission *in situ*, de la formation de nanofibres de carbone lors de la décomposition du méthane sur des nanocristaux de Ni supportés.

Les principales découvertes sur un scénario de croissance des filaments sont démontrées en Figure 4.

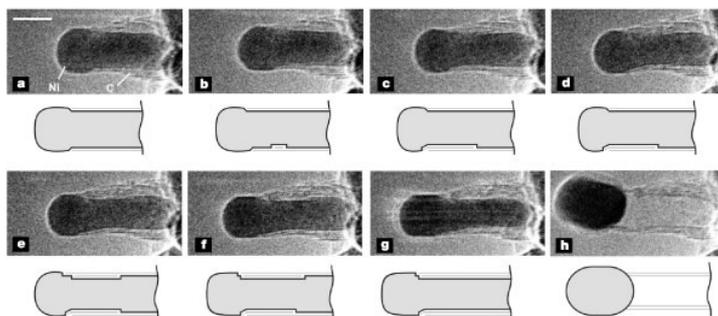


Figure 4 Séquences d'image de croissance d'une nanofibre de carbone. Les images a à h illustrent le procédé d'élongation/contraction. Des dessins sont associés aux images afin de mieux localiser le bord des marches de Ni mono-atomique à l'interface C-Ni. Toutes les images sont obtenues avec une vitesse de 2 images par seconde. Barre d'échelle : 5 nm.

La forme initiale à l'équilibre se transforme en une forme beaucoup plus allongée. L'élongation de la particule de Ni apparaît corrélée à une formation plus importante de feuillets de graphène à l'interface graphène-Ni avec des plans de base (002) orientés parallèlement à la surface du Ni. C'est pourquoi, la restructuration des nanoclusters de Ni aide à l'alignement des couches de graphène dans une structure tubulaire. L'élongation du nanocrystal de Ni continue jusqu'à s'achever à un rapport de forme (longueur/largeur) de plus de 4, et avant de se contracter brusquement en une forme sphérique en moins de 0,5 s (Figure 4h). La contraction est attribuée au fait que l'augmentation d'énergie de surface du Ni ne peut pas être plus longtemps compensée par l'énergie acquise pendant la formation de la liaison entre la fibre graphitique et la surface du Ni. Le scénario élongation/contraction continue d'une manière périodique avec la croissance de la nanofibre tant que les couches de graphène n'encapsulent pas complètement la particule de Ni et que celle-ci reste en contact direct avec la phase gazeuse.

Les images de MET haute résolution révèlent, de plus, que les marches monoatomiques sont présentes à la surface du Ni et qu'un feuillet de graphène termine chacune de ces marches. Ces Ni de bord de marche jouent un rôle clé dans la nucléation et la croissance des feuillets de graphène même à l'interface graphène-Ni. Entre une paire de tels bords de marche, une couche additionnelle de graphène croit, une marche de Ni se déplace vers l'extrémité du cluster de Ni et disparaît. Ce procédé implique clairement un transport d'atomes de carbone vers l'interface graphène-Ni et des atomes de Ni à partir de cette interface. Le flux d'atomes de Ni est dirigé vers la surface libre du Ni, produisant l'élongation observée.

Il a donc été suggéré que le transport de surface des atomes de C constitue l'étape limitante de la croissance des nanofibres. Précédemment, il avait été proposé que le transport du carbone puisse aussi se faire par le bulk des particules de Ni. Bien que l'on ne puisse pas exclure qu'un tel effet contribue à la croissance sous certaines conditions, ces résultats suggèrent qu'il n'est pas nécessaire d'inclure la diffusion de bulk pour obtenir un mécanisme cohérent. Dans la croissance continue des nanofibres de carbone, les couches de graphène subissent une nucléation et croissent préférentiellement à l'interface graphène-Ni. Les observations directes et les calculs DFT (density functional theory) ont démontré que les bords de marche agissent comme centres de croissance principalement pour le graphène car le carbone est plus fortement lié à ces sites qu'à ceux des facettes très denses du Ni.

IV.1.4 Origine du carbone en reformage du méthane

L'origine du carbone lors du reformage du méthane pourrait être, soit la disproportionnation du CO (Eq. (2)), soit la décomposition du méthane (Eq.(1)).

La disproportionnation du monoxyde de carbone est exothermique et la constante d'équilibre diminue quand la température augmente; inversement, la décomposition du méthane est endothermique et la constante d'équilibre augmente quand la température augmente. Les calculs de Reitmeier et al.¹⁵ illustrent, pour n'importe quelle réaction d'un mélange de H₂, CO, H₂O, CO₂ et CH₄ à l'équilibre thermodynamique, que l'ampleur du dépôt de carbone graphitique durant le reformage diminue à plus haute température, en accord avec les observations expérimentales reportées dans la littérature^{16,17}. Ce résultat suggère que la principale contribution au dépôt de carbone durant la réaction est la disproportionnation du monoxyde de carbone. Il existe d'autres preuves que le monoxyde de carbone est principalement responsable de la formation des dépôts de carbone durant le reformage du méthane. En effet, le carbone formé lors de cette réaction est souvent sous forme de filaments¹⁸. Précédemment, Rodriguez,¹⁹ dans une vaste revue de la littérature sur la croissance de nanofibres de carbone, a rapporté que l'étape déterminant la vitesse de formation de ces filaments de carbone était la diffusion du carbone à travers une particule métallique. La force d'entraînement de ce procédé de diffusion était considérée comme étant la chaleur générée par un procédé exothermique de surface, tel que la disproportionnation du monoxyde de carbone. Ce raisonnement reste également valable si on considère que l'étape limitante est la diffusion du carbone à la surface, comme démontré par Helveg et al.¹⁴. De plus, Tsipouriari et al.²⁰ et Swaan et al.²⁵ ont, de façon indépendante, utilisé le marquage

isotopique et la TPO pour mettre en évidence que le carbone formé lors du reformage CH₄-CO₂ provient à la fois du CH₄ et du CO₂, suggérant que la décomposition du CH₄ n'est pas le mécanisme dominant dans la formation du carbone.

IV.2 Caractérisation des catalyseurs après reformage à sec du méthane (RMC)

IV.2.1 Teneur en nickel

Le Tableau 1 présente une comparaison de la teneur en nickel dans les catalyseurs préparés à partir de différents précurseurs de Ni, avant et après utilisation en RMC. Une légère perte de masse peut être observée dans tous les cas. La plus faible perte est observée pour le catalyseur obtenu à partir du nitrate de nickel.

Tableau 1. Teneur en Ni des catalyseurs 3,9%Ni/Olivine calcinés à 1100°C après RMC à 800°C en fonction du précurseur de Ni.

<i>Précurseur de Ni</i>	<i>Durée de la réaction (h)</i>	<i>% de Ni initial</i>	<i>% de Ni après test</i>	<i>Perte de Ni (%/h)</i>
<i>nitrate</i>	<i>95</i>	<i>3,9</i>	<i>3,2</i>	<i>0,2</i>
<i>chlorure</i>	<i>50</i>	<i>3,6</i>	<i>3,1</i>	<i>0,3</i>
<i>acétate</i>	<i>30</i>	<i>2,4</i>	<i>2,1</i>	<i>0,4</i>

La perte de métal peut être expliquée par la formation de tétracarbonyle de nickel volatil Ni(CO)₄. Bien que les propriétés chimiques des métaux carbonyles volatils soient bien connues, il y a peu d'informations disponibles sur les vitesses de formation lors des réactions catalytiques. Il n'y a pas eu de revue sur ce sujet et relativement peu d'études publiées qui définissent les effets de la perte de métal sur l'activité catalytique. La plupart des travaux antérieurs sont centrés sur la formation de nickel carbonyle dans les catalyseurs au nickel lors de la méthanation du CO ou sa chimisorption à 25°C⁸.

Généralement, la formation des carbonyles est favorisée à une température et une pression partielle de CO intermédiaires. En dehors de la température et de la composition de la phase gazeuse, les propriétés du catalyseur (taille des cristallites et support) peuvent jouer un rôle important dans la détermination de la vitesse de perte du métal.

IV.2.2 Texture et morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le catalyseur optimisé a été examiné par MEB (Figure 5) avant et après test de RMC.

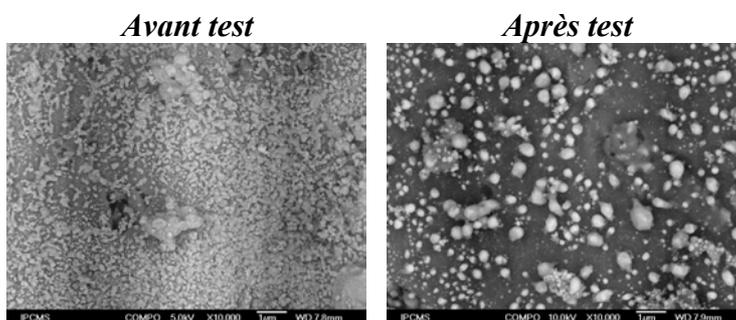


Figure 5. Micrographies MEB du catalyseur 3,9%Ni/Olivine avant et après test RMC ($CH_4/CO_2=1$; 90h).

Pour le catalyseur avant test, nous pouvons observer deux sortes de dépôts à la surface du support : des petites particules (<100 nm) couvrant, de façon homogène, presque toute la surface et des îlots de gros agrégats (1-2 μ m). La surface du catalyseur après test est couverte de particules métalliques de façon beaucoup moins dense, ce qui suggère un frittage des particules de NiO réduites dans les conditions de la réaction. Les particules métalliques présentent aussi deux sortes de morphologies – des particules isolées et des agrégats de quelques particules soudées entre-elles par une sorte de colle.

IV.2.3 Etude des phases cristallines par diffraction des rayons X (DRX)

La Figure 6 présente la comparaison du catalyseur Ni/Olivine avant et après test de 90h en reformage à sec du méthane.

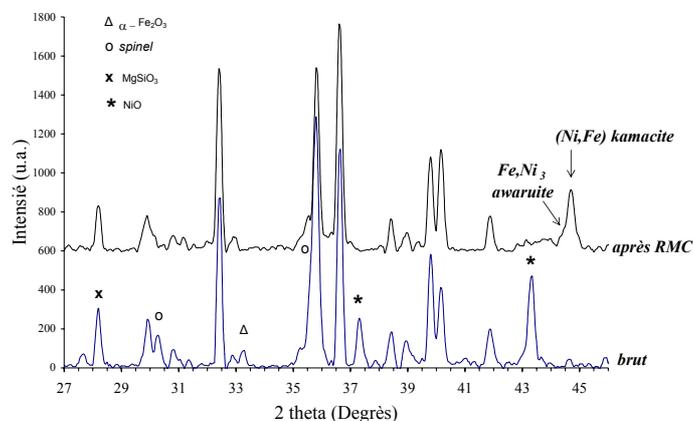


Figure 6. Diffractogrammes de 3,9%Ni/Olivine calciné à 1100°C avant et après RMC (90h).
($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$)

L'analyse DRX montre que la structure de l'olivine reste inchangée au cours des différents tests catalytiques. Après reformage à sec avec le catalyseur 3,9%Ni/Olivine calciné à 1100°C, la phase NiO disparaît, la phase Fe₂O₃ a disparu, la phase spinelle diminue et Ni⁰ ou des alliages Ni-Fe avec différents rapports Ni/Fe sont observés. La TPR des échantillons après test n'indique aucune consommation d'hydrogène. Les résultats de DRX sont ainsi confirmés : tout le nickel accessible et les oxydes de fer sont donc réduits lors des tests de réactivité.

IV.2.3.1 Influence de la teneur en nickel

L'absence de la phase NiO et la présence des phases Ni⁰ ou des alliages Ni-Fe peuvent être liées à la teneur en nickel dans le catalyseur. Dans un but comparatif, la Figure 7 présente les diffractogrammes de 3,9%Ni/Olivine calciné à 1100°C avec différentes teneurs en Ni après RMC.

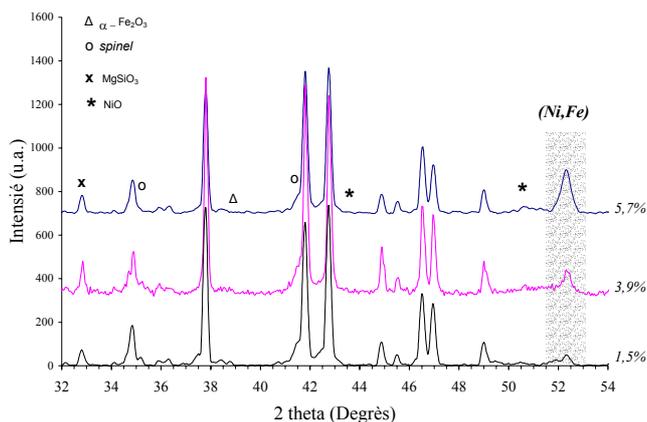


Figure 7. Diffractogrammes après RMC de catalyseurs Ni/Olivine ayant différentes teneurs en Ni (calcination 1100°C). ($\lambda=1,7890 \text{ \AA}$)

Une augmentation de la teneur en nickel est associée à une augmentation des intensités des raies du Ni⁰ et des alliages Fe–Ni, une diminution de la phase spinelle et une disparition de la phase Fe₂O₃ dans les échantillons après test (Figure 7).

IV.2.3.2 Influence de la température de calcination

Dans les échantillons calcinés à 400 et 1100°C, nous avons montré (Chapitre II) que les interactions Ni-support étaient différentes. De manière à observer d'éventuelles différences dans la nature des phases présentes, la Figure 8 présente les diffractogrammes du catalyseur Ni/Olivine calciné à 400 et 1100°C après 50 heures de reformage à sec du méthane.

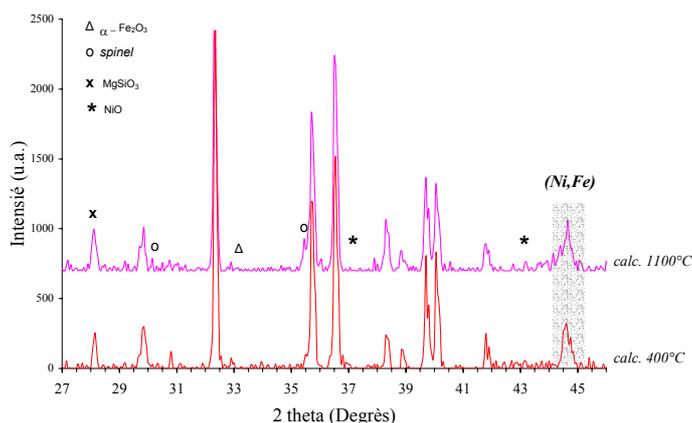


Figure 8. Diffractogrammes de 3,9%Ni/Olivine calciné à 400 et 1100°C après RMC (50h). ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$)

Ces deux diffractogrammes ont aussi été comparés à ceux des catalyseurs avant test. La structure du support olivine est inchangée dans les deux cas ce qui confirme la stabilité du

support dans les conditions de la réaction. Dans les deux échantillons après RMC, l'oxyde de nickel n'est pas observable et une raie de diffraction associée aux alliages Ni-Fe apparaît. Les raies de la phase spinelle de l'oxyde de fer diminuent significativement et celle de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ disparaît.

Une augmentation de la force d'interaction Ni-support par augmentation de la température de calcination n'a donc pas d'effet sur la nature des phases présentes après RMC.

IV.2.4 Etude des dépôts de carbone après RMC

IV.2.4.1 Analyse élémentaire en carbone

L'analyse élémentaire des échantillons a été réalisée au centre du CNRS de Vernaison. Le carbone formé durant les tests catalytiques a été analysé par coulométrie après combustion et piégeage des produits dans une solution acide. La limite de détection est de 0,3%.

Pour les catalyseurs calcinés à 1100°C, obtenus à partir des différents précurseurs et avec des teneurs en Ni variables, le pourcentage massique de carbone déposé sur le catalyseur durant les tests de reformage à sec du méthane avec le programme de température "cycles et vieillissement" est toujours négligeable car inférieur à 0,3%.

La calcination à 1100°C présente l'avantage d'intégrer une partie du nickel dans la structure du support et de disposer d'une partie d'oxyde de nickel réductible à la surface du support. La présence de ces deux espèces de nickel permet de créer un état d'équilibre avec des interactions fortes entre le nickel et l'oxyde de nickel dans le catalyseur. Ces interactions fortes nickel-support préviennent la formation de coke. L'état du Ni à la surface associé à la faible formation de carbone explique la bonne stabilité de comportement dans le temps des catalyseurs contenant plus de 5% massique d'oxyde de nickel.

Toutefois, la force de ces interactions nickel-support est significativement influencée par la température de calcination. Les catalyseurs 3,9%Ni/Olivine calcinés aux deux températures limites (400 et 1100°C) ont été analysés par oxydation en température programmée dans le but de quantifier et éventuellement de différencier les espèces de carbone formées.

IV.2.4.2 Oxydation en température programmée (TPO)

La TPO consiste à exposer l'échantillon à un flux gazeux contenant de l'O₂ dilué dans un gaz inerte tout en augmentant la température. La quantité de dépôt carboné qui s'oxyde est déduite de la quantification, par spectrométrie de masse, du CO₂ formé.

IV.2.4.2.1 Influence de la température de calcination sur la quantité de carbone formé

La Figure 9 illustre l'influence de la température de calcination sur la formation de carbone en reformage à sec du méthane.

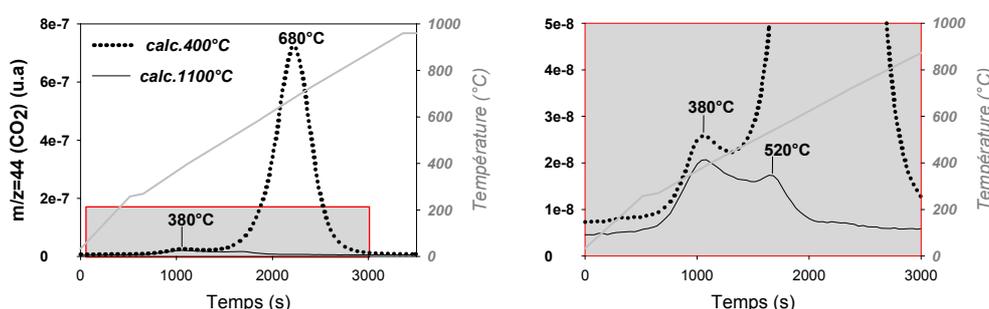


Figure 9. Profils TPO de 3,9%Ni/Olivine calciné à 400 et 1100°C testé en reformage à sec du méthane à 800°C. Temps d'exposition aux conditions de réaction : 50h. Concentration du méthane : 10% molaire; Temps de contact (W/F) : $6,7 \cdot 10^{-2} \text{ kg}_{cat} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}$.

La masse de carbone formé pendant les 50 heures du test catalytique a été quantifiée et rapportée à la masse de catalyseur analysé. Sur l'échantillon calciné à 400°C, il s'est formé 3% massique de carbone contre 0,3% massique sur l'échantillon calciné à 1100°C.

Les catalyseurs calcinés à 400°C et 1100°C présentent des activités catalytiques et des rendements en hydrogène identiques en reformage à sec du méthane. La seule différence notable concerne le rendement en CO, l'échantillon calciné à 400°C donnant un rendement en CO plus faible que celui calciné à 1100°C. Ceci est à relier à une formation plus importante de carbone sur le catalyseur calciné à la plus basse température comme confirmé par TPO présentée sur la Figure 9.

Ces résultats, montrant qu'un plus faible rendement en CO peut être relié à la formation de carbone, suggèrent que le dépôt de carbone est préférentiellement issu de la disproportionnation du CO comme cela a largement été suggéré dans la littérature et discuté au paragraphe IV.1.4.

La différence entre les quantités de carbone déposé pour les catalyseurs calcinés à différentes températures peut être expliquée sur la base des différentes interactions entre NiO et le support dans les deux cas. Il est bien connu que la présence d'oxyde de nickel en faible interaction avec son support favorise la formation de carbone dans les réactions de reformage du méthane^{21,22}. Nous avons ainsi confirmé que dans l'échantillon calciné à 400°C, NiO est en faible interaction avec l'olivine alors qu'après calcination à 1100°C, il existe des interactions plus fortes entre NiO et le support. Ces fortes interactions inhibent la formation de carbone à la surface du catalyseur et évitent sa désactivation dans le temps. De plus, la basicité du support, liée à la présence du magnésium, a un effet bénéfique sur la résistance à la formation du carbone en reformage à sec du méthane^{22,23,24}.

IV.2.4.2.2 Identification des formes de carbone

Pour les deux catalyseurs, deux pics d'oxydation sont observables sur la Figure 9. Pour le catalyseur calciné à 1100°C, les deux pics très faibles se situent à 380°C et 520°C. Pour le système calciné à 400°C, le premier pic, à 380°C est identique à celui observé précédemment et le deuxième, observé à 680°C, est intense.

Swaan et al.²⁵ ont réalisé la TPO du catalyseur Ni/SiO₂ après 20h de reformage à sec du méthane et reporté, eux aussi, la présence de deux pics de CO₂ : le premier pic à basse température (350°C), de faible intensité et le deuxième, de forte intensité à 667°C. Ils concluent que le premier type de carbone, oxydé à basse température, serait préférentiellement formé au premier stade du test catalytique. Sur la base des expériences, il a été montré que ce type de carbone est le plus souvent originaire des molécules de méthane. L'accumulation de ce carbone instable reste toujours limitée quelle que soit la durée de vieillissement. La formation de carbures de nickel de cœur est exclue sur la base de mesures de magnétisme. Les auteurs considèrent toutefois la formation de carbure de surface provenant de l'adsorption dissociative du méthane. Pour preuve, les espèces de carbures de surface Ni₃C sont généralement observées dans la chimie de CO/H₂²⁶.

Sur la base de ces données de la littérature, nous pouvons attribuer le premier pic d'oxydation aux carbures de nickel de surface. Ces carbures pourraient être considérés comme les précurseurs des nanotubes de carbone.

Le deuxième type de carbone identifié par TPO est beaucoup plus stable vis-à-vis de l'oxydation. Il peut donc être associé aux nanotubes de carbone.

IV.2.5 Conclusion sur la caractérisation des catalyseurs après RMC

Pour tous les systèmes Ni/Olivine après tests de réactivité RMC à 800°C, la structure du support est inchangée et des réductions respectivement totale pour le nickel et partielle pour le fer sont observées .

Une légère perte de nickel est observée qui pourrait être attribuée à la formation de Ni(CO)₄ volatil.

La formation de carbone négligeable (0,3%C) est observée pour tous les systèmes Ni/Olivine calcinés à 1100°C (fortes interactions Ni-support) indépendamment du précurseur ou de la quantité de Ni. Par contre, la quantité de carbone formée est plus importante pour un système calciné à 400°C où nickel est en faible interaction avec le support.

IV.3 Caractérisation des catalyseurs après vaporeformage du toluène (VRT)

La principale contrainte en reformage des goudrons est la désactivation du catalyseur causée par la formation de coke (carbone). Dans le but de prévenir ce phénomène, nous avons examiné l'influence de différents paramètres opératoires. La caractérisation du catalyseur Ni/Olivine après le vaporeformage du toluène a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie Mössbauer, oxydation en température programmée (TPO) et microscopie électronique à transmission (MET). Ces différentes techniques nous ont permis d'estimer la perte éventuelle de phase active (Ni), d'identifier la nature des phases présentes, de connaître l'état du fer et de quantifier le carbone formé.

IV.3.1 Teneur en nickel

Contrairement au RMC, lors du VRT, une perte significative de nickel peut être observée sur les échantillons après test catalytique (Tableau 2).

Tableau 2. Teneur en Ni des catalyseurs Ni/Olivine après VRT en fonction de la température de calcination, du précurseur de Ni et de la température de la réaction.

<i>Précurseur de Ni</i>	<i>T_{calc.} (°C)</i>	<i>Durée du test (h)</i>	<i>T_{réaction} (°C)</i>	<i>% Ni initial</i>	<i>% Ni après test</i>	<i>Perte de Ni (%/h)</i>
<i>nitrate</i>	<i>900</i>	<i>6</i>	<i>800</i>	<i>3,9</i>	<i>1,9</i>	<i>9</i>
<i>nitrate</i>	<i>1100</i>	<i>6</i>	<i>800</i>	<i>3,9</i>	<i>2,2</i>	<i>7</i>
<i>nitrate</i>	<i>1400</i>	<i>6</i>	<i>800</i>	<i>3,9</i>	<i>3,5</i>	<i>2</i>
<i>acétate</i>	<i>1100</i>	<i>7</i>	<i>800</i>	<i>2,4</i>	<i>2,0</i>	<i>2</i>
<i>chlorure</i>	<i>1100</i>	<i>4</i>	<i>800</i>	<i>3,6</i>	<i>2,7</i>	<i>6</i>
<i>nitrate</i>	<i>1100</i>	<i>6</i>	<i>560</i>	<i>3,0</i>	<i>2,6</i>	<i>2</i>
<i>nitrate</i>	<i>1100</i>	<i>0,5</i>	<i>750</i>	<i>3,0</i>	<i>2,9</i>	<i>7</i>

L'influence de la température de calcination sur la perte de nickel est particulièrement intéressante : plus la température de calcination est élevée plus la perte de nickel est faible. Ceci peut à nouveau être expliqué par l'existence des différents types d'interactions entre le métal et le support, en fonction de la température de calcination.

L'influence du précurseur de nickel sur la perte de métal est moins facile à expliquer. En effet, l'acétate semble être le sel qui conduise au plus faible pourcentage de perte mais il faut remarquer que le pourcentage de Ni initial était plus faible sur cet échantillon et que les interactions métal-support devaient donc être d'autant plus fortes.

Enfin, une température de réaction de 560°C apparaît comme moins pénalisante pour la quantité de nickel après test qu'une température plus élevée. Par contre, aucune différence n'est observée pour des températures de réaction de 750°C et 800°C.

IV.3.2 Etude des phases cristallines par DRX

La Figure 10 présente les diffractogrammes de l'olivine après VRT à 750 et 850°C. Ils sont comparés à celui de l'olivine brute.

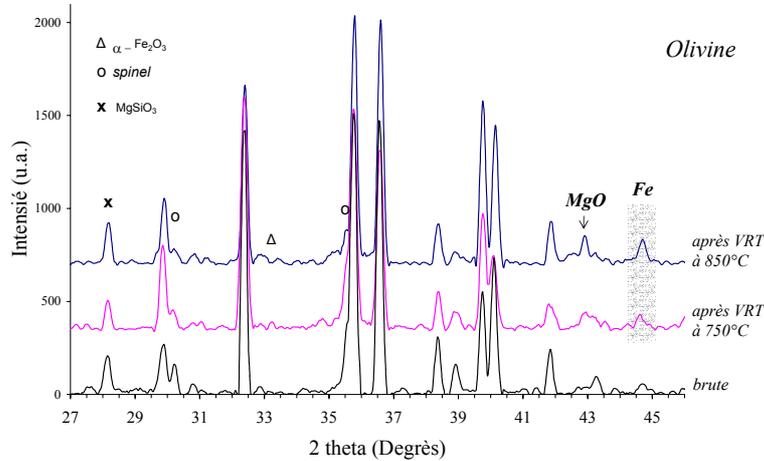


Figure 10. Diffractogrammes de l'olivine avant et après VRT (6h). ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$)

Pour l'olivine après VRT à 750°C, une légère diminution de la raie associée à la phase spinelle de l'oxyde de fer à $2\theta \sim 30,2^\circ$ et l'apparition d'une nouvelle raie associée à MgO à $2\theta \sim 42,8^\circ$ peuvent être notées. La réflexion principale du fer métallique à $2\theta \sim 44,6^\circ$ est superposée à celle de l'olivine et pratiquement aucune modification de cette raie ne peut être observée, indiquant que seule une petite quantité de fer métallique est présente ou qu'il est sous forme de très petites particules. L'absence de fer métallique pourrait expliquer l'activité négligeable de l'olivine à 750°C. Après réaction à 850°C, nous pouvons observer une augmentation de l'intensité de la raie à $2\theta \sim 44,6^\circ$ indiquant la présence de fer métallique. Il est aussi à noter une diminution de l'intensité de la raie de la phase spinelle de l'oxyde de fer à $2\theta \sim 30,2^\circ$ et une augmentation de l'intensité de la raie de MgO à $2\theta \sim 42,8^\circ$. L'olivine étant active en VRT à 850°C, ces résultats nous permettent d'attribuer cette activité de l'olivine à la présence de fer métallique produit par la réduction de l'oxyde de fer libre.

La Figure 11 présente une comparaison des diffractogrammes du catalyseur 3,9%Ni/Olivine après vaporeformage du toluène à différentes températures.

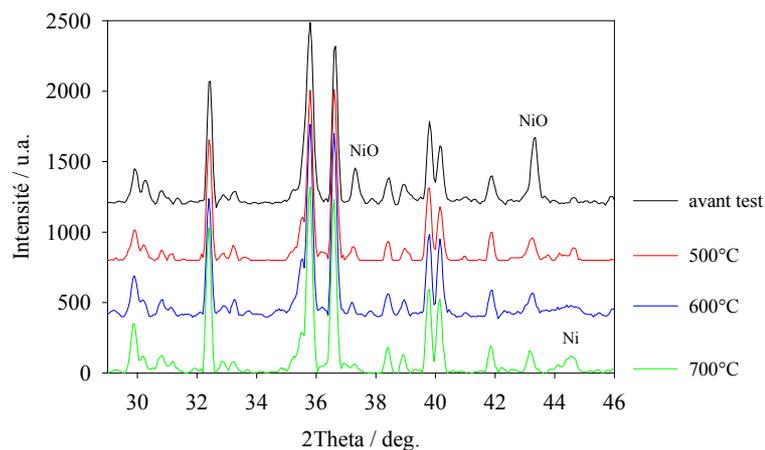


Figure 11. Diffractogrammes de 3,9%Ni/Olivine avant et après VRT à différentes températures (6h). ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$)

La raie principale de diffraction d'un alliage Ni-Fe est observée pour tous les échantillons après test et son intensité augmente avec la température de réaction en parallèle d'une réduction de plus en plus importante de la raie de NiO. Nous pouvons aussi noter que pour les catalyseurs après test, les raies de NiO et de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ diminuent et que la phase spinelle de l'oxyde de fer est partiellement réduite avec un niveau de réduction d'autant plus grand que la température de réaction augmente.

IV.3.3 Spectroscopie Mössbauer

Le catalyseur 3,9%Ni/Olivine calciné à 1100°C a été examiné, après test à 800°C, par spectroscopie Mössbauer. Le spectre est présenté en Figure 12.

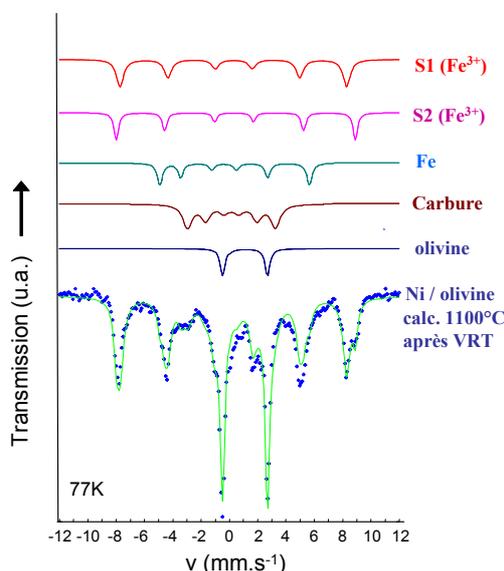


Figure 12. Spectre Mössbauer (77K) du ^{57}Fe de 3,9%Ni/Olivine calciné à 1100°C après vaporeformage du toluène (800°C, $\text{H}_2\text{O}/\text{toluène}=16$) et sous-spectres des différents constituants identifiés (haut de la figure).

Les quatre formes de fer identifiées dans les échantillons de catalyseur après TPR (Fe^{3+} dans une phase spinelle, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe^0 , Fe^{2+} dans l'olivine) sont aussi présentes dans cet échantillon avec une forme supplémentaire identifiée comme étant du carbure de fer.

Le Tableau 3 donne les paramètres Mössbauer des sous-spectres de la Figure 12.

Tableau 3. Paramètres Mössbauer des sous-spectres de 3,9%Ni/Olivine calciné à 1100°C après vaporeformage du toluène (800°C, $\text{H}_2\text{O}/\text{toluène}=16$).

Sous spectre	δ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	Δ ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$)	H (kG)	R (%)
Doublet (Fe^{2+}) (olivine)	1,14	3,07	0	30
Sextuplet 1 (S1) (Fe^{3+})	0,30	-0,03	494	37
Sextuplet 2 (S2) (Fe^{3+})	0,40	0,13	521	11
Sextuplet 3 (Fe^{3+}) (carbure)	0,15	0,00	190	14
Sextuplet 4 (Fe^0) (Ni-Fe)	0,00	0,73	325	8

δ : déplacement isomérique par rapport au fer métal, Δ : éclatement quadropolaire, H : valeur du champ hyperfin, R : pourcentage relatif.

En considérant la teneur des différents composés contenant du Fe, présents dans le catalyseur après VRT et présentés dans le Tableau 3, nous trouvons que 14% du fer total est présent sous forme de carbures et 8% sous la forme de fer métallique soit un total de 22% du fer global qui correspond à environ 1,5% massique de Fe dans le catalyseur. Cette valeur est du même ordre de grandeur que les résultats précédents obtenus dans l'étude de réductibilité de l'olivine et des catalyseurs Ni/Olivine présentée au chapitre II. Les conditions de la TPR sont donc adaptées à une prédiction de l'état de réduction des catalyseurs après test de VRT. D'autre part, nous pouvons supposer que 22% du fer total a subi une réduction dans les conditions de la réaction, cette réduction est partiellement suivie par la formation de carbures (14% du fer total représentant environ 2/3 du fer initialement réduit).

IV.3.4 Etude des dépôts de carbone

IV.3.4.1 Etude préliminaire - Pyrolyse du toluène

Afin de mettre aux point toutes les techniques de caractérisation du carbone, il était nécessaire de mener une étude préliminaire sur des échantillons le contenant en quantité importante. Dans ce but, nous avons préalablement étudié le carbone formé lors de la pyrolyse du toluène (Eq. (5)).



La pyrolyse catalytique du toluène a été réalisée entre 600 et 800°C pendant 3 h (après cette durée, le réacteur était bouché par un dépôt de carbone) avec un flux gazeux de toluène dilué dans de l'argon et une masse de catalyseur de 200 mg. Aucun traitement préliminaire n'a été appliqué avant la réaction, le catalyseur se réduisant in situ.

Après réaction, les techniques de caractérisation telles que la DRX, la MET et la TPO ont été utilisées.

IV.3.4.1.1 DRX

La Figure 13 présente les diffractogrammes du catalyseur 3,9%Ni/Olivine après pyrolyse du toluène à des températures comprises entre 600 et 800°C.

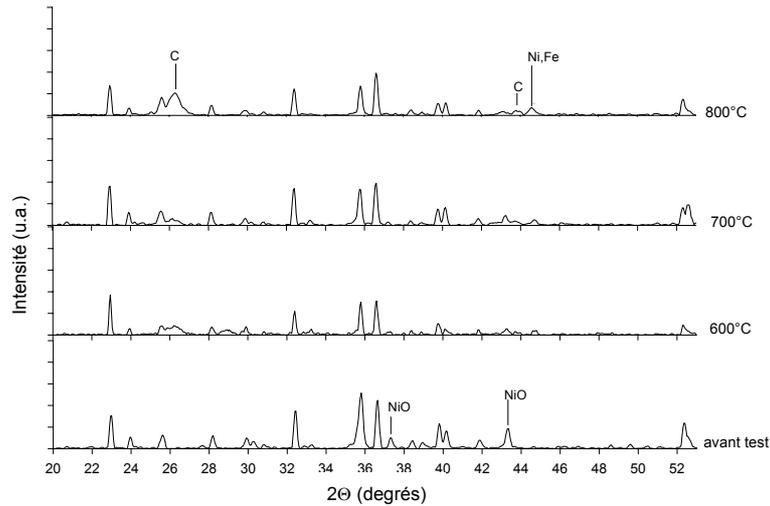


Figure 13. Diffractogrammes de 3,9%Ni/Olivine après pyrolyse du toluène à différentes températures ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$).

Un signal intense relatif au carbone est observé à $2\theta \sim 26,3^\circ$ (soit $d = 0,339 \text{ nm}$) sur l'échantillon après décomposition du toluène à 800°C . La raie correspond à la réflexion (002) du carbone dans une structure d'empilements de couches graphitiques. La valeur de d est plus proche de celle associée aux structures graphitiques (nanofibres de carbone (CNFs) et capsules de carbone) que de celle associée aux nanotubes de carbone (CNTs)²⁷. En effet, les CNTs donnent un espace intercalaire plus grand que le graphite ($0,335 \text{ nm}$) du fait de leur structure incurvée²⁸.

L'intensité des raies associées au nickel métallique ou aux alliages Fe-Ni et au carbone augmente avec la température de la pyrolyse. NiO reste présent dans les échantillons après test à 600 et 700°C et disparaît de l'échantillon après test à 800°C .

IV.3.4.1.2 MET

La Figure 14 présente des images de MET du catalyseur Ni/Olivine après pyrolyse du toluène à 800°C.

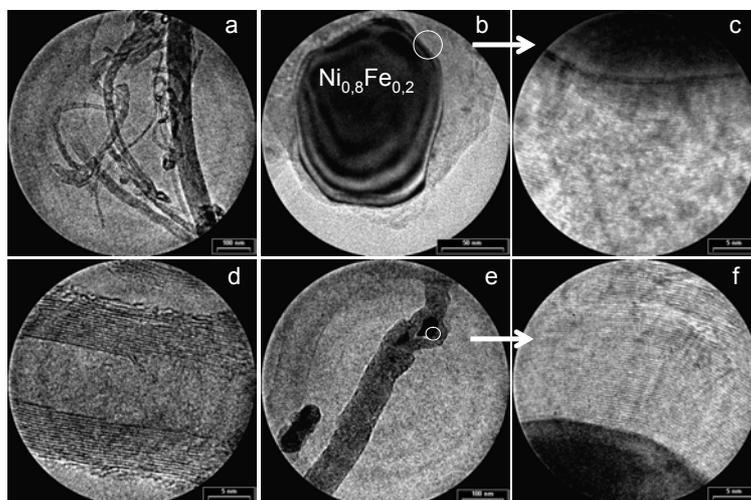


Figure 14. MET de Ni/Olivine après pyrolyse du toluène à 800°C.

Cette technique confirme que le carbone est sous la forme de nanofilaments (nanotubes). Les particules métalliques se trouvent soit au bout de filament (Figure 14b) soit encapsulé dans le filament (Figure 14e). Les analyses EDX des particules métalliques indiquent la présence d'un alliage $Ni_{1-x}Fe_x$ avec x compris entre 0,1 et 0,2.

IV.3.4.1.3 TPO

Le phénomène de combustion du coke obtenu à la surface du catalyseur a été suivi par oxydation en température programmée (TPO).

Le profil TPO obtenu pour le catalyseur après décomposition du toluène à 800°C est présenté en Figure 15.

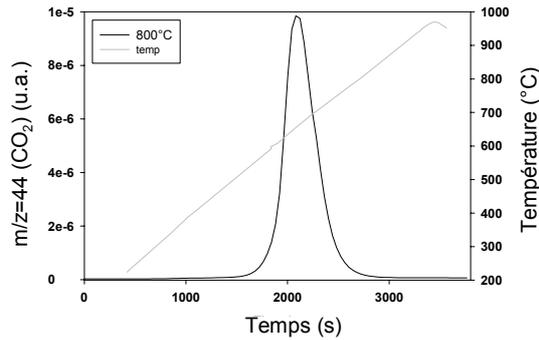


Figure 15. Profil TPO de Ni/Olivine après pyrolyse du toluène à 800°C.

Le carbone commence à s'oxyder autour de 500°C et la vitesse maximale de combustion est observée autour de 650°C. L'oxydation est complète vers 830°C.

Tous les catalyseurs étudiés après la décomposition thermique du toluène à des températures comprises entre 600 et 800°C présentent une température similaire pour le maximum du signal de CO₂. Cette même température de combustion a été reportée par Pham-Huu et al.²⁹ pour des nanofibres de carbone croissant sur un catalyseur au nickel supporté sur nanotubes. Ces auteurs présentent aussi une comparaison de réactivité avec l'air, de différents matériaux carbonés donnée dans le Tableau 4.

Tableau 4. Comparaison de la réactivité avec l'air de différents matériaux carbonés.²⁹

<i>Matériau carboné</i>	<i>Charbon actif (Norit A, Aldrich)</i>	<i>Nanofibres de carbone</i>	<i>Noir de charbon (Degussa)</i>	<i>Graphite</i>
<i>T_{combustion} (dans l'air) (°C)</i>	580	655	670	780-800

La température de combustion des nanofibres de carbone est similaire à celle du noir de charbon et supérieure à celle du charbon actif. Ces formes carbonées sont toutefois moins actives que le graphite bien ordonné du fait de leur plus faible cristallinité. De façon générale, les structures graphitiques (CNTs, CNFs) brûlent à des températures plus élevées que les structures non graphitiques.

IV.3.4.1.4 Conclusion

Cette étude nous a permis de mettre au point les différentes méthodes de caractérisation de dépôt carboné (DRX, MET, TPO). Le carbone formé lors de la pyrolyse du toluène est sous forme de nanotubes pour lesquelles la vitesse maximale de combustion est observée

autour de 650°C. Comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant, ce type de carbone est aussi formé au cours du vaporeformage du toluène. Toutefois l'ajout d'agent oxydant joue un rôle crucial sur la quantité de carbone formé.

IV.3.4.2 Etude des dépôts de carbone après VRT

IV.3.4.2.1 MET

La caractérisation par MET (Figure 16) du catalyseur après test de réactivité en VRT a permis de déterminer la nature et la morphologie des dépôts carbonés qui se révèlent être sous la forme de filaments (nanotubes de carbone), constitué de plans graphitiques positionnés en tubes concentriques, croissant sur les particules de Ni.

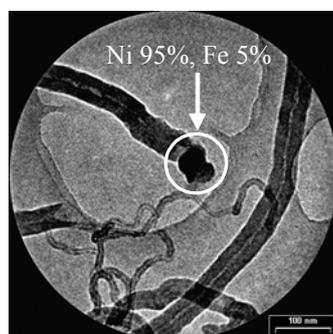


Figure 16. Micrographie de filaments de carbone formés lors du vaporeformage du toluène à 560°C avec un rapport H₂O/Toluène = 16.

Il est à noter que les particules métalliques présentes sur l'échantillon ont une taille moyenne comprise entre 50 et 200 nm.

IV.3.4.2.2 TPO

La teneur totale en carbone dans les catalyseurs après test de vaporeformage du toluène a été déterminée par TPO et l'analyse élémentaire du carbone a confirmé les résultats. Par TPO, deux pics de CO₂ sont observables de la même manière que pour les catalyseurs étudiés après reformage à sec du méthane. Le pic de faible intensité (autour de 380°C) peut être attribué aux carbures et celui plus intense (à 650°C) correspond à du carbone identifié comme graphite par DRX et présent sous forme de filaments de carbone comme constaté par MET. Aucun composé insoluble n'a été détecté grâce à une extraction au C₂S et analyse par chromatographie en phase gazeuse.

Les paramètres de préparation du catalyseur (précurseur de nickel, température de calcination et teneur en nickel) mais aussi des conditions opératoires (rapport eau/toluène,

température de réaction) peuvent influencer la nature et la quantité de carbone formé. L'influence de ces différents paramètres a donc été étudiée.

IV.3.4.2.2.1 Influence du précurseur de nickel

La Figure 17 présente l'influence du précurseur de nickel sur les profils de TPO.

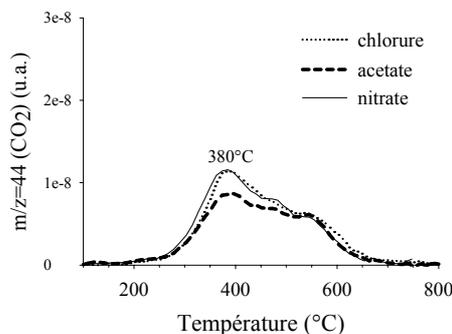


Figure 17. Profils TPO de 3,9%Ni/Olivine obtenu à partir de différents précurseurs (calciné à 1100°C) testés en vaporeformage du toluène à 800°C, rapport $H_2O/Toluène = 16$.

Les profils similaires indiquent que la nature du précurseur de Ni n'a pas d'effet sur le dépôt de carbone.

IV.3.4.2.2.2 Influence de la température de calcination

Les profils de TPO des catalyseurs calcinés à différentes températures sont donnés en Figure 18.

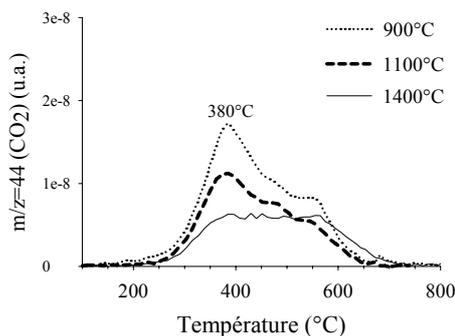


Figure 18. Profils TPO de 3,9%Ni/Olivine calcinés à différentes températures (à partir du nitrate de Ni), testés en vaporeformage du toluène à 800°C, rapport $H_2O/Toluène = 16$.

Une très faible quantité de carbone est observée dans tous les cas. La principale différence concerne la quantité de carbures qui peut être reliée à la quantité de phase métallique disponible pour la réduction.

Les conditions favorisant la formation de carbone peuvent être choisies afin de mieux différencier les différents catalyseurs vis-à-vis de la résistance au dépôt de carbone. Les études suivantes de formation du carbone ont été réalisées à 560°C, température à laquelle la réaction est thermodynamiquement favorisée. Cette température, bien que beaucoup plus basse que la température réelle de gazéification (800°C), permet une meilleure comparaison des performances des catalyseurs en amplifiant le phénomène de dépôt carboné.

Les résultats de TPO pour les échantillons Ni/Olivine calcinés à 400 et 1100°C après vaporeformage du toluène à 560°C sont présentés en Figure 19.

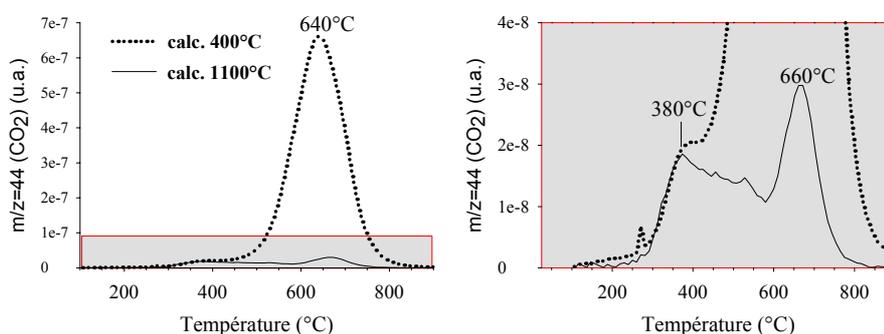


Figure 19. TPO de 3,9%Ni/Olivine calciné à 400°C et 1100°C après vaporeformage du toluène à 560°C, rapport $H_2O/Toluène = 16$.

La même tendance que dans le cas du reformage à sec du méthane peut être observée, à savoir un pic vers 380°C faible pour les deux échantillons et un pic vers 640-660°C faible après calcination à 1100°C et beaucoup plus grand après calcination à 400°C. Cette différence est toujours associée aux types d'interactions métal-support.

IV.3.4.2.2.3 Influence de teneur en nickel

Les profils de TPO des catalyseurs Ni/Olivine contenant différentes teneurs en nickel ont été réalisés après vaporeformage du toluène à 560°C et sont présentés en Figure 20.

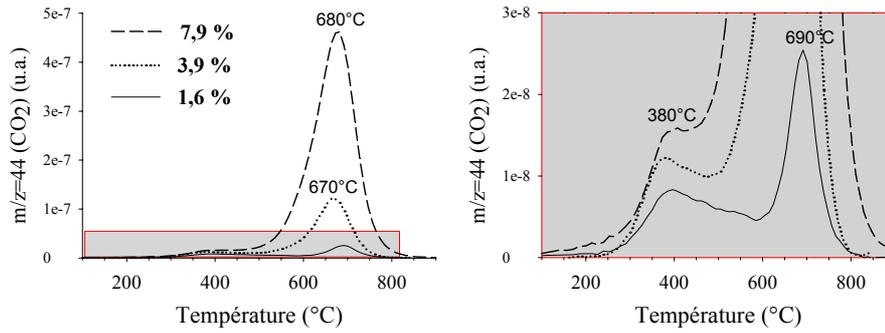


Figure 20. Profils de TPO de Ni/Olivine avec différentes teneurs en Ni après vaporeformage du toluène à 560°C, rapport H₂O/Toluène = 16.

Comme attendu, la quantité de carbone déposé (Figure 21) est proportionnelle à la quantité de nickel dans le catalyseur. Les deux types de carbone sont d'autant plus présents sur l'échantillon que la teneur en nickel y est importante.

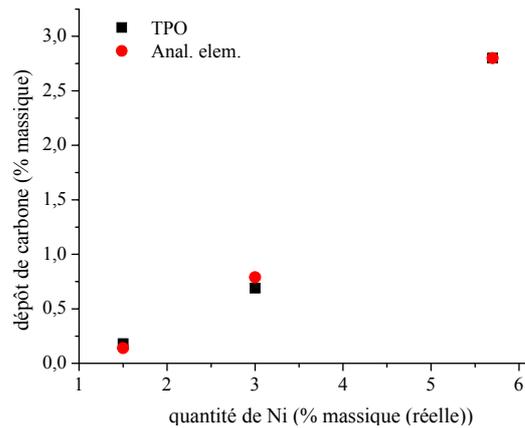


Figure 21. Quantité de carbone déposé sur Ni/Olivine à 560°C en fonction de la teneur réelle en Ni (rapport H₂O/Toluène = 16, 6h).

IV.3.4.2.2.4 Effet du rapport eau/toluène sur le dépôt de carbone (étude à 560°C)

Bien que la teneur en eau n'ait pas d'influence sur la conversion du toluène, elle a un effet important sur la quantité de carbone déposé sur le catalyseur comme le montre la Figure 22.

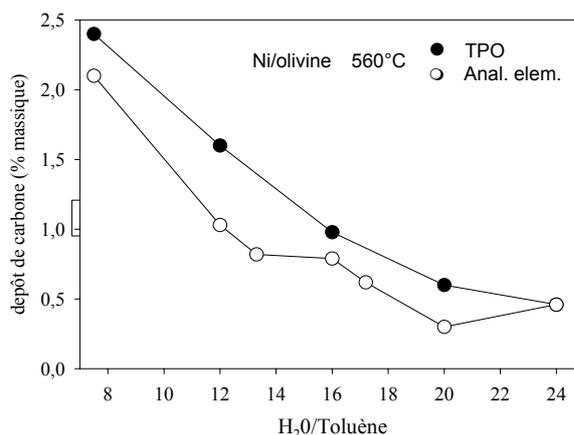


Figure 22. Effet du rapport eau/toluène sur la quantité de carbone déposé à 560°C.

La quantité de carbone formé sur le catalyseur Ni/Olivine diminue de 2,4% à 0,46% massique quand le rapport molaire eau/toluène varie de 7,5 à 24.

La Figure 23 présente les profils de TPO pour le catalyseur Ni/Olivine pour différents teneurs en eau dans le flux gazeux.

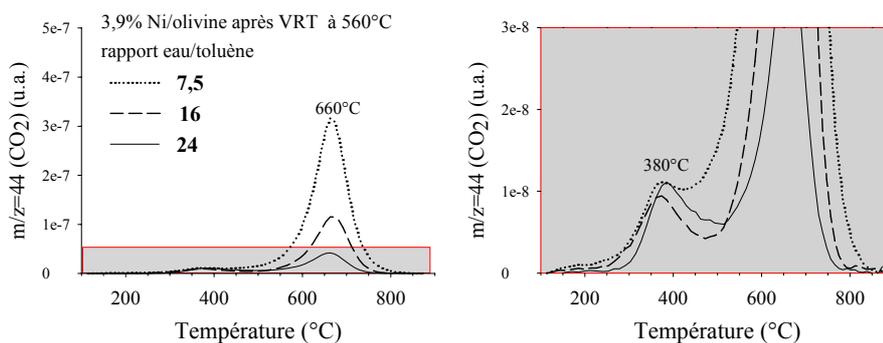


Figure 23. TPO de 3,9%Ni/Olivine calciné à 1100°C après vaporeformage du toluène à 560°C avec différents rapports eau/toluène.

Nous pouvons noter que le pic à 660°C augmente significativement quand le rapport eau/toluène diminue. Une plus grande teneur en eau réduit donc de façon importante la quantité de carbone filamenteux. Par contre, le pic à 380°C reste pratiquement inchangé pour toutes les valeurs du rapport eau/toluène indiquant que la quantité de carbures ne dépend pas de la teneur en eau.

IV.3.4.2.2.5 Effet de la température sur le dépôt de carbone

Cette étude a été réalisée avec un rapport eau/toluène de 16.

Comme le montre la Figure 24, la température de réaction du vaporeformage du toluène a une influence sur les deux types de carbone.

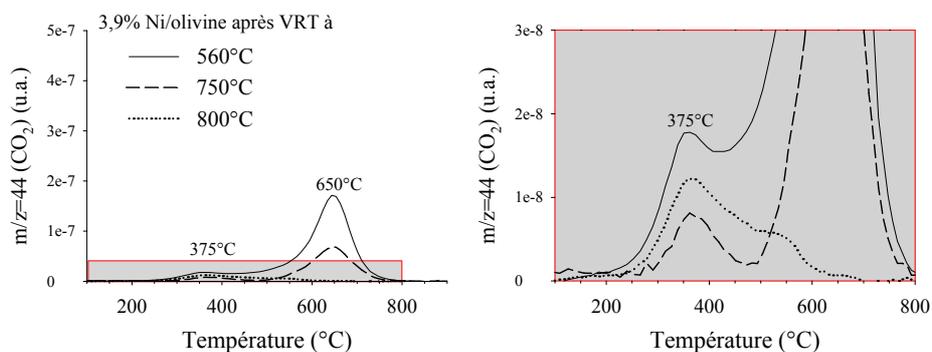


Figure 24. Profils de TPO de 3,9%Ni/Olivine calciné à 1100°C testé en vaporeformage du toluène à différentes températures.

Pour le catalyseur Ni/Olivine, après réaction à 800°C, seuls les carbures peuvent être détectés.

La quantité totale de carbone formé sur le catalyseur Ni/Olivine diminue de 1,7% à 0,17% massique de carbone sur l'échantillon (soit de 0,08 mg à 3 µg / (gcat*h*Cconv)) quand la température de réaction augmente de 560°C à 800°C.

A titre de comparaison, les profils de TPO de l'olivine après vaporeformage du toluène à 750 et 850°C sont présentés en Figure 25.

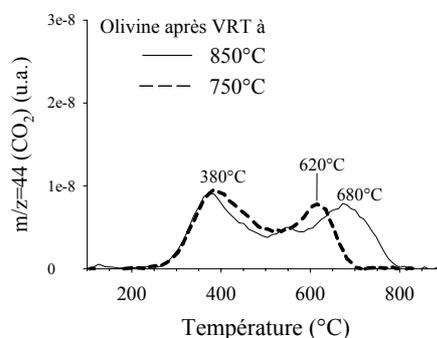


Figure 25. Profils TPO de l'olivine testée en vaporeformage du toluène à 750 et 850°C.

De très petites quantités de carbone sont observées dans les deux cas. Les mêmes types d'oxydation ont lieu sur l'olivine et sur Ni/Olivine. Le pic associé aux carbures de fer, dans le cas de l'olivine, indique le rôle catalytique du fer en vaporeformage.

Une meilleure comparaison des systèmes Ni/Olivine et olivine peut être faite par l'analyse de la quantité de carbone formé sur le catalyseur en fonction de la conversion en toluène (Figure 26).

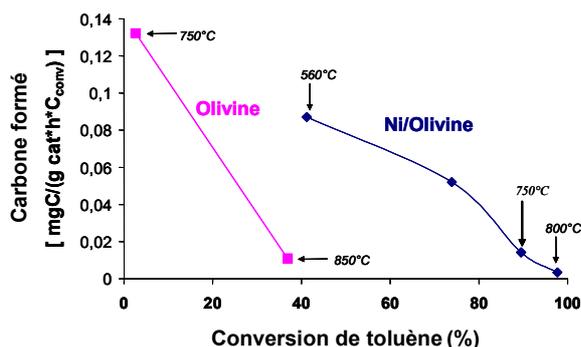


Figure 26. Teneur en carbone sur 3,9%Ni/Olivine et olivine en fonction de la conversion en toluène.

Les deux systèmes ont été comparés après des tests pour lesquels le rapport eau/toluène était de 16. Le catalyseur Ni/Olivine présente une très faible formation de carbone ($3 \mu\text{g} / (\text{gcat}\cdot\text{h}\cdot\text{Cconv})$) soit 0,17% massique de carbone sur l'échantillon) à 800°C pour une conversion du toluène de 98%. Une quantité comparable de carbone s'est formée sur l'olivine à 850°C pour une conversion du toluène de seulement 37%.

Le faible dépôt de carbone sur le catalyseur 3,9%Ni/Olivine peut être expliqué par le biais du mécanisme simplifié de reformage catalytique des goudrons³⁰. Ce mécanisme prévoit que les hydrocarbures sont tout d'abord adsorbés de façon dissociative sur un site métallique où a lieu la déshydrogénation catalysée par le métal. L'eau est aussi adsorbée de manière dissociative sur le support, hydroxylant la surface. A la température appropriée, les radicaux OH migrent sur les sites métalliques, conduisant à l'oxydation de fragments intermédiaires d'hydrocarbures et du carbone de surface en $\text{CO} + \text{H}_2$. L'olivine, support ayant des propriétés basiques (contient Mg), permet l'adsorption de l'eau et augmente la vitesse de gazéification du carbone de surface.

IV.3.4.3 Conclusion sur le dépôt de carbone

L'étude du dépôt carboné sur les catalyseurs par TPO montre que des très faibles quantités de carbone se forment sur la surface du catalyseur durant le vaporeformage du toluène à 800°C.

A plus basse température, la quantité de carbone est plus importante mais une augmentation du rapport eau/toluène permet de limiter le dépôt carboné.

Deux types de carbone peuvent être observés. Le premier s'oxyde à basse température (~380°C). Il peut être attribué à une phase carbure et le deuxième s'oxyde vers 650°C. Il correspond à du carbone filamenteux.

IV.3.5 Conclusion sur la caractérisation des catalyseurs après VRT

De grosses particules métalliques (50-200 nm) ont été observées sur le catalyseur Ni/Olivine. La résistance envers la formation de carbone ne peut donc pas être expliquée par la taille des particules métalliques et l'absence de frittage. Deux facteurs peuvent expliquer le faible dépôt de carbone :

- le Ni provient de la solution solide (NiO-MgO observée par MEB) et ainsi, le support réel du nickel serait très basique (MgO) favorisant l'adsorption d'agents d'oxydation (H₂O) comme reporté dans la littérature,

- la dilution du nickel par formation d'alliages avec le fer (observés par MET et spectroscopie Mössbauer) limite la formation de carbone comme cela a précédemment été démontré dans notre laboratoire³¹.

IV.4 Caractérisation du catalyseur après test en réacteur pilote

Le catalyseur Ni/Olivine et l'olivine seule ont été caractérisés par DRX, MEB+EDX, TPR et analyse granulométrique, après 30h de test en pilote FICFB de gazéification aux températures respectives de 838°C et 850°C. Afin de proposer une comparaison, les résultats de caractérisation sont présentés avec ceux des échantillons avant test. Il est à noter que le catalyseur après test est à l'état oxydé car il a été extrait du gazéifieur à haute température (600-800°C).

IV.4.1 Analyse granulométrique

La distribution de taille des particules est presque la même pour le catalyseur Ni/Olivine avant et après test avec des tailles de particule moyennes de 574 et 578 μm respectivement. Ceci confirme la résistance à l'attrition (qui peut être reliée à la dureté de l'olivine) des particules de catalyseur.

IV.4.2 DRX

La diffraction des rayons X permet de vérifier la stabilité de la structure et de suivre l'évolution des phases cristallines présentes dans le catalyseur durant le test en réacteur pilote. Les diffractogrammes de l'olivine et des échantillons Ni/Olivine avant et après test sont donnés en Figure 27.

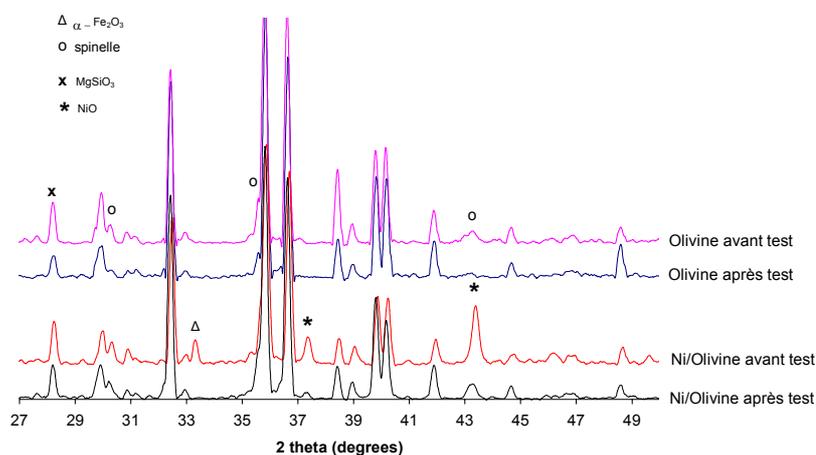


Figure 27 DRX de l'olivine et de Ni/Olivine avant et après test dans le gazéifieur FICFB ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$).

La diffraction de l'olivine brute fait apparaître des raies principales proches de celles de la phase forsterite Mg_2SiO_4 ³². Les phases cristallines secondaires observées sont la phase enstatite MgSiO_3 ³³ visualisée par sa raie principale à $2\theta = 28,2^\circ$ et la phase spinelle de l'oxyde de fer³⁴. La présence de ces phases secondaires est due à la modification (oxydation) de la phase $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ à haute température lors de la calcination initiale de l'olivine. Après le test de gazéification, la phase cristalline de l'olivine est préservée mais l'intensité des raies principales des phases secondaires (MgSiO_3 et phase spinelle) diminue.

Une même tendance peut être observée pour le catalyseur Ni/Olivine. Les raies principales observées avec l'olivine brute, proches de celles de la phase forsterite Mg_2SiO_4

sont toujours observables indiquant que la structure du support est inchangée. Une petite diminution de la raie associée à MgSiO_3 ainsi que la disparition de celle de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ peuvent être remarquées après test. Les deux raies caractéristiques de la phase cubique NiO^{35} , observables pour le catalyseur avant test, indiquent la présence d'agrégats de grosse taille. Leur nombre est significativement diminué après test. Ceci indique une perte de particules contenant du nickel par attrition dans le lit fluidisé ou par insertion du nickel dans la structure de l'olivine.

IV.4.3 MEB et microanalyse X

Les micrographies de la Figure 28 montrent les changements de morphologie à la surface de l'olivine et de Ni/Olivine après test de gazéification dans le procédé FICFB.

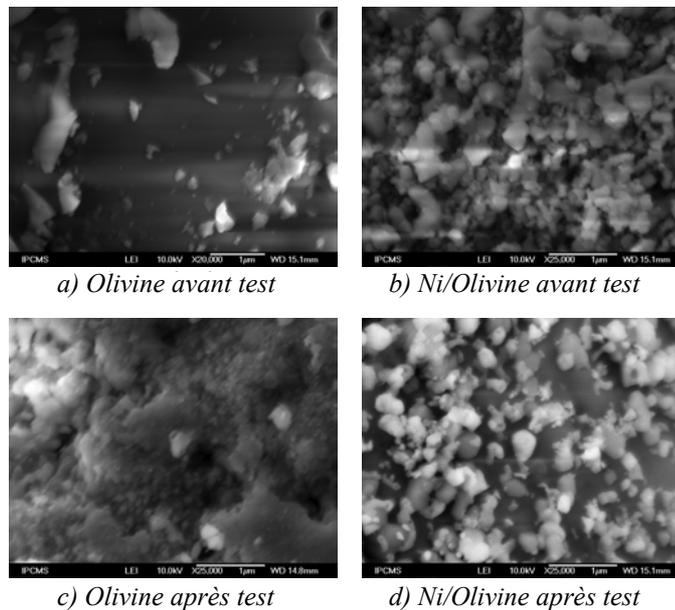


Figure 28. MEB de l'olivine et de Ni/Olivine avant et après test dans le gazéifieur.

La surface de l'olivine brute est présentée en Figure 28a). Un lissage de la surface du grain peut être observé (probablement dû à la calcination antérieure à 1600°C) avec la présence de quelques particules d'oxyde de fer et d'olivine à la surface. Celle de l'olivine après test (présentée en Figure 28c) est différente. L'olivine semble couverte d'une sorte de dépôt. Ces changements de morphologie de la surface peuvent être reliés aux changements de composition de surface mesurés par microanalyse X et présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5. Composition de surface de l'olivine et de Ni/Olivine avant et après test dans le gazéifieur (détermination par microanalyse X couplée au MEB).

	% Atomique								
	Mg	Si	O	Fe	Ni	Ca	P	K	Na
<i>Olivine avant test</i>	26,2	13,5	54,5	4,9	0,7	0,1	0,0	0,0	0,0
<i>Olivine après test</i>	17,3	7,9	58,8	6,9	0,0	7,4	1,0	0,4	0,2
<i>Ni/Olivine avant test</i>	9,4	1,9	50,8	3,6	34,1	0,1	0,0	0,1	0,0
<i>Ni/Olivine après test</i>	15,6	5,8	53,6	8,8	10,3	5,2	0,5	0,2	0,0

Les éléments principaux détectables à la surface de l'olivine brute sont Mg (26%), Si (13,5%), O (54,5%) et Fe (4,9%). L'olivine après test présente des pourcentages plus faibles de Mg (17,3%) et Si (7,9%) et une contribution plus importante de Fe (6,9%). La diminution des contributions de Mg et Si peut être expliquée par l'apparition de 7% de calcium supplémentaire et les faibles contributions de P (1%), K (0,4%) et Na (0,2%), éléments présents dans la biomasse.

Sur Ni/Olivine (Figure 28b), nous pouvons observer un dépôt de grains de NiO couvrant, de manière homogène, presque toute la surface de l'olivine. Le dépôt de NiO peut aussi être observé sur l'échantillon de Ni/Olivine après test mais, dans ce cas, seule une partie de la surface est recouverte.

La microanalyse X de Ni/Olivine avant test permet de détecter des concentrations de surface plus faibles pour Mg, Si et Fe dues au fait que la surface de l'olivine est couverte d'un dépôt de NiO (34% de Ni) observable en Figure 28b). La comparaison avec Ni/Olivine après test montre que la teneur en nickel est environ 3 fois plus faible (10%) que sur l'échantillon avant test. Ces résultats pourraient expliquer la perte partielle de nickel faiblement déposé à la surface de l'olivine. Ils sont en accord avec les résultats de DRX. De très faibles concentrations de phosphore et de métaux alcalins (K et Na) sont observées à la surface de Ni/Olivine après test. Il est à noter l'absence de soufre et de chlore.

Pour les échantillons d'olivine et de Ni/Olivine après test de gazéification de la biomasse, nous pouvons observer l'apparition de calcium à la surface en concentration comparable à celle du fer (7 et 5 % respectivement). Sans autre investigation complémentaire, il est difficile d'évaluer l'influence réelle de cet élément. Toutefois, l'oxyde de calcium a déjà prouvé qu'il était un catalyseur actif en gazéification de la biomasse. Il a été reporté dans la

littérature qu'il était un additif ayant un effet bénéfique sur la gazéification du charbon et la résistance à la formation de coke³⁶.

IV.4.4 TPR

Différents échantillons de catalyseur ont été testés dans des conditions réductrices afin de vérifier la présence de fortes interactions Ni-olivine. Les profils de TPR de Ni/Olivine avant et après test sont présentés en Figure 29 en parallèle de ceux de l'olivine testée dans les mêmes conditions.

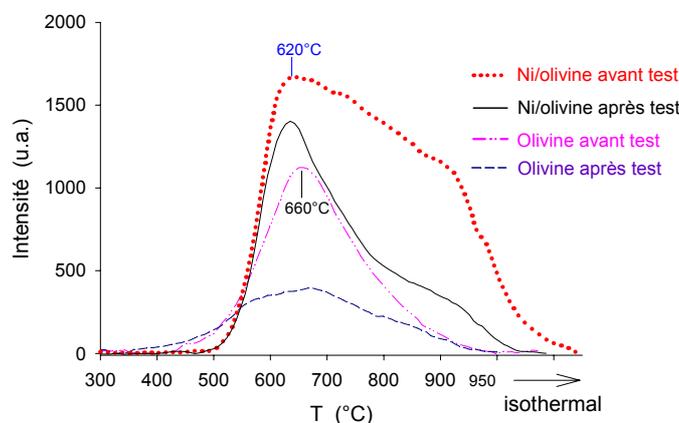


Figure 29. Profils TPR de l'olivine et de 3,9%Ni/Olivine avant et après test en réacteur de gazéification FICFB.

Le profil de réduction de l'olivine brute présente une seule zone de réduction avec un maximum autour de 660°C. Ce pic de consommation d'hydrogène est attribué à la réduction de l'oxyde de fer libre associé à la structure de l'olivine et formé par oxydation de Fe^{2+} présent dans la structure de l'olivine durant la calcination initiale. La quantité d'oxyde de fer réductible dans l'échantillon d'olivine diminue au cours du test de gazéification. La diminution de la quantité de fer n'est pas en accord avec les résultats d'analyse de surface obtenus par microanalyse X. Toutefois, la différence peut être due au fait que la TPR quantifie la réduction des échantillons en incluant la surface des pores et que la contribution totale de l'oxyde de fer réductible peut être différente de sa contribution sur la couche externe de la surface (~ 1 micron) analysée par microanalyse X.

Pour le catalyseur Ni/Olivine avant test, la large zone de réduction inclut la réduction de l'oxyde de fer libre (maximum à 620°C), et la réduction du nickel à différents degrés d'interaction avec le support (réduction entre 700 et 910°C). Comme cela a été montré

précédemment, après calcination à 1100°C, les formes d'oxyde de nickel greffées au support et les interactions fortes nickel–olivine sont confirmées par une température de réduction élevée (910°C). Dans ce cas, la réduction de l'oxyde de nickel lié est compatible avec la température de gasification.

La TPR de Ni/Olivine après test présente une petite diminution de l'intensité du pic de réduction de l'oxyde de fer et une diminution importante de l'épaule haute température (700-900°C) attribué à la réduction des différentes espèces de nickel. La diminution de ce pic confirme les résultats observés par DRX et analyse X de surface et peut être associée à la perte de nickel par attrition.

Il semble que la seule cause de désactivation du catalyseur soit la perte de phase active par attrition du nickel faiblement lié à la surface de l'olivine. Ceci pourrait expliquer la baisse initiale d'activité. La stabilité qui suit cette phase de désactivation indique que le nickel greffé résiste à l'attrition en lit fluidisé.

IV.4.5 Conclusion sur la caractérisation après test en réacteur pilote

Les caractérisations du catalyseur Ni/Olivine après test de gazéification de la biomasse en lit fluidisé ont prouvé que le catalyseur satisfait à tous les critères de résistance à la désactivation. Les fortes interactions métal-support (Ni greffé à la surface de l'olivine sous forme de NiO-MgO) préviennent l'attrition, le frittage et la volatilisation du nickel. Le catalyseur Ni/Olivine a montré une grande stabilité et une grande résistance dans des conditions répétées d'atmosphère oxydante et réductrice lors de la circulation alternée entre la zone de gazéification (850°C) et celle de combustion (900°C) à haute température. Cette circulation permet une constante régénération du catalyseur évitant toute désactivation comme celle due à un encrassement par le carbone. Aucune désactivation par des poisons tel que le soufre, le chlore ou les métaux alcalins n'a été observée durant les 30h de test catalytique.

IV.5 Conclusion du chapitre

La caractérisation des systèmes Ni/Olivine après les tests de réactivité que nous avons menés nous a permis d'établir que l'évolution des catalyseurs dépendait à la fois des conditions de réactions et de paramètres de préparation comme la température de calcination et la teneur en nickel du système étudié.

Nous avons constaté que les mélanges gazeux utilisés pour les réactions de reformage du méthane et du toluène en gaz de synthèse présentaient tous un caractère réducteur, dans les conditions choisies (800°C).

Dans les conditions de RMC et VRT, la structure olivine est conservée et la réduction du nickel, issu de NiO-MgO, est totale. Une partie du fer est également réduite. Nous observons alors la formation d'alliages Ni-Fe, comme après TPR. La présence d'un alliage Ni-Fe est bénéfique à la stabilité de la réaction car elle permet de limiter fortement la formation de carbone, par rapport à une phase de nickel métallique pure.

La formation de carbone est négligeable dans les conditions de travail (800°C) du catalyseur. Elle est plus importante à basse température (560°C) (favorisé thermodynamiquement) mais elle reste quand même très limitée. Cette résistance à la formation de carbone peut être expliquée à la fois par la présence de la solution solide NiO-MgO à la surface de support olivine et par la formation d'alliages Ni-Fe.

Quelles que soient les conditions, le système 3,9%Ni/Olivine (calciné à 1100°C) présente une forme adaptée à la catalyse des réactions de reformage du méthane et des goudrons en gaz de synthèse, conduisant à une grande stabilité des particules métalliques et à l'absence de formation de carbone. Ce système s'est révélé stable et non cokant pour la conversion des hydrocarbures issus de la gazéification de la biomasse.

Les caractérisations du catalyseur Ni/Olivine après test de gazéification de la biomasse en lit fluidisé ont prouvé que le catalyseur satisfait à tous les critères de résistance à la désactivation ce qui permet d'envisager une utilisation du catalyseur Ni/Olivine à l'échelle industrielle.

Références bibliographiques

- ¹ J.R. Rostrup-Nielsen, J. Sehested, J.K. Norskov, *Adv. Catal.* **47** (2002) 65.
- ² J.B. Butt, E.E. Petersen, *Activation, Deactivation, and Poisoning of Catalysts*, Academic Press, San Diego, (1988).
- ³ J.R. Rostrup-Nielsen, D.L. Trimm, *J. Catal.* **48** (1977) 155.
- ⁴ D.L. Trimm, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **16** (1977) 155.
- ⁵ D.L. Trimm, *Appl. Catal.* **5** (1983) 263.
- ⁶ C.H. Bartholomew, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **24** (1982) 67.
- ⁷ L.F. Albright, R.T.K. Baker (Eds.), *Coke Formation on Metal Surfaces*, ACS Symposium Series 202, American Chemical Society, Washington, DC, (1982).
- ⁸ C.H. Bartholomew, *Appl. Catal. A*, **212** (2001) 17.
- ⁹ C.H. Bartholomew, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* **24** (1982) 67.
- ¹⁰ P.G. Menon, *J. Mol. Catal.* **59** (1990) 207.
- ¹¹ J.D. Deken, P.G. Menon, G.F. Froment, G. Haemers, *J. Catal.* **70** (1981) 225.
- ¹² R.T.K. Baker, P.S. Harris, R. Thomas, R. Waite, *J. Catal.* **30** (1976) 86.
- ¹³ J.R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.* **27** (1972) 343.
- ¹⁴ S. Helveg, C. López-Cartes, J. Sehested, P.L. Hansen, B.S. Clausen, J.R. Rostrup-Nielsen, F. Abild-Pedersen, J.K. Nørskov, *Nature* **427** (2004) 462.
- ¹⁵ R.E. Reitmeier, K. Atwood, H.A. Bennet, H.M. Baugh, *Ind. Eng. Chem.* **40** (1948) 620.
- ¹⁶ J.T. Richardson, S.A. Pripatyadar, *Appl. Catal.* **61** (1990) 293.
- ¹⁷ Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Catal. Today* **21** (1993) 589.
- ¹⁸ J.R. Rostrup-Nielsen, J.H.B. Hansen, *J. Catal.* **144** (1993) 38.
- ¹⁹ N.M. Rodriguez, *J. Mater. Res.* **8** (1993) 3233.

- ²⁰ V.A. Tsipouriari, A.M. Efstathiou, Z.L. Zhang, X.E. Verykios, *Catal. Today* **21** (1992) 417.
- ²¹ K. Tomishige, O. Yamazaki, Y.G. Chen, K. Yokoyama, X. Li, K. Fujimoto, *Catal. Today* **45** (1998) 35.
- ²² Y.G. Chen, K. Tomishige, K. Yokoyama, K. Fujimoto, *J. Catal.* **184** (1999) 479.
- ²³ S.B. Tang, F.L. Qiu, S.J. Lu, *Catal. Today* **24** (1995) 253.
- ²⁴ S. Wang, G.Q.M. Lu, *Appl. Catal. B* **16** (1998) 269.
- ²⁵ H.M. Swaan, V.C.H. Kroll, G.A. Martin, C. Mirodatos, *Catal. Today* **21** (1994) 571.
- ²⁶ C.H. Bartholomew, *Catal Rev. Sci. Eng.* **24** (1982) 67.
- ²⁷ M. Pérez-Cabero, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *J. Catal.* **215** (2003) 305.
- ²⁸ L. Ci et al. *J. Cryst. Growth* **233** (2001) 823.
- ²⁹ C. Pham-Huu, N. Keller, V.V. Roddatis, G. Mestl, R. Schlogl, M. J. Ledoux, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 514.
- ³⁰ L. Garcia, R. French, S. Czernik, E. Chornet, *Appl. Catal. A* **201** (2000) 225.
- ³¹ H. Provendier, « Etude de la solution solide $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}_3$ comme précurseur de catalyseur pour la transformation du méthane en gaz de synthèse » Thèse de l'U.L.P. de Strasbourg (France), (1999).
- ³² *Powder diffraction file* – International Center for Diffraction Data : Mg_2SiO_4 (34-0189).
- ³³ *Powder diffraction file* – International Center for Diffraction Data: MgSiO_3 (19-0606).
- ³⁴ *Powder diffraction file* – International Center for Diffraction Data : Fe_3O_4 (19-269), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (39-1346), MgFe_2O_4 (17-464).
- ³⁵ *Powder diffraction file* – International Center for Diffraction Data: NiO (47-1049).
- ³⁶ Z. L. Zhang, X. E. Verykios, *Catal. Today* **21** (1994) 589.

Chapitre V : Conclusion générale et perspectives

V.1 Conclusion générale

L'objectif de notre travail de thèse a été de développer et d'optimiser la préparation d'un catalyseur de gazéification de la biomasse, fonctionnant en lit fluidisé, efficace pour le reformage des goudrons et du méthane et produisant une quantité élevée d'hydrogène. La réaction témoin choisi pour l'optimisation du catalyseur était le reformage du méthane par le CO₂. L'efficacité du système optimisé a ensuite été testée en vaporeformage du méthane et du toluène. Le toluène a été sélectionné comme modèle des goudrons. Les critères principaux retenus pour le choix du système catalytique ont été les performances du catalyseur en reformage mais aussi sa stabilité dans le temps, sa formation de carbone limitée, mais aussi sa résistance à l'attrition et son coût de production.

Ce travail dans le choix du catalyseur nous a conduit à conjuguer les avantages de l'olivine naturelle, déjà utilisée comme catalyseur de gazéification, avec ceux des catalyseurs au nickel. Nous avons choisi l'olivine comme support et nous y avons incorporé du nickel.

Les propriétés du support olivine (évolution en fonction de la température de calcination et réductibilité) ont tout d'abord été étudiées pour mieux comprendre et dissocier les propriétés liées à l'olivine seule de celles liées à l'ajout de nickel.

L'olivine étudiée avec la formule nominale (Mg_{0,9}Fe_{0,1})₂SiO₄ contient environ 7% massique de fer dans sa structure. Cette composition est la plus représentative des olivines rencontrées dans la nature. Une calcination sous air de l'olivine conduit à l'oxydation et au rejet d'une partie du fer Fe²⁺ de sa structure avec la formation d'oxydes de fer (α Fe₂O₃ et phase spinelle MgFe₂O₄). D'autres phases minoritaires : SiO₂ amorphe (400-1100°C) et MgSiO₃ (1100°C-1400°C) sont aussi été mises en évidence. La quantité d'oxydes de fer formés par oxydation de l'olivine dépend de la température de calcination. Le maximum de fer libre (6,2% massique) est obtenu par une calcination à 1100°C.

La combinaison des résultats obtenus en TPR et en spectroscopie Mössbauer a montré qu'une partie seulement des oxydes de fer libres peut être réduite en fer métallique alors que le fer restant dans la structure olivine n'est pas réductible. La température à laquelle la

réduction des oxydes de fer est maximale se situe entre 650 et 710°C. L'oxyde de fer libre sera donc partiellement réduit dans les conditions de réaction (800-850°C). La quantité maximale de fer réduit varie de 1,4% massique pour l'olivine brute à 3% massique pour l'olivine calcinée à 1400°C.

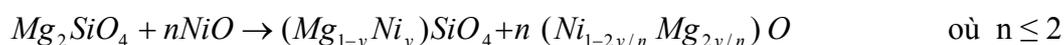
La présence d'oxydes de fer réductibles dans l'olivine naturelle permet d'expliquer son activité en gazéification de la biomasse. Toutefois, comme nous l'avons démontré dans la suite de notre travail, l'ajout du nickel permet d'augmenter significativement cette activité.

Dans notre travail, nous avons tenu compte de la nécessité de développer la préparation du catalyseur jusqu'à l'échelle industrielle. C'est pourquoi, nous avons choisi la méthode de préparation par imprégnation de l'olivine par une solution aqueuse de sel de nickel qui est la moins onéreuse et à priori la plus facile à développer à l'échelle industrielle.

Parmi les précurseurs de Ni étudiés (nitrate, acétate, chlorure et acétylacétonate), la meilleure efficacité d'imprégnation a été observée pour le nitrate de nickel. En utilisant ce sel, nous avons montré que l'efficacité de l'imprégnation est excellente jusqu'à 4 % massique et qu'elle diminue au delà ce qui peut être lié à la faible surface spécifique (<1m²/g) et l'absence de porosité du support olivine.

Une étude, menée par DRX et MEB sur l'influence de la température de calcination (400-1400°C) sur le système Ni/olivine a permis de mettre en évidence la présence d'interactions de types différents entre NiO et l'olivine.

Au cours de la calcination, la réaction entre NiO et le support (Mg,Fe)₂SiO₄ conduit à la formation d'une solution solide NiO-MgO selon la réaction :



A 400°C, cette réaction est trop lente et la calcination conduit à la formation de NiO sur la surface de l'olivine et ceci sans interactions particulières. La calcination à 1100°C permet un échange entre le nickel de l'oxyde NiO et Mg de la structure de l'olivine avec la formation à la surface du support d'une solution solide NiO-MgO. Après réduction, la solution solide NiO-MgO conduit à un catalyseur actif et résistant à la formation de carbone. Si la calcination est faite à plus haute température (1100-1400°C), le nickel diffuse dans le cœur des grains et

est intégré dans la structure de l'olivine. Ces phénomènes sont indépendants du phénomène d'oxydation du fer de la structure olivine décrit précédemment.

L'étude de la réduction des catalyseurs Ni/olivine par TPR nous a permis de mettre en évidence ces trois types d'interactions entre le Ni et le support olivine, engendrant des températures de réduction du nickel variables, en fonction de la température de calcination.

- NiO libre (calc. 400°C) – réductible à basse température (400°C)
- Ni en solution solide avec MgO, appelé Ni greffé, (calc. 1100°C) - réductible à haute température (910°C)
- Ni intégré dans la structure de l'olivine $(\text{Mg,Fe,Ni})_2\text{SiO}_4$, (calc. 1400°C) - irréductible

En plus de la réduction du nickel, l'oxyde de fer présent dans le support olivine est lui aussi partiellement réduit. Comme pour l'olivine seule, la quantité de fer réductible lors de la TPR augmente avec la température de calcination. Ce fer réduit pourra se combiner sur la surface avec le nickel réduit pour donner un alliage Ni-Fe. C'est ainsi que la réduction à 950°C du catalyseur 3,9%Ni/Olivine calciné à 1100°C conduit à la formation d'un alliage Ni-Fe caractérisé en spectroscopie Mössbauer.

Pour le catalyseur contenant 3,9% de nickel et calciné à 1100°C, les profils de réduction en fonction de la température de calcination sont similaires quel que soit le précurseur utilisé. L'augmentation de la teneur en nickel jusqu'à 5,7% massique dans le catalyseur, nous permet d'augmenter la quantité de métal réductible tout en gardant les mêmes types d'interactions métal-support, aux différentes températures de calcination.

Les travaux sur la méthode de préparation des catalyseurs Ni/Olivine ont alors conduit à développer une méthode où le nickel est lié à la surface de l'olivine sous la forme d'une solution solide avec MgO. Cette forme de nickel se réduit aux environs de 900°C, qui est une température compatible avec la température de gazéification. De plus l'interaction nickel-surface du support procure au catalyseur la résistance mécanique nécessaire au travail en lit fluidisé.

L'olivine choisie a la composition $(\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})_2\text{SiO}_4$ qui est la plus représentative de ce minéral naturel parmi les plus abondants de la croûte terrestre. Ainsi des interactions NiO –

olivine semblable à celles que nous avons mis en évidence sont prévisibles quelque soit l'origine de l'olivine. Nous l'avons vérifié mais pas développé dans ce manuscrit avec une olivine d'origine norvégienne. Ce point concernant l'universalité de la qualité de l'olivine est particulièrement important pour le développement de la technologie du lit fluidisé à double lit dans le monde.

L'activité des catalyseurs Ni/olivine a d'abord été étudiée en reformage du méthane au CO₂ afin de choisir le système optimisé.

Nous avons montré l'importance du choix d'une température appropriée de calcination. Les catalyseurs calcinés à 400 et 1100°C ont une conversion du méthane similaire mais ils diffèrent pour la sélectivité en CO à cause de la formation d'un dépôt de carbone. Le catalyseur calciné à 1100°C forme environ dix fois moins de carbone que celui calciné à 400°C. Cette différence s'explique par les interactions fortes métal-support entre le nickel et la solution solide NiO-MgO dans le cas de la calcination à 1100°C. Si le catalyseur est calciné à 1400°C, le nickel s'intègre dans la structure olivine et plus aucune activité n'est observée. Compte tenu de ces observations, la température de 1100°C a été sélectionnée comme température optimale de calcination.

Pour cette température de calcination, nous avons étudié l'effet du précurseur et de la teneur en Ni. Les catalyseurs préparés à partir de différents précurseurs montrent pratiquement la même activité et stabilité pendant le test de vieillissement à 800°C. Finalement, en prenant en compte l'activité en reformage mais aussi le coût du précurseur notre choix s'est porté sur le nitrate de nickel.

L'activité et la stabilité des catalyseurs augmentent avec la quantité de métal. Le catalyseur à 3,9%Ni (5%NiO) apparaît comme le meilleur compromis entre une bonne activité (rendement (CO+H₂) élevé (>90%), stabilité dans le temps (200h)) et un coût de préparation limité. Il a donc été choisi comme le catalyseur optimisé (efficacité / coût) pour son utilisation finale en gazéification en réacteur pilote à lit fluidisé.

En résumé, nous pouvons affirmer que le catalyseur Ni/olivine optimisé contient ~4% massique de nickel. Il est obtenu à partir de nitrate et calciné à 1100°C.

Les fortes interactions métal-support de notre système catalytique lui confèrent une durée de vie remarquable : aucune désactivation n'a été relevée pendant au moins 100 heures sous flux réactionnel ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$).

Ce système optimisé a ensuite été testé en vaporeformage des goudrons en utilisant le toluène comme composé modèle. Les résultats concernant les paramètres de la préparation : effet du sel de départ, température de calcination et teneur en nickel, sur l'activité sont en accord avec ceux obtenus en reformage du méthane. La comparaison avec d'autres catalyseurs a clairement montré l'intérêt du catalyseur Ni/olivine : activité élevée et faible dépôt de carbone. Le catalyseur présente, à 560°C , la même conversion du toluène que l'olivine à 850°C . De plus, le catalyseur Ni/olivine montre une production sélective vers H_2 , CO , CO_2 alors que l'olivine présente, en plus, une production importante de benzène et de composés polyaromatiques. Pour une température de réaction supérieure à 650°C , le catalyseur Ni/olivine permet d'obtenir une conversion totale du toluène et une formation négligeable de carbone.

Le modèle cinétique propose, comme généralement admis, un ordre zéro pour l'eau et un ordre un pour le toluène, et donne une énergie d'activation de 196 kJ/mol comparable à des données de la littérature.

Finalement, le catalyseur a été préparé à grande échelle (100 kg) et son efficacité a été confirmée dans un réacteur pilote de $100 \text{ kW}_{\text{th}}$ à lit fluidisé. Ce test a prouvé que le catalyseur Ni/olivine (utilisé sans réduction préliminaire) satisfait à tous les critères pour une utilisation dans un procédé de gazéification de la biomasse en lit fluidisé. Par rapport aux résultats obtenus avec l'olivine seule, il est très efficace pour l'élimination des goudrons (réduction de la teneur en goudrons de 2 à $0,5 \text{ g/Nm}^3$ de gaz sec) et pour le reformage du méthane (diminution de 10 à 7 %). Il augmente la teneur en hydrogène du gaz produit de 37 à 44 % et diminue la teneur en ammoniac. Le catalyseur a montré également une très bonne stabilité puisque aucune perte d'activité en craquage des goudrons ni aucune désactivation n'est observée pendant 30 h.

La caractérisation des systèmes Ni/Olivine après les tests de réactivité nous a permis d'établir que l'évolution des catalyseurs dépendait à la fois des conditions de réactions et des paramètres de préparation comme la température de calcination et la teneur en nickel du système étudié.

Dans les conditions de RMC et VRT, la structure olivine est conservée et la réduction du nickel, issu de NiO-MgO, est totale. Une partie du fer est également réduite. Nous observons alors la formation d'alliages Ni-Fe, comme après TPR. La présence d'un alliage Ni-Fe est bénéfique à la stabilité du système catalytique, car elle permet de limiter fortement la formation de carbone, par rapport à une phase de nickel métallique pure.

La formation de carbone est négligeable dans les conditions de travail (800°C). Cette résistance à la formation de carbone peut être expliquée à la fois par la présence de la solution solide NiO-MgO à la surface de support olivine et par la formation d'alliages Ni-Fe. La formation de carbone est plus importante à basse température (560°C) (favorisée thermodynamiquement) mais reste quand même très limitée.

En réacteur de gazéification, le catalyseur Ni/Olivine a prouvé une grande stabilité et une bonne résistance dans des conditions répétées d'atmosphère oxydante et réductrice lors de la circulation alternée entre la zone de gazéification (850°C) et celle de combustion (900°C) à haute température. Cette circulation permet une constante régénération du catalyseur évitant toute désactivation comme celle due à un encrassement par le carbone. Aucune désactivation par des poisons tel que le soufre, le chlore ou les métaux alcalins n'a été observée durant les 30h de test catalytique.

En conclusion finale on peut affirmer que notre travail a permis de satisfaire aux objectifs initiaux :

- Le système catalytique Ni/olivine présente tous les avantages pour *l'utilisation en gazéification de la biomasse en lit fluidisé*, en particulier en raison de sa résistance à l'attrition et à la présence de NiO fortement lié au support.
- Les tests en reformage du méthane et du toluène en lit fixe ainsi que la gazéification de la biomasse en réacteur pilote ont prouvé non seulement une *grande activité en reformage des hydrocarbures et une sélectivité élevée en gaz de synthèse* mais aussi une *grande stabilité*.
- La *limitation du dépôt de carbone* lui confère une *longue durée de vie*.

L'utilisation du catalyseur Ni/olivine comme catalyseur primaire peu coûteux dans un lit fluidisé est donc une bonne solution pour améliorer l'efficacité du procédé de gazéification de la biomasse, simplifier la purification du gaz produit et diminuer ainsi le coût des opérations.

Cette étude permet d'envisager une utilisation du catalyseur Ni/Olivine à l'échelle industrielle.

V.2 Perspectives

Pour une meilleure compréhension des performances du système catalytique Ni/Olivine des suites seront données à cette étude :

Reformage des goudrons

- Comme l'indène est le principal constituant des goudrons car le plus difficile à craquer dans nos conditions de gazéification, il sera intéressant d'étudier le comportement de cette molécule en tant que molécule modèle. Dans le même ordre d'idée, l'étude pourra être effectuée avec du naphthalène, du méthyl-naphthalène ou de l'anthracène.
- Il est nécessaire et indispensable d'étudier le reformage des goudrons avec une composition de mélange réactionnel de gaz proche de celle formée lors de la gazéification comme nous avons fait pour le méthane.
- Des études de mécanisme de décomposition des goudrons sur olivine et Ni/Olivine sont souhaitables pour développer un modèle de réaction des goudrons avec H₂O et /ou CO₂ sur la surface catalytique.
- Une étude cinétique comparative olivine – Ni/Olivine mais aussi olivine synthétique sans fer – Ni/Olivine synthétique sans fer est envisageable pour mieux comprendre le rôle du fer dans notre système.

Travail sous pression

L'utilisation de la pile à combustible à sels fondus (MCFC) permet de travailler même en présence de CO et de CO₂ mais nécessite une alimentation en gaz sous pression. Pour d'autres applications, le gaz de synthèse comprimé est aussi préférable. De ce fait, l'étude des performances du catalyseur sous pression (~1 MPa) doit être envisagée. Une attention particulière sera portée à l'étude de la formation du carbone dont la formation est thermodynamiquement favorisée sous pression.

Alternatives à l'olivine et Ni/Olivine

Nous avons réussi à intégrer du nickel dans la structure de l'olivine, il serait intéressant de vérifier si d'autres métaux tels que le cobalt ou le cuivre sont susceptibles de s'intégrer, également.

L'olivine est de structure orthosilicate, il serait intéressant de regarder les performances d'autres orthosilicates tels que $\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ et $\text{Mg}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$ (andradite et khoharite) ou plus généralement des structures de type granet $\text{R}_3^{\text{II}}\text{R}_2^{\text{III}}(\text{SiO}_4)_3$. Les deux orthosilicates cités présentent l'avantage pour le second de garder les deux éléments Mg et Fe et pour le premier d'avoir une structure contenant du calcium dont nous avons vu qu'il s'accumulait sur la surface de l'olivine mais dont nous n'avons pas étudié l'effet sur cette olivine. Il faudrait maintenant pouvoir intégrer du nickel dans ces deux structures.

Utilisation différente du réacteur à double lit

Le réacteur double lit est utilisé en ayant une partie gazéification et une partie combustion, les gaz formés dans chacune des parties n'étant jamais en contact l'une avec l'autre. Seul le catalyseur circule dans ces deux zones. Une production d'hydrogène pur pourrait être obtenue en modifiant le fonctionnement de ce réacteur pour le reformage du méthane. Le méthane serait déshydrogéné dans la première zone sur le catalyseur Ni/Olivine avec production d'hydrogène seul, le catalyseur chargé de carbone passerait alors dans la zone de combustion où il serait brûlé avec formation du CO_2 . L'avantage serait une séparation de l'hydrogène et du CO_2 , ce dernier pouvant alors être plus facilement piégé et éliminé.

Annexes

1	Introduction.....	198
2	Produits utilisés.....	198
2.1	<i>Solvants.....</i>	<i>198</i>
2.2	<i>Produits solides.....</i>	<i>198</i>
3	Techniques de caractérisation.....	198
3.1	<i>Diffraction des Rayons X (DRX).....</i>	<i>198</i>
3.1.1	<i>Programme d'analyse utilisé.....</i>	<i>199</i>
3.1.2	<i>Détermination de la taille des particules.....</i>	<i>199</i>
3.1.3	<i>Calcul des paramètres de maille.....</i>	<i>200</i>
3.2	<i>Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....</i>	<i>200</i>
3.3	<i>Microscopie Electronique à Transmission (MET).....</i>	<i>201</i>
3.4	<i>Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....</i>	<i>201</i>
3.4.1	<i>EDX couplé au MEB.....</i>	<i>201</i>
3.4.2	<i>EDX couplé au MET.....</i>	<i>201</i>
3.5	<i>Mesure de la surface spécifique (BET).....</i>	<i>202</i>
3.6	<i>Spectroscopie Mössbauer.....</i>	<i>202</i>
3.6.1	<i>Principe.....</i>	<i>203</i>
3.6.2	<i>Appareillage.....</i>	<i>204</i>
3.7	<i>Réduction en Température Programmée (TPR).....</i>	<i>205</i>
3.8	<i>Oxydation en Température Programmée (TPO).....</i>	<i>205</i>
4	Techniques expérimentales pour le reformage du méthane et du toluène ...	206
4.1	<i>Reformage du méthane.....</i>	<i>206</i>
4.1.1	<i>Schéma du banc catalytique.....</i>	<i>206</i>
4.1.2	<i>Introduction et régulation des réactifs.....</i>	<i>207</i>
4.1.3	<i>Le réacteur catalytique.....</i>	<i>208</i>
4.1.4	<i>Détection et quantification des produits formés.....</i>	<i>208</i>
4.2	<i>Vaporeformage du toluène.....</i>	<i>211</i>
4.2.1	<i>Schéma du banc catalytique.....</i>	<i>211</i>
4.2.2	<i>Introduction et régulation des réactifs.....</i>	<i>211</i>
4.2.3	<i>Le réacteur catalytique.....</i>	<i>212</i>
4.2.4	<i>Détection et quantification des produits formés.....</i>	<i>212</i>
	Références bibliographiques.....	213

Annexes

1 Introduction

Ce chapitre comporte un catalogue des produits utilisés, ainsi qu'un descriptif des techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos systèmes catalytiques et des appareillages de tests catalytiques. Nous présenterons les spécificités de chaque technique et les conditions utilisées.

2 Produits utilisés

2.1 Solvants

<i>Produits</i>	<i>Formule</i>	<i>Marque</i>	<i>Pureté</i>	<i>Point d'ébullition</i>
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	Carlo Erba Reagenti	99,8 %	78,5°C
Toluène	C ₇ H ₈	Carlo Erba Reagenti	99,5 %	110,6°C

2.2 Produits solides

<i>Produits</i>	<i>Formule</i>	<i>Marque</i>	<i>Pureté</i>	<i>Masse molaire (g.mol⁻¹)</i>
Nitrate de nickel	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Prolabo	96,5 %	290,81
Chlorure de nickel	NiCl ₂ .6H ₂ O	Strem Chemicals	99,9 %	129,62
Acétate de nickel	Ni(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ .4H ₂ O	Prolabo	98,0 %	248,86
Acétylacétonate de nickel	Ni(CH ₃ COCHCOCH ₃)	Strem Chemicals	min. 95%	256,93
Oxyde de magnésium	MgO	Strem Chemicals	99,95 %	40,31

3 Techniques de caractérisation

3.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

3.1.1 Programme d'analyse utilisé

La réalisation des analyses de diffraction des rayons X a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre à poudre Siemens de type D5000, utilisant un rayonnement X monochromatique assuré par une anticathode de cuivre (raie $K\alpha$, $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) ou de cobalt (raie $K\alpha$, $\lambda = 1,7890 \text{ \AA}$).

La plupart des diagrammes de diffraction a été enregistrée selon le programme suivant:

- angle de balayage : $20^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$
- pas en 2θ : $0,05^\circ$
- temps de pose : 6s

Pour suivre l'évolution des paramètres de maille de l'olivine avec la température de calcination, un second programme de pas $0,02^\circ$ (en 2θ) et de temps de pose égal à 20s a été utilisé, afin d'améliorer le signal.

3.1.2 Détermination de la taille des particules

Lorsque la taille des particules devient très inférieure au micron, le nombre de plans (hkl) cohérents participant à une réflexion hkl devient suffisamment petit pour que l'on observe un relâchement des conditions de diffraction qui provoque un élargissement des raies sur le diffractogramme. Pour une orientation statistique des cristallites, la taille moyenne des particules est donnée par la relation de Debye-Scherrer¹.

$$t = \frac{k \cdot \lambda}{\varepsilon \cos \theta} \quad (1)$$

avec θ : Angle de Bragg pour la réflexion hkl (en radian).

$\varepsilon = \sqrt{\varepsilon_m^2 - \varepsilon_0^2}$: Elargissement à mi-hauteur des raies de diffraction, ε_0 étant la largeur instrumentale (profil de raie obtenue par diffraction d'un solide infini et sans défauts) et ε_m l'élargissement angulaire.

k : Constante de Scherrer (= 0,9 lorsque la largeur mesurée est à mi-hauteur du pic de diffraction).

3.1.3 Calcul des paramètres de maille

A partir des diffractogrammes obtenus, nous pouvons déterminer les paramètres de maille des structures observées, à l'aide de l'indexation des plans, donnée par les fiches JCPDSⁱ, et des formules correspondant aux systèmes étudiés. Nous rappelons ici la formule adaptée pour des structures orthorhombiques et utilisée pour l'indexation de diffractogramme de l'olivine (Eq. (2))².

Système orthorhombique :

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad (2)$$

$$\begin{aligned} a &\neq b \neq c, \\ \alpha &= \beta = \gamma = 90^\circ \end{aligned}$$

3.2 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage nous permet de visualiser la texture microscopique des matériaux, la forme et les dimensions des phases solides, les vides laissés par ces phases, etc. Dans l'étude de catalyseurs monophasiques, cette technique permet de contrôler l'homogénéité des préparations étudiées et d'évaluer la fréquence et la répartition des différents facteurs morphologiques à l'échelle microscopique. Il est également possible d'étudier l'état des systèmes après les tests catalytiques et de mettre en évidence les modifications de texture ainsi que d'éventuels dépôts formés lors de la réaction, tels que des espèces carbonées (filaments de carbone, etc.).

Les analyses par MEB de nos échantillons ont été réalisées avec un microscope JEOL 6700 F.

Pour observer la morphologie de surface, les poudres à analyser étaient maintenues sur le porte échantillon en laiton à l'aide d'un scotch de carbone.

Pour observer les microstructures et mesurer les profils de composition des échantillons du coeur jusqu'à la surface les échantillons ont été englobés dans une résine époxy puis sectionnés de manière à obtenir des sections planes. Ils sont ensuite polis puis analysés par

ⁱ Joint Committee of Powder Diffraction Standards

microscopie électronique à balayage (MEB) et microanalyse X. La composition des profils a été déterminée par une analyse X travaillant à 15kV.

3.3 Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Le microscope à transmission est un instrument particulièrement important pour l'étude structurale locale des matériaux, à l'échelle de quelques nanomètres en microscopie à basse résolution et à l'échelle de quelques angströms en haute résolution. Il permet de mettre en évidence la micromorphologie des solides étudiés et l'éventuelle présence de défauts cristallins, déformations, limites de grains, phases amorphes, etc.

Nous avons utilisé un microscope à haute résolution de type EM-002B de TOPCON, ayant une tension d'accélération de 200 kV. Ce microscope atteint une résolution limite de 1,8 Å.

Le principal handicap de cette technique est la nécessité de préparations très minces, souvent difficiles à obtenir.

Après broyage mécanique dans un mortier en agate, la poudre est mise en suspension dans une solution d'éthanol et dispersée par des ultrasons. Une goutte de cette suspension est déposée sur le support puis séchée. Le support est constitué par une grille en cuivre de 2 à 3 mm de diamètre formant un tamis métallique d'une centaine de mesh et recouverte d'un film de carbone à trous.

3.4 Spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX)

3.4.1 EDX couplé au MEB

La microanalyse X (EDX) couplée au MEB permet une analyse élémentaire, par détection des raies caractéristiques X des éléments en présence. Elle permet des analyses ponctuelles avec une résolution spatiale de l'ordre de $1 \mu\text{m}^3$. Elle est qualitative et quantitative (de manière relative).

3.4.2 EDX couplé au MET

Grace à une très bonne sélectivité spatiale d'analyse (de l'ordre du nm) l'analyse EDX couplée au MET est un moyen privilégié pour étudier l'homogénéité d'un échantillon ainsi

que la formation et la composition d'alliages dans les catalyseurs bimétalliques². Cette technique permet donc de connaître la nature des éléments présents dans l'échantillon et de les quantifier de manière relative.

L'appareil utilisé est un spectromètre EDS KEVEX Deltapro Quantum. Nous avons utilisé soit un faisceau d'analyse large de 200 nm de diamètre, pour connaître la composition globale de l'échantillon, soit un faisceau plus fin de 14 nm de diamètre, afin d'atteindre la composition locale du grain étudié. La profondeur d'analyse atteinte est de l'ordre de quelques nanomètres.

3.5 Mesure de la surface spécifique (BET)

Vue la très faible surface spécifique (pas de porosité) du support olivine nous avons limité l'utilisation de cette technique seulement à la mesure de surface spécifique.

Nous avons utilisé un porosimètre Coulter SA 3100 qui nous a permis d'obtenir de manière automatisée les isothermes d'adsorption à 77 K. Les échantillons subissent un dégazage d'une demi-heure à température ambiante sous flux avant de démarrer les mesures d'adsorption.

3.6 Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer, également appelée résonance gamma nucléaire, permet d'obtenir des renseignements concernant l'environnement électronique et magnétique immédiat de l'atome résonnant, qui est dans notre cas le fer. Cette technique concerne les transitions entre deux niveaux nucléaires d'un atome considéré : le niveau fondamental et le premier niveau excité. Ces transitions ont des énergies de l'ordre de $E_0 = 10$ à 100 keV (14,4 keV pour ^{57}Fe), dans le domaine des radiations γ . L'environnement électronique et magnétique du noyau provoquant une levée de dégénérescence des deux niveaux nucléaires considérés, les transitions ont en fait lieu entre les niveaux hyperfins de ces deux états nucléaires et mettent en jeu des énergies E_{hf} de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-7} eV.

3.6.1 Principe

Le spectromètre Mössbauer est composé d'une source de rayons γ , d'un absorbeur (substance à étudier) et d'un détecteur (photomultiplicateur) placés en ligne. La source qui émet une radiation monochromatique d'énergie E_0 est montée sur un vibreur électromagnétique qui lui communique une vitesse v . L'énergie émise grâce à cet effet Doppler ($E(v) = E_0 (1 + v/c)$, où c est la vitesse de la lumière) permet d'exciter les résonances dans l'absorbeur à des énergies $E_0 + E_{hf}$. Trois types d'interactions hyperfines sont accessibles par cette technique :

- les interactions électriques monopolaires :

Un décalage énergétique entre les raies d'émission et d'absorption apparaît lorsque les environnements électroniques des noyaux émetteurs et absorbants sont différents. Ce décalage, appelé déplacement isomérique δ , donne des informations relatives à l'état de valence de l'atome absorbant. Les valeurs de δ sont respectivement de 0; 1 et 0,4 pour Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+} .

- les interactions électriques quadrupolaires :

Le moment *quadrupolaire* nucléaire (non nul si le spin $I > 1/2$) interagit avec le gradient de champ électrique créé par une distribution asymétrique de la charge électronique du noyau résonnant et des charges du réseau cristallographique. Cette interaction caractérise la symétrie locale des sites occupés par l'atome résonnant. L'atome de fer, de spin $3/2$ présente un moment *quadrupolaire* non nul.

- les interactions magnétiques dipolaires :

Un noyau atomique de spin $I \geq 0$ possède un moment dipolaire magnétique pouvant interagir avec l'induction magnétique créée dans le noyau par son environnement électronique. Cette interaction appelée interaction magnétique dipolaire ou effet Zeeman nucléaire induit un dédoublement des niveaux énergétiques du noyau. Les transitions permises entre les sous-niveaux de l'état fondamental et ceux de l'état excité doivent satisfaire aux règles de sélection des transitions magnétiques dipolaires : $\Delta I = 1$ et $\Delta I_z = 0 \pm 1$; il y a donc 6 transitions permises. Si les grains de l'échantillon sont de petite taille, l'agitation thermique permet au spin de changer de direction. On observe alors un phénomène de

relaxation avec perte de la composante magnétique : seules les interactions électriques apparaissent. Le champ hyperfin équivaut à la différence entre l'énergie de la transition la plus grande et celle de la transition la plus petite. Les paramètres accessibles par cette technique sont donnés sur la Figure 1.

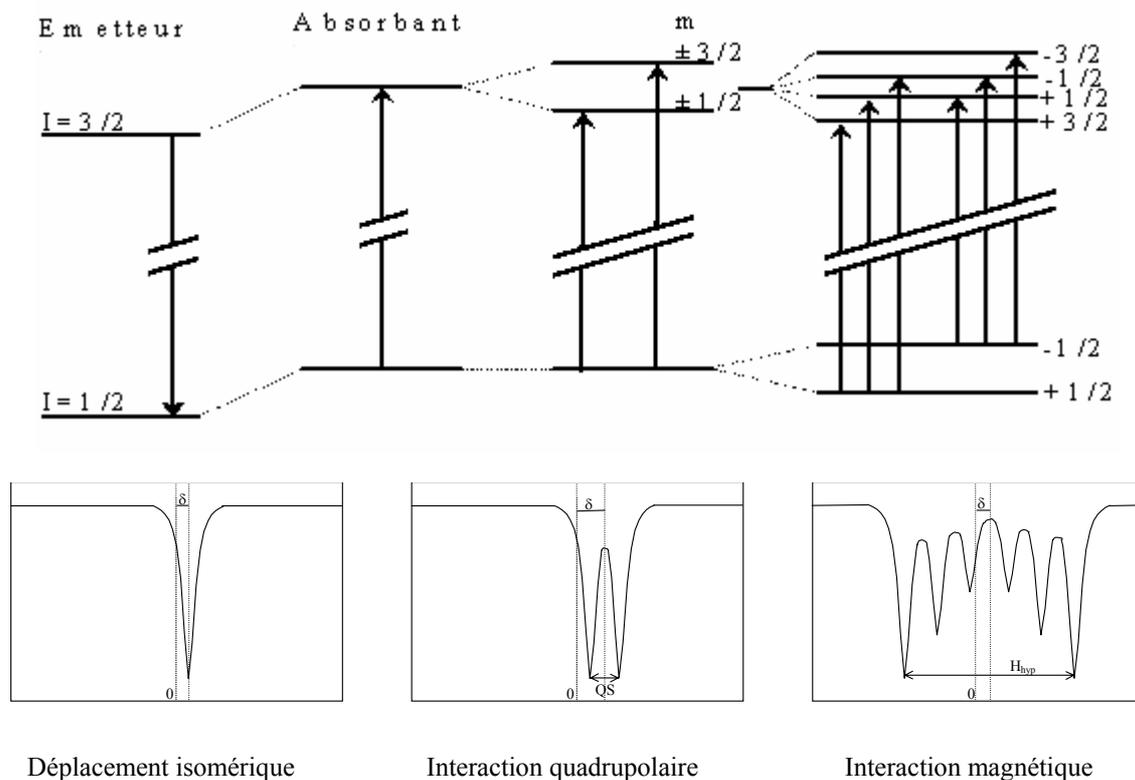


Figure 1. Paramètres accessibles par spectroscopie Mössbauer.

3.6.2 Appareillage

La source utilisée est une source Mössbauer ^{57}Co , dispersée dans une matrice de rhodium et d'une puissance de 25 mCi. Cependant, lors des mesures effectuées la source était âgée de 1,5 ans, la période de demi vie du ^{57}Co étant d'un an, sa puissance était alors d'environ 10 mCi.

Afin d'avoir suffisamment d'effet Mössbauer, il faut environ 5 mg.cm^{-2} de fer naturel dans l'échantillon. La surface de notre pastille d'échantillon étant d'environ $1,77 \text{ cm}^2$, la masse nécessaire de fer naturel pour obtenir un spectre de bonne qualité avec notre appareillage et de 9 mg (soit, en fonction de la composition de l'échantillon, 100 à 150 mg maximum de produit).

3.7 Réduction en Température Programmée (TPR)

Afin de connaître le domaine de température de réduction de la phase active et du support et de faire des hypothèses sur la nature des espèces réduites, les échantillons ont été analysés par réduction en température programmée.

La réduction en température programmée (*Temperature Programmed Reduction, TPR*) permet d'étudier la réduction par l'hydrogène de phases oxydes massiques ou supportées, grâce à un suivi, soit de l'hydrogène consommé, soit de l'eau produite, en fonction de la température et des conditions d'étude choisies. Dans des conditions expérimentales données, la connaissance de la quantité d'hydrogène consommé durant la TPR ainsi que de la température correspondant aux maxima de réduction constituent une véritable empreinte du matériau solide³. La TPR donne alors une mesure de la stabilité des catalyseurs oxydes en atmosphère réductrice, des interactions métal-support et permet également de contrôler la reproductibilité des préparations.

Le nombre de moles d'hydrogène consommées par unité de masse du catalyseur est calculé à partir de l'aire des pics obtenus dans les spectres de TPR. Ensuite le rapport entre le nombre de mole d'hydrogène et celui du métal est déduit afin d'estimer les équations de réduction ainsi que la nature des espèces réduites.

L'étude de la réduction en température programmée a été réalisée par le suivi de la consommation d'hydrogène des différents échantillons (200 mg) placés dans un tube en U en quartz (6,6 mm de diamètre interne). Un mélange d'hydrogène (0,12 L.h⁻¹) et d'argon (3L.h⁻¹) traverse le réacteur qui est chauffé de la température ambiante à 950°C (15°C.min⁻¹). La variation du flux d'hydrogène, après piégeage de l'eau formée sur un tamis moléculaire, est suivie par un détecteur de conductibilité thermique (catharomètre).

La description détaillée du dispositif expérimental utilisé se trouve dans la référence⁴.

3.8 Oxydation en Température Programmée (TPO)

La TPO consiste à exposer l'échantillon à un flux gazeux contenant de l'O₂ dilué dans un gaz inerte tout en augmentant la température. Cette technique permet de détecter la présence des différentes espèces oxydables (différentes formes de carbone) ayant des températures et des vitesses d'oxydation différentes. La quantité de dépôt carboné qui s'oxyde

est déduite de la quantification, par spectrométrie de masse (quadripôle – Fisons Instruments), du CO₂ formé. A l'aide du spectromètre de masse, nous pouvons suivre et quantifier également les dégagements d'autres molécules formées : CO, H₂O ainsi que la consommation d'O₂ en fonction de la température. La quantification des produits gazeux formés permet de déterminer non seulement la quantité de dépôt carboné mais aussi sa nature chimique – nous pouvons déduire le degré d'aromaticité en fonction du rapport C/H.

L'oxydation en température programmée a été réalisée sur 25 mg de catalyseur ayant préalablement subi un test catalytique de reformage. L'échantillon est placé dans un réacteur identique à celui utilisé pour la TPR ou pour les tests catalytiques. Le mélange gazeux oxydant (O₂ = 5 mL.min⁻¹ et He = 45 mL.min⁻¹) traverse le réacteur chauffé de la température ambiante à 950°C (15°C.min⁻¹). Un étalonnage du spectromètre de masse est réalisé par injection d'une quantité connue de CO₂, permettant de relier l'intensité du signal de CO₂ ou CO à la quantité de carbone.

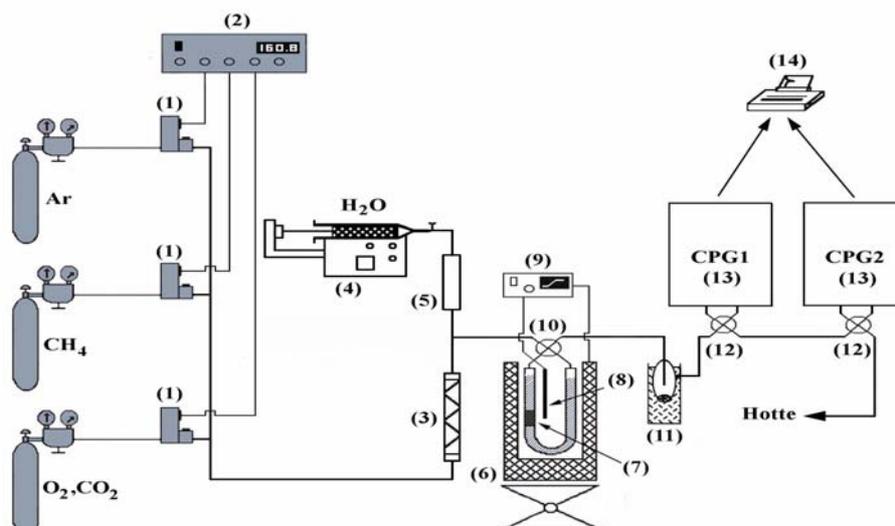
4 Techniques expérimentales pour le reformage du méthane et du toluène

4.1 Reformage du méthane

4.1.1 Schéma du banc catalytique

Le banc catalytique, représenté sur la Figure 2, se compose de trois parties principales :

- un système d'introduction et de régulation des réactifs,
- le réacteur catalytique,
- un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.



(1) débitmètres massiques, (2) régulateur de débit des réactifs gazeux, (3) mélangeur, (4) micropompe à eau, (5) four de vaporisation, (6) four, (7) réacteur contenant le catalyseur, (8) thermocouple, (9) régulateur de température du four, (10) vanne (by-pass), (11) condenseur (piège à eau), (12) vannes d'injection des CPG, (13) CPG, (14) intégrateur.

Figure 2. Schéma du banc catalytique.

4.1.2 Introduction et régulation des réactifs

Les flux des gaz introduits (CH_4 , CO_2 , CO , H_2 et Ar) sont limités grossièrement par les manomètres secondaires (3 bar) fixés sur les bouteilles de gaz sous pression, puis régulés précisément à l'aide de débitmètres massiques de type BROOKS 5878 TR commandés par un régulateur électronique de type BROOKS 5850.

L'introduction d'eau se fait par une micropompe (système de pousse-seringue), qui pousse l'eau liquide à un débit contrôlé dans une enceinte chauffée à 120°C (four de vaporisation). Ce système génère de la vapeur d'eau qui est entraînée dans le réacteur par le flux des gaz introduits. Les limitations de ce système sont liées à la capacité volumique restreinte de la seringue et à la régulation du débit de vapeur rendue difficile par la formation de gouttes. De plus, si l'avancée du piston du pousse-seringue n'est pas régulière, des résultats catalytiques fluctuants risquent d'être observés. Cependant, ce système semble au moins aussi performant que le barboteur classique.

L'ensemble des gaz traverse une chambre de mélange (contenant des billes de verre) afin de l'homogénéiser avant l'entrée du réacteur. Le débit volumique total des gaz introduits, ainsi que le débit volumique du méthane sont gardés constants pour l'ensemble des réactions étudiées. Ils ont été fixés respectivement à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit $3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) et $5 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour

200 mg de catalyseur. Les autres réactifs que le méthane sont apportés dans les conditions stœchiométriques des réactions étudiées :

en RMC : CO_2 5 mL.min⁻¹ (rapport $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 1$)

en VRM : H_2O 5 à 15 mL.min⁻¹, selon le rapport $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ utilisé (de 1 à 3).

4.1.3 Le réacteur catalytique

Une vanne à quatre voies relie le système d'introduction des gaz et le réacteur. Elle permet, soit d'injecter les gaz dans le réacteur, soit de court-circuiter le réacteur (by-pass) et d'envoyer les gaz directement vers les analyseurs, afin d'identifier et de quantifier les gaz injectés avant réaction (blanc).

Le réacteur catalytique utilisé, est constitué d'un tube en quartz en forme de U, de 6,6 mm de diamètre interne. Le lit catalytique est placé dans la partie linéaire d'une des branches du réacteur en U, à 2 cm du bas du réacteur. Il est maintenu entre deux disques de laine de quartz, eux-mêmes entourés de friture de quartz. Cette friture de quartz remplit le volume mort du réacteur, de manière à fixer la position du lit catalytique, à minimiser le volume du réacteur et à mieux préchauffer et homogénéiser les gaz réactifs avant le lit catalytique.

Le réacteur est placé dans un four vertical, afin que le catalyseur soit situé au milieu du four. Le four utilisé permet une régulation au degré près, grâce à un régulateur (minicor) relié à un thermocouple placé contre le réacteur au niveau du lit catalytique. Les orifices du four sont bouchés avec de la laine de quartz, afin de limiter les déperditions de chaleur et d'assurer une meilleure régulation de la température.

La masse de catalyseur utilisée est de 200 mg avec une taille moyenne de grains tamisés entre 315 et 400 μm ou entre 400 et 600 μm . La hauteur du lit catalytique est de 0,5 cm. La température du four étant constante sur une hauteur minimale de 5 cm au centre du four, l'uniformité de la température du lit catalytique est garantie.

4.1.4 Détection et quantification des produits formés

Les produits de la réaction ont été quantifiés par analyse chromatographique en ligne : formation de CO et H₂ et consommation de CH₄ et CO₂.

La Chromatographie en Phase Gazeuse (C.P.G.) constitue une méthode de choix pour la séparation et la quantification des composés gazeux. La détection de tous les gaz issus des réactions de conversion du méthane en gaz de synthèse nécessite l'utilisation de deux chromatographes en ligne. Les prélèvements sont effectués par des vannes à gaz à quatre voies, chauffées à 120°C.

Le premier chromatographe (analyseur CPG 1) permet la séparation de H₂, O₂, CO et CH₄. Il est équipé d'une colonne à remplissage en inox (longueur 2 m, diamètre 1/8 pouce) contenant un tamis moléculaire de 5 Å (80-100 mesh) et d'un détecteur catharométrique (120 mA) de type Intersmat IGC 12 ML. La séparation des gaz dans la colonne est effectuée à température ambiante sous flux d'argon (18 mL.min⁻¹) comme gaz vecteur. Le temps total d'analyse est de 1100 s (18 min et 20 s).

Pour chaque gaz, la surface du pic chromatographique est proportionnelle à la concentration molaire de ce gaz dans le mélange. Cependant, la réponse du catharomètre, basée sur la différence de conductibilité thermique varie en fonction de la nature du gaz considéré. Il est donc nécessaire d'étalonner la réponse du détecteur pour les différents gaz que nous souhaitons quantifier, ce qui revient à calculer les facteurs de réponse molaires des différents gaz par rapport à un étalon, grâce à la formule III.5.

$$f_i = \frac{S_{\text{étalon}} * V_i}{S_i V_{\text{étalon}}} \quad (\text{III.5})$$

où S_{étalon} et S_i sont les surfaces des pics chromatographiques de l'étalon et du gaz i, et V_{étalon} et V_i sont les volumes ou débits volumiques de l'étalon et du gaz i, assimilés parfaits.

Pour nos analyses, les facteurs de réponse molaires (f_i) du détecteur en fonction des gaz analysés ont été déterminés par rapport au méthane. Les valeurs calculées sont données avec l'erreur absolue sur la mesure pour les gaz rencontrés au cours de notre étude. Ces valeurs, ainsi que les temps de rétention observés, sont regroupés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Facteurs de réponse molaires et temps de rétention des gaz analysés sur CPG 1.

Gaz analysé (par CPG 1)	Temps de rétention (s)	Facteurs de réponse molaires (f _i)
H ₂	80	f _{H₂} = 0,32 ± 0,02
CH ₄	490	f _{CH₄} = 1
CO	990	f _{CO} = 3,33 ± 0,07

Le second chromatographe réalise la séparation de CO, CH₄, CO₂ et H₂O. Les gaz Ar et O₂ sont également détectés, mais la similitude de leurs temps de rétention respectifs ne permet pas de les séparer. L'un de ces deux gaz peut donc être quantifié par cet analyseur uniquement si l'autre est absent du mélange gazeux. L'eau peut être détectée, mais sa quantification reste incertaine car elle a tendance à s'accumuler dans les tuyaux et la largeur de son pic de détection témoigne d'une mauvaise désorption de la colonne. Nous avons donc préféré piéger l'eau afin de ne pas perturber l'analyse des autres produits.

Ce chromatographe de type Delsi DN 200 est équipé d'une colonne Carbosieve SII (80-100 mesh) de 3 m de long et de 1/8" de diamètre et d'un détecteur catharométrique (180 mA). Le gaz vecteur utilisé dans cet analyseur est l'hélium circulant à un débit de 25 mL.min⁻¹. Afin d'améliorer la séparation des différents gaz analysables et d'optimiser le temps d'analyse, il est nécessaire d'effectuer une programmation de la température. Les conditions chromatographiques utilisées sont les suivantes :

- température initiale de la colonne : 100°C (3 min)
- montée de 100°C à 225°C (30°C.min⁻¹)
- température finale de l'analyse 225°C (7 min)
- température de l'injecteur : 150°C
- température du détecteur : 230°C
- temps total d'analyse : 980 s (16 min et 20 s)

Les facteurs de réponse molaires et les temps de rétention des gaz détectés par l'analyseur CPG 2 sont regroupés dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Facteurs de réponse molaires et temps de rétention des gaz analysés sur CPG 2.

Gaz analysé (par CPG 2)	Temps de rétention (s)	Facteurs de réponse molaires (f_i)
Ar	160	non calculé
CO	220	$f_{\text{CO}} = 0,88 \pm 0,04$
CH ₄	360	$f_{\text{CH}_4} = 1$
CO ₂	490	$f_{\text{CO}_2} = 0,72 \pm 0,03$

La complémentarité de ces deux analyses nous permet de connaître et de quantifier la composition du mélange gazeux obtenu à la sortie du réacteur. Le méthane étant détecté par les deux analyseurs, il nous sert de référence pour calibrer les valeurs données par le premier chromatographe par rapport à celles du second.

4.2 Vaporeformage du toluène

4.2.1 Schéma du banc catalytique

Le schéma du montage expérimental est présenté en Figure 3. Il se compose, comme celui du reformage du méthane, de trois parties principales :

- d'un système d'introduction et de régulation des réactifs,
- du réacteur catalytique,
- d'un système analytique de détection et de quantification des produits gazeux formés.

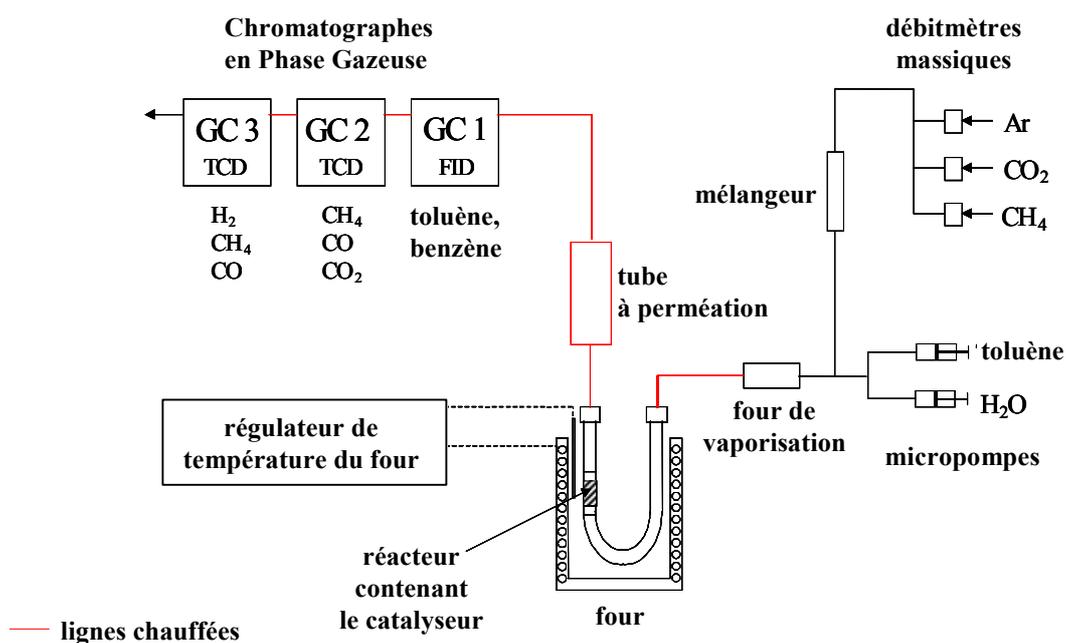


Figure 3. Schéma du banc catalytique pour le vaporeformage de toluène.

4.2.2 Introduction et régulation des réactifs

Le mélange gazeux contient: $45 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d'Ar; 3 à $9 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ d' H_2O (g) et $0,33 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ de toluène (g). Le rapport molaire vapeur d'eau/toluène varie de 6 à 24.

Le flux d'argon est régulé comme précédemment par un débitmètre massique de type BROOKS 5878 TR. Le débit volumique total de gaz introduit est gardé constant et a été fixé à $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ (soit $3 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$) pour 200 mg de catalyseur.

L'introduction d'eau et de toluène se fait, comme pour le vaporeformage du méthane par des micropompes qui poussent l'eau et le toluène à des débits contrôlés dans une enceinte

chauffée à 120°C (four de vaporisation). Ce système génère les vapeurs d'eau et de toluène, qui sont entraînées dans le réacteur par le flux d'argon.

4.2.3 Le réacteur catalytique

Les tests catalytiques sont réalisés à pression atmosphérique dans un réacteur à lit fixe en quartz, identique à celui utilisé en reformage du méthane. Pour la plupart des tests le réacteur est chargé avec 200 mg de catalyseur (taille de particules comprises entre 315 et 400 μm ou 400 et 600 μm (préparation à grande échelle)) maintenu par de la laine de quartz de manière à être positionné dans la zone de température uniforme du four. Ce four et sa régulation en température sont identiques à ceux utilisés en reformage du méthane.

Pour l'étude cinétique les conditions opératoires étaient les suivantes : un débit total d'alimentation à 25°C de 15,6 L.h⁻¹ (92% d'Ar, 7,5% d'H₂O, 4709 ppm de toluène), un rapport molaire vapeur/toluène de 16. La charge de catalyseur a varié de 5 à 300 mg. Le catalyseur (taille des particules comprise entre 250 et 315 μm) était mélangé avec une quantité appropriée de carbure de silicium (de la même taille de particule que le catalyseur) afin de travailler avec une hauteur de lit (catalyseur + SiC) constante et égale à 4 mm.

4.2.4 Détection et quantification des produits formés

A la sortie du réacteur, un tube à perméation (en nafion) enlève l'eau contenue dans le mélange gazeux final, pour permettre une meilleure détection et une meilleure quantification des composants de ce mélange. La détection de tous les gaz issus des réactions de conversion du toluène en gaz de synthèse nécessite l'utilisation de trois chromatographes en ligne, utilisés simultanément. Les prélèvements sont effectués par des vannes à gaz à quatre voies, chauffées à 120°C.

Les gaz produits (CH₄, CO₂, CO, H₂) sont analysés par deux chromatographes, équipés de détecteur à conductivité thermique (TCD), de la même manière que pour le reformage du méthane. Le troisième chromatographe, de type Varian 3400 CX, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, détermine la quantité de toluène, de benzène et de produits aromatiques lourds séparés sur une colonne capillaire HP-5 (0,53mm \times 30m).

Références bibliographiques

- ¹ H.P. Klug et L.E. Alexander, '*X-Ray Diffraction Procedure for Polycrystalline and Amorphous Materials*', (2nd Ed.), Wiley, New York (1974).
- ² A. Guinier, '*Théorie et technique de la radiocristallographie*', (3th Ed). Dunod, Paris, (1964) 122.
- ³ S.D. Robertson, B.D. Mc Nichol, J.H. De Baas, S.C.Kloet et J.W. Jenkins, *J. Catal.*, **37** (1975) 424.
- ⁴ H. Provendier, « *Etude de la solution solide $LaNi_xFe_{(1-x)}O_3$ comme précurseur de catalyseur pour la transformation du méthane en gaz de synthèse* » Thèse de l'U.L.P. de Strasbourg (France), (1999).

Elaboration et développement d'un catalyseur Ni/Olivine pour la production d'hydrogène par gazéification de la biomasse en lit fluidisé

La gazéification de la biomasse est l'une des voies de valorisation parmi les plus intéressantes pour cette source d'énergie renouvelable la plus répandue. Ce processus, réalisé en lit fluidisé à haute température (800-900°C), permet d'obtenir le gaz de synthèse (principalement H₂ et CO) cependant celui-ci contient des sous-produits indésirables : CH₄ et goudrons. Leur élimination catalytique, étape clé du procédé, permet à la fois de purifier le gaz et d'augmenter la quantité d'H₂ produit.

Ce travail décrit les étapes de développement d'un catalyseur de vapogazéification de la biomasse, fonctionnant en lit fluidisé, efficace pour le reformage des goudrons et du méthane. Pour cela nous avons intégré le nickel à l'olivine naturelle (Mg_{0,9}Fe_{0,1})₂SiO₄.

Les caractérisations par différentes techniques (DRX, TPR, MEB, MET, Mössbauer...) ont montré, qu'au cours de la calcination sous air, l'oxydation de l'olivine conduit au rejet de sa structure d'une partie du fer II avec formation d'oxydes de fer III.

Les catalyseurs Ni/olivine sont obtenus par imprégnation de l'olivine avec une solution aqueuse de sel de nickel, suivie d'une calcination sous air conduisant à la réaction entre NiO et l'olivine avec formation d'une solution solide NiO-MgO greffée à la surface du support garantissant la résistance à l'attrition.

L'activité des catalyseurs a d'abord été étudiée en lit fixe en reformage du méthane au CO₂ et puis en vaporeformage des goudrons en utilisant le toluène comme composé modèle. Pour ces deux réactions, le système optimisé a montré une grande activité et une sélectivité élevée en gaz de synthèse mais aussi une grande stabilité. Celle-ci est expliquée à la fois par la présence de NiO-MgO à la surface de support olivine et par la formation d'alliages Ni-Fe permettant de limiter fortement la formation de carbone garantissant une longue durée de vie du catalyseur.

Finalement, le catalyseur a été préparé à grande échelle (100 kg) et son efficacité a été confirmée en vapogazéification de la biomasse dans un réacteur pilote de 100kW_{th} à lit fluidisé permettant d'envisager son utilisation à l'échelle industrielle.

Mots-clés : Ni/Olivine, reformage du méthane et des goudrons, vapogazéification de la biomasse en lit fluidisé

Preparation and developement of Ni/Olivine catalysts for hydrogen production by means of biomass gasification in fluidized bed

Biomass gasification is one of the most interesting ways to valorize this widely accessible source of renewable energy. This process, realized in fluidized bed at high temperature (800-900°C), permits to obtain syngas (mainly H₂, and CO) which contains however the unwanted sub products CH₄ and tars. Their catalytic elimination is the key step of the process and permits to clean up the product gas as well as to increase the quantity of H₂ produced.

This work describes the development of a catalyst for steam gasification of biomass, designed for fluidized bed, and active for tar and methane reforming. For this we have integrated Ni with natural olivine (Mg_{0,9}Fe_{0,1})₂SiO₄.

Characterization by different techniques (XRD, TPR, SEM, TEM, Mössbauer...) showed that during calcination in air, oxidation of olivine leads to a rejection of part of iron (II) from its structure with formation of iron (III) oxides.

The catalysts Ni/olivine are obtained by wet impregnation of olivine with an aqueous solution of nickel salt, followed by calcination which leads to a reaction between NiO and olivine. This results in formation of a NiO-MgO solid solution grafted on the support surface and assuring attrition resistance.

The catalytic activity was firstly studied in fixed bed in dry reforming of methane, then in steam reforming of tars with toluene as model compound. For both reactions the optimized system showed high activity and selectivity for syngas as well as an excellent stability explained by the presence of the NiO-MgO on the support surface and by formation of Ni-Fe alloys permitting to limit strongly carbon formation and providing long life for the catalyst.

Finally the catalyst preparation was scaled-up to 100 kg and its efficacy was confirmed in biomass steam gasification in 100kW_{th} fluidized bed reactor permitting to envisage its industrial use.

Key words : Ni/Olivine, reforming of methane and tars, biomass steam gasification in fluidized bed