UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Institut de chimie et procédés pour l'énergie, l'environnement et la santé

THÈSE présentée par :

Isabelle CHAMPON

Soutenue le **12 Novembre 2019**

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

Discipline/ Spécialité : Catalyse – Génie chimique

Compréhension et modélisation des mécanismes de désactivation d'un catalyseur de méthanation de CO_2 au sein d'un réacteur-échangeur milli-structuré à lit fixe

THÈSE dirigée par :

Prof. ROGER Anne-Cécile	Professeur, Université de Strasbourg

RAPPORTEURS :

Prof. MARIAS Frédéric	Professeur, Université de Pau et des pays de l'Adour
Dr. SCHUURMAN Yves	Directeur de Recherche, IRCELyon

AUTRES MEMBRES DU JURY :

Prof. BILLET Anne-Marie	Professeur, Université de Toulouse
Dr. EDOUARD David	Maître de conférences, Université Lyon I
Ing. BENGAOUER Alain	Ingénieur-chercheur, CEA Grenoble

Remerciements

Les travaux de recherche présentés dans cette thèse ont été réalisés au sein du LER (Laboratoire Echangeurs Réacteurs) du CEA – LITEN de Grenoble ainsi qu'au sein de l'ICPEES (Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé) à Strasbourg. Je tiens donc à remercier monsieur Frédéric Ducros, chef du LER et monsieur Guy Schlatter, directeur de l'ICPEES, pour m'avoir permis de mener ces travaux au sein de leurs unités.

Je remercie ma directrice de thèse, professeur Anne-Cécile Roger, pour sa disponibilité, son soutien et ses encouragements. Même si à premier abord je pouvais être réticente à certains de tes conseils, il s'est avéré au final qu'ils étaient toujours très justes. Les très nombreux échanges d'idées que l'on a pu avoir m'ont permis de finaliser cette thèse et pour cela je t'en remercie. Je tiens à souligner que tu es pour moi un modèle de perspicacité et de réussite.

Ce travail de thèse n'aurait pu être réalisé sans la présence de mes encadrants de thèse CEA : messieurs Alain Bengaouer et Albin Chaise. Je me sens très chanceuse de vous avoir eu pour encadrants. Merci Alain de la confiance que tu m'as accordée quand tu m'as proposé la thèse pendant mon stage de fin d'étude. J'ai énormément appris à tes côtés. Je tiens à te remercier pour ton soutien, ta disponibilité, tes conseils et toutes tes qualités humaines.

Albin, tu as été un encadrant incroyable. Merci de m'avoir poussée dans mes retranchements avec tes questions, toutes plus intéressantes les unes que les autres. Je tiens à te remercier pour tes conseils et tout ce que j'ai appris à tes côtés. Ton caractère posé et ta manière d'expliquer toute chose sont vraiment des caractéristiques que j'apprécie chez toi.

Je dois aussi ma reconnaissance au docteur Sébastien Thomas pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours de cette thèse. Tu as été pour moi un encadrant de thèse tant tu t'es intéressé à mon travail et à mes résultats. Merci pour ta patience et pour tout le temps que tu m'as accordé.

Je remercie de plus monsieur Yves Schurmann, directeur de recherche à l'IRCELYON pour avoir présidé le jury de thèse, ainsi que pour avoir rapporté mes travaux de thèse. Je tiens à remercier également mon second rapporteur de thèse, monsieur Frédéric Marias, professeur à l'Université de Pau et des pays de l'Adour, de m'avoir fait l'honneur d'évaluer ces travaux. Je remercie aussi madame Anne-Marie Billet, professeur de l'Université de Toulouse et monsieur David Edouard, maître de conférences à l'Université de Lyon I d'avoir accepté d'examiner cette thèse.

Mes remerciements s'adressent également au soutien financier de cette thèse : le CEA, l'ADEME et ATMOSTAT. Plus particulièrement, je remercie madame Aïcha El Khamlichi de l'ADEME et monsieur Eric Chauvin de la société ATMOSTAT d'avoir suivi mes travaux de thèse.

Je tiens à présenter mes remerciements à toutes les personnes qui m'ont, de près ou de loin, prêté main forte au cours de ces trois années, monsieur Emmanuel Rigal, pour les analyses ATG, messieurs Thierry Romero et Thierry Dintzer pour les images MEB-EDX et madame Corinne Bouillet pour les images TEM. Un énorme merci à Michel Jouve et Benoît Sommacal pour leur disponibilité, leur aide pour les montages expérimentaux ainsi que pour avoir affronté toutes les difficultés pratiques rencontrées. Je pense aussi à remercier Julien Cigna et Anne-Clémence Aun pour l'aide qu'ils m'ont apportée.

Merci à toutes les personnes que j'ai côtoyées pendant ces trois années. Plus particulièrement, je remercie la « team méthanation » du CEA qui est vraiment une équipe formidable. Merci Geneviève pour ta bonne humeur, ton soutien et tes compliments de tous les jours. Merci Albin, Alban, Michel, Benoît pour les pauses café et/ou thé qui nous ont permis de raconter pleins de bêtises, blagues et autres histoires. Merci Carlotta d'avoir partagé le bureau avec moi, je te laisse COMSOL (bon courage). Merci Antoinette pour ton sourire au quotidien, avec l'arrivée de Chaimae au labo, on a explosé le record de doctorantEs. Je pense aussi à ceux qui sont partis avant la fin de ma thèse, merci Georges de m'avoir laissé BANJO, tes exclamations m'ont terriblement manqué quand tu as quitté le bureau voisin. Merci Rasmey – Ô grand maitre Jedi – d'avoir partagé la… heu le bureau avec moi pendant si longtemps. Merci finalement à tous les collègues du LER mais plus largement à tous les collègues du D4.

Je tiens à remercier aussi mes collègues de l'ICPEES, Pauline, Lola, Cristina, Arno, Valentin, Rogéria, Anne-Clémence, Ksenia et Benoît pour les très bons moments que j'ai passés à Strasbourg. Merci pour les pauses café, les sorties et tout le soutien que vous m'avez apporté.

Merci à tous mes amis, de m'avoir changé les idées pendant ces trois années.

Merci à mes parents et à ma sœur, c'est grâce à vous si j'en suis là aujourd'hui. Vous m'avez toujours encouragée et soutenue.

Merci à toi, mon amour, d'avoir été là pour moi dans les bons et les moins bons moments. Ton soutien a été ma force.

Table des matières

Abréviations et symboles ..... **xi**

Introduction générale **1**

Chapitre I **Etat de l'art de la catalyse de la réaction de méthanation de CO_2 : modèles cinétiques et de désactivation** **9**

I.1. Etat de l'art de la méthanation du dioxyde de carbone 10

I.1.1. Généralités sur la réaction de méthanation de CO_2 10

I.1.2. Analyse thermodynamique 10

I.1.2.1. Méthodologie 10

I.1.2.2. Résultats 11

I.1.3. Analyse cinétique 15

I.1.3.1. Définitions 15

I.1.3.2. Les catalyseurs 16

I.1.4. Réacteurs de méthanation de CO_2 et projets de démonstrateurs 18

I.1.4.1. Les réacteurs de méthanation de CO_2 19

I.1.4.1.1. Les réacteurs à lits fixes 19

I.1.4.1.2. Les réacteurs à lits fluidisés 22

I.1.4.1.3. Les réacteurs structurés 23

I.1.4.1.4. Les réacteurs développés au CEA 25

I.1.4.2. Les projets de démonstrateurs de méthanation de CO_2 27

I.1.4.2.1. ETOGAS – Unité Audi e-gas 27

I.1.4.2.2. Tauron – CO_2-SNG 28

I.1.4.2.3. GRT gaz – Jupiter 1000 28

I.1.5. Conclusion de l'étude 29

I.2. Etat de l'art de la catalyse hétérogène pour la méthanation 30

I.2.1.1. Mécanismes réactionnels 30

I.2.1.1.1. Modèle de Langmuir-Hinshelwood 32

I.2.1.1.2. Modèle de Eley-Rideal 34

I.2.1.1.3. Formulation générale 35

I.2.2. Application à la méthanation de CO_2 : mécanismes et cinétiques en voies directe et indirecte 36

I.2.2.1. Modèles cinétiques de la méthanation de CO_2 36

I.2.2.1.1. Modèle de Xu et Froment 36
I.2.2.1.2. Modèle de Weatherbee et Bartholomew 38
I.2.2.1.3. Modèle de Koschany 39
I.2.2.1.4. Modèle de Miguel 40
I.2.2.1.5. Modèle de Ussa Aldana 41
I.2.2.2. Modèles cinétiques de la méthanation de CO 43
I.2.2.2.1. Modèle de Xu et Froment 43
I.2.2.2.2. Modèle de Klose et Baerns 44
I.2.2.2.3. Modèle de Coenen 44
I.2.2.3. Modèles cinétiques de RWGS 46
I.2.2.3.1. Modèle de Xu et Froment 46
I.2.2.3.2. Modèle de Wheeler 46
I.2.3. Conclusion de l'étude 49
I.3. Etat de l'art de la désactivation des catalyseurs supportés 50
I.3.1. Présentation des différentes voies de désactivation des catalyseurs supportés . 50
I.3.1.1. Les dégradations chimiques 52
I.3.1.1.1. Empoisonnement 52
I.3.1.1.2. Transformation de phases actives en phases inactives 53
I.3.1.1.3. Réactions à l'état solide 53
I.3.1.1.4. Volatilisation de la phase métallique par réaction avec la phase gaz 53
I.3.1.2. Les dégradations thermiques 55
I.3.1.2.1. Définitions 55
I.3.1.2.2. Mécanisme de frittage par vieillissement d'Ostwald 57
I.3.1.2.3. Mécanisme de frittage par migration des particules et coalescence 60
I.3.1.2.4. Influence des propriétés catalytiques sur la stabilité thermique 63
I.3.1.3. Les dégradations mécaniques 68
I.3.1.3.1. Encrassement du catalyseur 68
I.3.1.3.2. Attrition, broyage et érosion 73
I.3.2. Modèles de désactivation des catalyseurs 73
I.3.2.1. Modèles macroscopiques 74
I.3.2.2. Modèles microscopiques 75
I.3.2.2.1. Modèles de loi puissance exprimant la dispersion métallique . 76
I.3.2.2.2. Modèle de Sehested 77
I.3.2.2.3. Modèle de loi puissance exprimant la taille des particules métalliques 78
I.3.2.3. Modèles de désactivation du catalyseur en réacteur 79
I.3.3. Conclusion de l'étude 80
I.4. Conclusion du premier chapitre 81

Chapitre II Etablissement des modèles cinétiques de méthanation de CO_2 pour un catalyseur Ni/Al_2O_3 industriel 85

II.1. Description du banc d'essais 86

II.2. Prétraitement du catalyseur 87

II.2.1. Etude de la réductibilité du catalyseur 88

II.2.2. Stabilisation du catalyseur 90

II.2.3. Conclusion de l'étude 92

II.3. Vérification de l'absence de limitations diffusionnelles 93

II.4. Détermination des modèles cinétiques 95

II.4.1. Tests à faible conversion de réactifs 95

II.4.1.1. Méthodologie 95

II.4.1.2. Résultats expérimentaux 96

II.4.1.2.1. Méthanation de CO_2 96

II.4.1.2.2. RWGS 97

II.4.1.2.3. Méthanation de CO 99

II.4.1.3. Evaluation des modèles de la littérature 100

II.4.1.3.1. Méthanation de CO_2 100

II.4.1.3.2. Méthanation de CO 104

II.4.1.3.3. RWGS 107

II.4.2. Ajustement des paramètres des lois cinétiques 111

II.4.2.1. Méthodologie 111

II.4.2.1.1. Prise en compte de l'équilibre thermodynamique 112

II.4.2.1.2. Etude expérimentale 113

II.4.2.1.3. Etude numérique 113

II.4.2.1.4. Réduction des paramètres lors de l'ajustement 114

II.4.2.1.5. Ajustement des constantes cinétiques apparentes 114

II.4.2.1.6. Ajustement des constantes d'adsorption 115

II.4.2.2. Résultats 116

II.5. Conclusion du deuxième chapitre 118

Chapitre III Caractérisation du frittage des particules métalliques en conditions de vieillissement hydrothermal et impact sur les performances catalytiques 121

III.1. Description des bancs d'essais 123

III.1.1. Le banc d'essais à l'ICPEES 123

III.1.2. Le banc d'essais au CEA 124

III.1.3. Mesures de surfaces métalliques par chimisorption d'hydrogène et TPD-H_2 . 125

III.1.3.1. Réduction 125

III.1.3.2. Principe de la chimisorption 126
III.1.3.3. Principe de la TPD 127
III.2. Présentation et résultats des essais de vieillissement hydrothermal 131
III.2.1. Comparaison des deux bancs d'essais 131
III.2.2. Essais de vieillissement thermique en atmosphère réductrice 132
III.2.3. Essais de vieillissement hydrothermal 133
III.2.3.1. Analyses par chimisorption d'hydrogène 134
III.2.3.2. Analyse des isothermes d'adsorption et désorption d'azote 135
III.2.3.3. Analyses par Diffraction des Rayons X (DRX) 136
III.2.3.4. Analyses par Microscopie Electronique en Transmission 138
III.2.3.5. Conclusion de l'étude 140
III.3. Détermination d'une loi de décroissance de surface métallique 141
III.4. Tests catalytiques des échantillons de catalyseur post mortem 144
III.4.1. Présentation des essais catalytiques 145
III.4.2. Modélisation d'un réacteur piston isotherme 145
III.4.3. Etablissement de lois d'activité pour chaque réaction étudiée 150
III.5. Conclusion du troisième chapitre 152

Chapitre IV Etude expérimentale de la désactivation du catalyseur à l'échelle d'un réacteur milli-structuré à lit fixe 155

IV.1. Description des bancs d'essais et des réacteurs milli-structurés 156
IV.1.1. Le banc d'essais BANJO 156
IV.1.2. Le banc d'essais SYDGAHR 158
IV.1.3. Les réacteurs milli-structurés 159
IV.1.3.1. Réacteur monocanal – Version A 160
IV.1.3.2. Réacteur monocanal – Version B 161
IV.2. Essais de vieillissement 162
IV.2.1. Effets des conditions opératoires sur la perte d'activité du catalyseur 162
IV.2.1.1. Influence de la température opératoire sur la désactivation 163
IV.2.1.2. Influence de la pression opératoire sur la désactivation 166
IV.2.2. Evolution du profil de température le long du réacteur au cours du temps ... 166
IV.2.3. Comparaison des deux versions de réacteur 169
IV.3. Prélèvements d'échantillons de catalyseur et analyses *post mortem* 171
IV.3.1. Prélèvements des échantillons de matériau catalytique 172
IV.3.2. Analyses des échantillons *post mortem* 173
IV.3.2.1. Analyses des surfaces métalliques et surfaces spécifiques 173

IV.3.2.2. Analyses thermogravimétriques 175
IV.3.3. Tests catalytiques des échantillons de catalyseur post-mortem 180
IV.3.3.1. Présentation des tests catalytiques 180
IV.3.3.2. Perte d'activité catalytique et perte de surface métallique 181
IV.3.3.3. Vérification de la validité des lois d'activité 183
IV.3.3.3.1. Echantillon prélevé en zone n°5 183
IV.3.3.3.2. Echantillons prélevés en zone n°1 185
IV.3.3.3.3. Echantillons prélevés en zone n°2 187
IV.3.3.3.4. Echantillon prélevé en zone n°3 188
IV.4. Conclusion du quatrième chapitre 190

Chapitre V Modélisation des performances du réacteur milli-structuré à lit fixe au cours du temps 193

V.1. Problématique de la modélisation des milieux poreux 194
V.2. Description du modèle numérique 197
V.2.1. Equation de conservation de la quantité de mouvement 198
V.2.2. Transport de la matière 199
V.2.2.1. Équation de conservation de la matière à l'échelle du lit fixe 199
V.2.2.2. Expression du coefficient de dispersion 200
V.2.2.3. Équation de conservation de la matière à l'échelle du grain de catalyseur 202
V.2.3. Transport de l'énergie 204
V.2.3.1. Équation de conservation de l'énergie à l'échelle du lit fixe 204
V.2.3.2. Équation de conservation de l'énergie à l'échelle du grain de catalyseur 205
V.2.3.3. Modèle de représentation du transfert thermique à la paroi h_P - λ_{eq} 205
V.2.3.4. Equation de conservation de l'énergie dans la paroi du réacteur ... 207
V.3. Validation du modèle cinétique en modèle réacteur milli-structuré 208
V.3.1. Géométrie et hypothèses du modèle 208
V.3.2. Validation du modèle cinétique 210
V.3.2.1. Comportement thermique du réacteur et taux de conversion de CO_2 210
V.3.2.2. Profil de température au sein du lit fixe 212
V.4. Modélisation de la désactivation 213
V.4.1. Modélisation simplifiée de la désactivation 213
V.4.1.1. Résultats de la simulation avec la version B du réacteur milli-structuré 214

V.4.1.2. Résultats de la simulation avec la version A du réacteur milli-structuré 218
V.4.2. Modélisation avec les lois de désactivation établies 219
V.4.3. Comparaison des deux modélisations de l'activité 225
V.4.3.1. Comparaison des deux modélisations de l'activité avec la version B du réacteur milli-structuré 225
V.4.3.2. Comparaison des deux modélisations de l'activité avec la version A du réacteur milli-structuré 227
V.5. Conclusion du cinquième chapitre 228

Conclusions générales et perspectives 231

Références bibliographiques 241

Annexe 1 – Evolution du rayon de la particule dans le cas d'un frittage par vieillissement d'Ostwald 253

Annexe 2 – Modèle de Sehested 257

Annexe 3 – Vérification de l'absence de limitations diffusionnelles 261

Annexe 4 – Simplification du bilan d'énergie à l'échelle du lit fixe 265

Abréviations et symboles

Notations latines

$a_{eq,i}$	Activité du constituant i à l'équilibre thermodynamique
$a_j(t)$	Activité du catalyseur relative à la réaction j au temps t
a_m	Surface occupée par un atome de Ni égale à 6,51 10^{-20} m^2
a_s	Surface spécifique externe du catalyseur en m^{-1}
C	Concentration molaire en mol m^{-3}
c_p	Capacité calorifique en J kg^{-1} K^{-1}
$C_{g,i}$	Concentration molaire de l'espèce i dans le gaz en mol m^{-3}
$C_{s,i}$	Concentration molaire de l'espèce i dans le solide en mol m^{-3}
d	Diamètre moyen des particules en m
d_c	Diamètre moyen de cristallites en m
d_p	Diamètre moyen des pores du catalyseur en m
D_i	Coefficient de dispersion du constituant i en m^2 s^{-1}
D_{eff}	Coefficient de diffusion effectif en m^2 s^{-1}
D_K	Coefficient de diffusion de Knudsen en m^2 s^{-1}
D_m	Coefficient de diffusion moléculaire en m^2 s^{-1}
$D(t)$	Dispersion métallique au temps t
e	Épaisseur de la paroi en m
E_a	Énergie d'activation en J mol^{-1}
F_i	Débit molaire du constituant i en mol s^{-1}
H_k	Energie de liaison au niveau du site k
h	Coefficient d'échange thermique en W m^{-2} K^{-1}
h_P	Coefficient d'échange thermique entre le lit et la paroi en W m^{-2} K^{-1}
h_s	Coefficient d'échange thermique fluide-solide en W m^{-2} K^{-1}
j_i	Flux de dispersion massique du constituant i en kg m^{-2} s^{-1}
K	Perméabilité d'un milieu poreux en m^2
$k_{0,j}$	Facteur pré-exponentiel de la constante cinétique de la réaction j en mol kg^{-1}_{cata} s^{-1}
$K_{0,i}$	Facteur pré-exponentiel de la constante d'adsorption du constituant i en bar^{-1}
k_B	Constante de Boltzmann en $m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$
$K_{eq,j}$	Constante d'équilibre thermodynamique de la réaction j
K_i	Constante d'adsorption du constituant i en bar^{-1}
k_j	Constante cinétique de la réaction j en mol kg^{-1}_{cata} s^{-1}

k_j'	Constante cinétique apparente de la réaction j en mol kg^{-1}_{cata} s^{-1}
k_s	Coefficient de transfert de matière fluide-solide en m s^{-1}
L	Longueur caractéristique en m
lp	Libre parcours moyen d'une molécule en m
M	Masse molaire en kg mol^{-1}
n	Ordre de la réaction
N_{H_2}	Quantité d'hydrogène en mol kg^{-1}
N_T	Nombre total de sites actifs
P	Pression en bar
P_i	Pression partielle du constituant i en bar
$p°$	Pression de référence égale à 1 bar
Q	Terme source volumique d'énergie en W m^{-3}
Q_{ad}	Chaleur d'adsorption en J mol^{-1}
Q_N	Débit volumique dans les conditions normales de température et pression en m^3 s^{-1}
Q_R	Quotient de réaction
r	Rayon de la particule en m
R	Constante universelle des gaz parfaits en J mol^{-1} K^{-1}
r_j	Vitesse de la réaction j en mol m^{-3}_{cata} s^{-1} ou mol kg^{-1}_{cata} s^{-1}
r_i	Vitesse de formation du constituant i en mol m^{-3}_{cata} s^{-1} ou mol kg^{-1}_{cata} s^{-1}
s	Terme source massique en kg s^{-1} m^{-3}
S	Surface métallique en m^2/g_{cata}
S_i	Sélectivité vers le constituant i
t	Temps en s
T	Température en °C
T_g	Température de la phase gaz en °C
T_s	Température de la phase solide en °C
u	Vitesse superficielle en m s^{-1}
v	Vitesse en m s^{-1}
$GHSV$	Gas Hourly Space Velocity correspondant au rapport du débit volumique entrant en conditions normales sur le volume du réacteur, en h^{-1}
W	Débit massique en kg s^{-1}
X_{CO_2}	Taux de conversion du CO_2
x_i	Fraction molaire du constituant i
Y_{CH_4}	Rendement en CH_4

Notations grecques

β	Coefficient de Forchheimer en m^{-1}
β	Largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction en radian
$\Delta_r G$	Enthalpie libre de la réaction en J mol^{-1}
$\Delta_r H$	Enthalpie de la réaction en J mol^{-1}
$\Delta_r S$	Entropie de la réaction en J mol^{-1} K^{-1}
ε	Porosité du lit fixe
η	Viscosité cinématique en m^2 s^{-1}
θ	Angle en degré
θ_i	Taux de recouvrement de l'espèce i
λ	Conductivité thermique en W m^{-1} K^{-1}
λ	Longueur d'onde du faisceau incident égal à 1,5406 Å
λ_{eq}	Conductivité thermique équivalente du milieu poreux en $W.m^{-1}.K^{-1}$
μ	Viscosité dynamique en Pa s
$\nu_{i,j}$	Coefficient stœchiométrique du constituant i dans la réaction j
ρ	Masse volumique en kg m^{-3}
τ	Tortuosité d'un milieu poreux
ω_i	Fraction massique du constituant
Ψ	Facteur de dilution $\Psi = m_{SiC}/m_{cata}$

Indices

0	Composante stagnante ou indice relatif au temps zéro (état initial)
ax	Direction axiale de l'écoulement
C	Relatif au fluide caloporteur
cata	Relatif au catalyseur
d	Relatif à la dispersion ou à la désactivation
eq	Relatif à un équilibre
f	Relatif au fluide
g	Relatif au gaz
i	Relatif au constituant i
j	Relatif à la réaction j
k	Relatif au site k
lit	Relatif au lit fixe
p	Relatif à l'intérieur du catalyseur

P	Relatif à la paroi
pic	Relatif au pic de température
rad	Direction radiale à l'écoulement
réel	Relatif à l'expérimental
ref	Evalué à la température de référence
s	Relatif au solide (grain de catalyseur)
sint	Relatif au au frittage

Exposants

$*$	Relatif à un référentiel molaire
*	Site actif
0	Relatif à l'état standard des corps purs à 298 K
e	Relatif à l'entrée d'un réacteur ouvert
n	Ordre de frittage d'une loi puissance simple
m	Ordre de frittage d'une loi puissance généralisée
s	Relatif à la sortie d'un réacteur ouvert
app	apparent

Nombres adimensionnels

Ca	Nombre de Carberry : $Ca = r^{app}\left(d/6\right)/(k_s C_A)$
Kn	Nombre de Knudsen : $Kn = l_p/d_p$
Nu_d	Nombre de Nusselt particulaire : $Nu = hd/\lambda_g$
Pe_m	Nombre de Péclet matière particulaire : $Pe_m = d.u/D$
Pe_d	Nombre de Péclet thermique particulaire : $Pe_d = Re_d.Pr$
Pr	Nombre de Prandtl : $Pr = \mu.Cp/\lambda_g$
Re_d	Nombre de Reynolds particulaire : $Re_d = \rho.u.d/\mu$
Sc	Nombre de Schmidt : $Sc = \mu/(\rho D)$
Sh_d	Nombre de Sherwood particulaire : $Sh = k_s d/D$

Introduction générale

Depuis ces dernières années, la surproduction de gaz à effet de serre, due aux activités humaines et notamment à l'utilisation des énergies fossiles, a entraîné le réchauffement de la planète (Figure I.1). L'accord de Paris, ratifié en fin d'année 2016, vise à limiter l'augmentation de la température moyenne en-deçà de + 2°C (par rapport à la fin du XX^{ème} siècle), et de s'efforcer de la limiter à + 1,5°C d'ici la fin du XXI^{ème} siècle, de manière à réduire l'impact du réchauffement climatique ainsi que les risques associés (COP 21, 2015). Pour que l'objectif des + 2°C soit probable d'ici la fin du XXI^{ème} siècle, les scénarios prévoient une réduction des émissions de gaz à effet de serre de 56% en 2050 par rapport à 2010 et zéro émission en 2100, impliquant un niveau de concentrations atmosphériques de gaz à effet de serre (équivalent CO_2) maintenus autour de 450 ppm (GIEC, 2014).

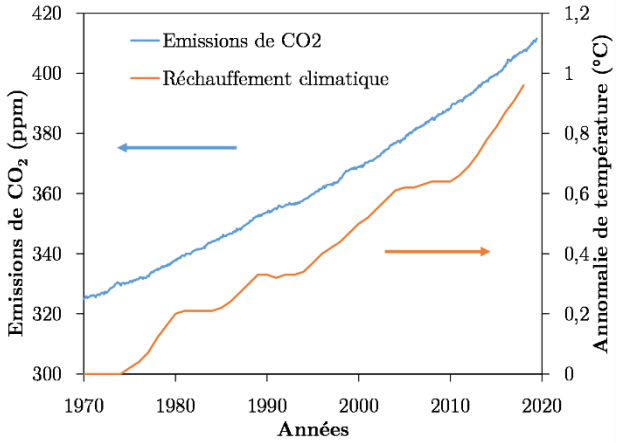


Figure I.1 – Comparaison des émissions de CO_2 (exprimées en ppm) et des anomalies de températures (exprimées en °C) entre 1970 et 2018 – d'après NASA's Goddard Institute for Space Studies (NASA/GISS, 2018)

En France, la loi de transition énergétique pour la croissance verte (2015) prévoit d'abaisser de 40% les émissions de gaz à effet de serre en 2030 par rapport à 1990, de diversifier la production d'électricité et de baisser à 50% la part du nucléaire à l'horizon 2025. De plus, elle projette de porter la part des énergies renouvelables à 32% de la consommation finale d'énergie et à 40% de la production d'électricité en 2030 (Ministère de la transition écologique et solidaire, 2015). Au niveau de l'Union européenne, l'ensemble des Etats membres s'est engagé à porter la part des énergies renouvelables à au moins 27% de la consommation d'énergie de l'Union d'ici à 2030 (EU Action Climate

Strategies and Targets, 2014).

Depuis ces dix dernières années, une importante expansion de la production d'électricité renouvelable a entraîné une croissance de la production éolienne d'environ 22%/an, tandis que la production solaire a augmenté de 46%/an (Blanco et Faaij, 2018). En 2017, la forte pénétration des énergies éoliennes et solaires en Europe a permis de produire autant d'électricité à partir de sources renouvelables qu'à partir de charbon (Figure I.2). Cependant, le principal inconvénient des énergies de sources renouvelables demeure leur production intermittente, localisée et non contrôlée. Ce qui a pour conséquence de créer un déséquilibre temporel et géographique entre le site de production et de consommation.

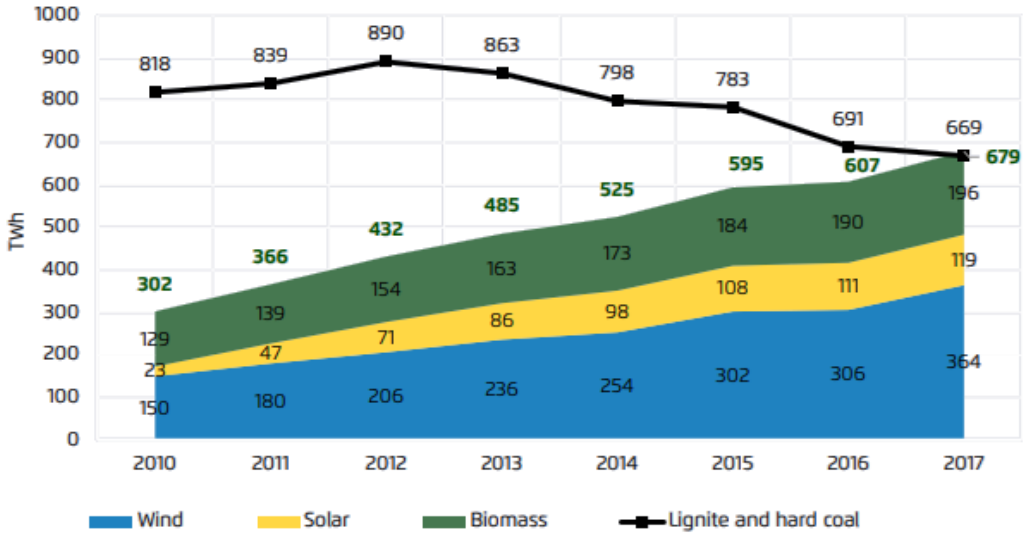


Figure I.2 – Production d'électricité à partir de charbon et de sources renouvelables (Agora et Sandbag, 2018)

Il existe alors la notion de flexibilité du système électrique, qui permet de répondre aux fluctuations entre l'offre et la demande de production électrique de sources renouvelables (Blanco et Faaij, 2018). Cette notion comprend :

- l'expansion du réseau, pour traiter de la composante spatiale
- le stockage électrique, pour traiter de la composante temporelle
- des ratios optimums de production d'électricité à partir de sources éoliennes et solaires de manière à réduire les besoins de stockage.
- les mesures liées à la demande (DSM) qui traitent de la composante temporelle et qui peuvent être en concurrence directe avec le stockage. Elles permettent de déplacer les pics de la charge dans le but de la rendre plus

stable en modifiant et en façonnant la demande en électricité pour qu'elle corresponde à la disponibilité de la production d'électricité basée sur les énergies renouvelables.

- le « curtailment » puisque dans certains cas, le surplus de production ne vaut pas la peine d'être récupéré, il ne s'agit que d'un nombre d'heures limité au cours de l'année.

Aujourd'hui les seules alternatives pour le stockage saisonnier d'électricité à grande échelle sont les stations de pompage. Elles sont cependant limitées à des emplacements géographiques précis et entraînent une importante empreinte hydrique. Elles sont habituellement utilisées pour le stockage de moins d'une semaine (Blanco et Faaij, 2018).

Il est alors nécessaire de trouver une voie de stockage permettant l'intégration massive de la production renouvelable avec des périodes d'excédents et de déficits de production annuels (Figure I.3). Les excédents sont estimés en France, à 15 TWh en 2030 et entre 44 et 91 TWh en 2050 (ADEME et al., 2014). De plus, cette voie de stockage doit permettre des durées de stockage de plusieurs mois correspondant à des périodes de surproduction prolongées.

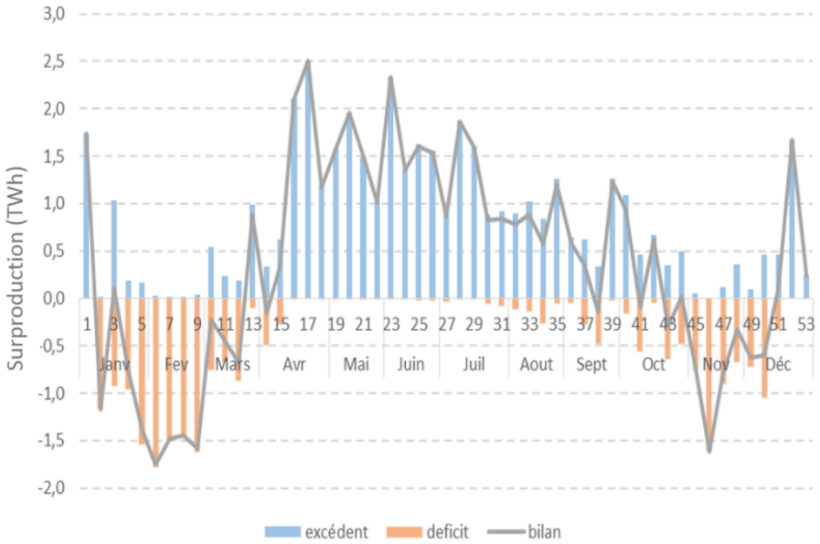


Figure I.3 – Prévisions d'excédents et de déficits annuels de la production française d'électricité à l'horizon 2050 – Scénario ADEME (ADEME *et al.*, 2014)

Le stockage sur un vecteur gaz combustible : l'hydrogène et/ou le méthane de synthèse, appelé Power-to-Gas, présenté Figure I.4, est une solution de choix. En effet, seul le réseau de transport et de stockage de gaz naturel, existant en France et en Europe, offre cette capacité de stockage, estimé en France à 130 TWh. Aussi, il permet

d'équilibrer l'offre et la demande de consommation électrique sur deux sites différents et de bénéficier d'une diversité lors du déstockage dans des usages tels que le chauffage, le transport, la chimie ou l'électricité (cf. Figure I.5).

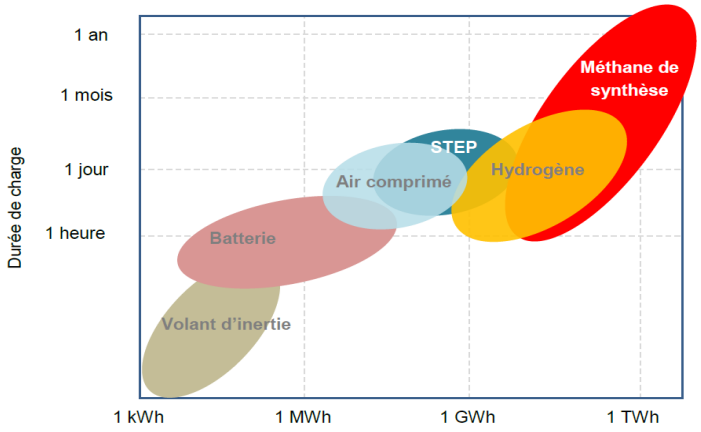


Figure I.4 – Durée et capacité de charge de différentes technologies de stockage (ADEME *et al.*, 2014)

Il est possible de citer encore le Power-to-Liquid, permettant de transformer le surplus de production électrique en hydrocarbures liquides, methanol ou DME par exemple ; puisque les liquides ont une densité énergétique élevée, et où les installations déjà existantes peuvent être exploitées.

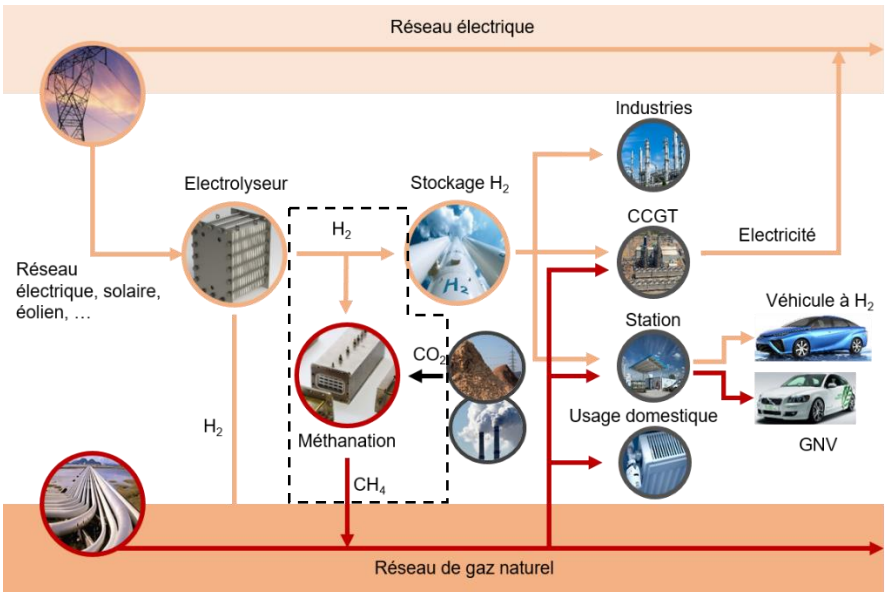


Figure I.5 – Illustration du Power-to-Gas (Try, 2018)

Le Power-to-Hydrogen est un procédé pour lequel le surplus de production

d'électricité est converti en hydrogène par électrolyse de l'eau. C'est une conversion directe donc moins chère et plus efficace que les autres procédés de conversion indirecte, comme le Power-to-SNG ou le Power-to-Liquid. Une certaine quantité d'hydrogène peut être introduite dans les réseaux mais cette quantité est limitée par les problèmes de compatibilité des matériaux en aval et par les usages (diminution du PCS et de la densité par rapport au méthane). Actuellement, la teneur est limitée à 6% en France, mais est proche de zéro dans la pratique.

Le Power-to-SNG (SNG : Substitute Natural Gas) est un procédé en deux étapes. Après électrolyse de l'eau, l'hydrogène est combiné au dioxyde de carbone dans un réacteur de méthanation pour obtenir du méthane, appelé SNG pour Substitue Natural Gas. Les avantages du Power-to-SNG sont divers : le méthane de synthèse est injectable en très grande quantité sur le réseau de gaz naturel. Il est transportable par les infrastructures déjà existantes pour le gaz naturel. Il permet de valoriser le dioxyde de carbone par exemple issu de fumées industrielles ou de fermer le cycle du carbone s'il est issu d'une capture atmosphérique ou de la biomasse. C'est la solution la plus adaptée pour le stockage de longue durée (ADEME *et al.*, 2014).

En l'absence d'intégration énergétique, le rendement global du procédé de Power-to-SNG est estimé par Bouallou *et al.* à 54% (Bouallou, 2015). De plus, le coût de production du méthane de synthèse reste relativement élevé comparé au coût de production du gaz naturel. Il se situerait entre 70 et 100 €/MWh en 2050 contre 20 à 30 €/MWh pour le gaz naturel actuellement (ADEME *et al.*, 2014). Même si le coût de production du méthane de synthèse est fortement dépendant de la configuration du système dans lequel il est intégré. Par exemple, dans le cas d'un couplage avec une unité de bio-méthane de 5 MW, le coût de production du méthane de synthèse est divisé par deux entre 1200 FLH et 3000 FLH (FLH = Full Load hours, la durée annuelle de l'opération) (Götz *et al.*, 2016).

La réaction de méthanation de CO_2 est une réaction catalysée par voie chimique ou biologique. Tandis que la première convertit le CO_2 et l'H_2 entre 300 et 550°C au sein d'un réacteur catalytique, la seconde utilise des micro-organismes, au sein d'une solution aqueuse, entre 40 et 70°C. Le volume de réacteur utilisé en catalyse chimique est alors bien plus faible que celui nécessaire en catalyse biologique pour traiter un même flux de gaz en entrée (Götz *et al.*, 2016).

Dans la suite, seule la catalyse chimique sera étudiée.

La réduction du dioxyde de carbone, en phase gazeuse, en méthane est une étape difficile puisque le carbone est dans son état d'oxydation maximal (passage du degré

d'oxydation + IV à – IV). La barrière énergétique à franchir est donc importante. Ainsi, l'utilisation d'un catalyseur est nécessaire afin d'obtenir une vitesse et une sélectivité en méthane acceptables.

Quel que soit le type de réacteur, la désactivation du catalyseur intervient au cours du temps. Elle se traduit par la perte de l'activité catalytique et/ou de la sélectivité du catalyseur qui, à l'échelle d'une unité de Power-to-Gas, conduira à une dégradation de la qualité du gaz produit, jusqu'à ce que le gaz produit ne respecte possiblement plus les spécifications d'injection dans le réseau de gaz. Les objectifs de la thèse sont de comprendre et modéliser les principaux mécanismes de désactivation qui interviennent en réacteur à lit fixe milli-structuré sur un catalyseur commercial Ni/Al_2O_3 (14-17% massique Ni). Pour cela une approche expérimentale sera menée à différentes échelles, de quelques milligrammes à plusieurs grammes de catalyseur; de manière à identifier les paramètres clés régissant la désactivation du catalyseur afin de proposer un modèle couplé cinétique/désactivation à l'échelle d'un canal de réacteur-échangeur milli-structuré à lit fixe.

Ces travaux de thèses sont issus d'une collaboration entre le CEA Grenoble (Laboratoire des Echangeurs et Réacteurs) et l'ICPEES à Strasbourg (UMR 7515). Au total, un tiers de la thèse a été mené à Strasbourg et deux tiers à Grenoble. Cette thèse est financée par le CEA Grenoble, l'entreprise ATMOSTAT et l'ADEME.

Ce manuscrit est structuré en cinq chapitres :

- Le premier chapitre aborde l'état de l'art de la catalyse en méthanation de dioxyde de carbone. Les aspects de cinétiques hétérogènes et de désactivation des catalyseurs supportés sont présentés.
- Le deuxième chapitre se concentre sur l'étude cinétique de la réaction de méthanation de CO_2 (voies directe et indirecte) à pression atmosphérique, dans la gamme de température 350°C-450°C, en l'absence de limitations diffusionnelles

de matière et thermiques externes et internes au grain catalytique
- Le troisième chapitre présente la caractérisation du frittage des particules métalliques en conditions hydrothermales maîtrisées et traite de l'impact du frittage sur les performances catalytiques.
- Le quatrième chapitre porte sur l'étude expérimentale de la désactivation du catalyseur en réacteur milli-structuré à lit fixe.
- Le cinquième et dernier chapitre présente la modélisation du canal de réacteur milli-structuré à lit fixe permettant de simuler le comportement du réacteur au cours du temps grâce à un modèle couplé de cinétique-désactivation.

La description du modèle cinétique a fait l'objet d'une publication :

- Champon, I., Bengaouer, A., Chaise, A., Thomas, S. et Roger, A.-C. (2019) Carbon dioxide methanation kinetic model on a commercial Ni/Al_2O_3 catalyst. Journal of CO_2 Utilization, vol. 34, p. 256-265.

Les résultats de thèse ont été présentés aux conférences suivantes :

1. **Société Française du Génie des Procédés (SFGP), Nancy, France, Juillet 2017 – Communication par affiche**

« Compréhension des mécanismes de désactivation d'un catalyseur de méthanation de dioxyde de carbone »

I. Champon, A.C. Roger, A. Bengaouer

2. **Groupe d'Etude en Catalyse (GECat), Tregunc, France, Mai 2018 – Communication par affiche**

« Compréhension des mécanismes de désactivation d'un catalyseur de méthanation de CO_2 en réacteur millistructuré à lit fixe »

I. Champon, A.C. Roger, A. Bengaouer, A. Chaise

Premier prix de la présentation du poster

3. **French Conference on Catalysis 2 (FCCat 2), Fréjus, France, Juin 2019 – Communication par affiche**

« Understanding the deactivation of an industrial Ni/Al_2O_3 catalyst for the CO_2 methanation in a milli-structured fixed-bed reactor-exchanger »

S. Thomas, I. Champon, A. Bengaouer, A. Chaise, A.C. Roger

4. **Natural Gas Conversion Symposium 12 (NGCS 12), San Antonio, Texas, United States, Juin 2019 – Communication orale**

« Understanding and modeling the deactivation of an industrial Ni/Al_2O_3 catalyst for the CO_2 methanation in a milli-structured fixed bed reactor-exchanger »

I. Champon, A. Bengaouer, A. Chaise, S. Thomas, A.C. Roger

Chapitre I
Etat de l'art de la catalyse de la réaction de méthanation de CO_2 : modèles cinétiques et de désactivation

Dans ce chapitre, un état de l'art de la catalyse de la réaction de méthanation de CO_2 est présenté. La première partie se concentre sur une étude bibliographique de la réaction de méthanation de dioxyde de carbone avec tout d'abord quelques aspects très généraux de la réaction. Une étude thermodynamique est ensuite proposée, suivie d'une étude cinétique. Enfin les différents types de réacteurs de méthanation de CO_2 sont évoqués et quelques projets de démonstrateurs industriels de Power-to-SNG sont introduits

La deuxième partie propose un état de l'art de la catalyse hétérogène de la réaction de méthanation de CO_2. Les mécanismes réactionnels généraux sont dans un premier temps établis, puis les différents modèles proposés dans la littérature en méthanation de CO_2, méthanation de CO et pour la réaction de Reverse-Water-Gas-Shift sont exposés.

La troisième partie de ce premier chapitre aborde l'état de l'art de la désactivation des catalyseurs supportés. Les différentes voies de désactivation sont d'abord présentées. Il s'ensuit le descriptif de différents modèles de désactivation des catalyseurs.

I.1. Etat de l'art de la méthanation du dioxyde de carbone

I.1.1. Généralités sur la réaction de méthanation de CO_2

La réaction d'hydrogénation du dioxyde de carbone, encore appelée méthanation du dioxyde de carbone a été découverte par le prix Nobel Paul Sabatier (Sabatier et Senderens, 1902) sur un catalyseur à base de Nickel, dans la gamme de température 200-250°C, à pression atmosphérique. Cette réaction combine de l'hydrogène et du dioxyde de carbone pour obtenir du méthane et de l'eau. Elle est équilibrée et fortement exothermique. L'équation de réaction est la suivante :

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O \qquad (\Delta_r H^0_{298K} = -165\ kJ.mol^{-1}) \qquad \text{I.1}$$

La réaction de méthanation à partir de CO_2, peut aussi être une combinaison de la réaction de Reverse Water Gas Shift (RWGS) et de la réaction d'hydrogénation du monoxyde de carbone en méthane dont les équations sont :

$$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O \qquad (\Delta_r H^0_{298K} = 41\ kJ.mol^{-1}) \qquad \text{I.2}$$

$$CO + 3H_2 \rightleftharpoons CH_4 + H_2O \qquad (\Delta_r H^0_{298K} = -206\ kJ.mol^{-1}) \qquad \text{I.3}$$

I.1.2. Analyse thermodynamique

I.1.2.1. Méthodologie

L'analyse de l'équilibre thermodynamique renseigne sur les valeurs de conversions, sélectivités et rendements limites qu'il est possible d'atteindre pour des conditions de température, pression et composition fixées.

En utilisant la méthode de minimisation de l'énergie libre de Gibbs, il est possible de calculer la composition à l'équilibre d'un système réactionnel (Gao *et al.*, 2012). L'avantage de cette méthode est qu'elle ne prend pas en considération les constantes d'équilibres de réactions individuelles d'un système composé de plusieurs réactions

chimiques mais nécessite seulement le choix *a priori* des espèces chimique pouvant exister.

Une étude thermodynamique complète a été proposée par Gao *et al.* (2012) pour les réactions de méthanation de CO et CO_2. Dix réactions sont considérées avec un mélange $H_2/CO/CO_2$: outre les trois réactions précédemment citées (Equations I.1, I.2 et I.3), ils considèrent les réactions conduisant à la formation de carbone solide (Tableau I.1), la réaction inverse du reformage à sec et les réactions de Fischer-Tropsch.

Dans le cas de la méthanation de CO_2, en conditions stœchiométriques ($H_2/CO_2 = 4$), ils démontrent par le calcul que le carbone solide et les molécules possédant plusieurs atomes de carbones ne sont présents qu'à l'état de traces à l'équilibre thermodynamique, entre 200°C et 800°C, pour des pressions comprises entre 1 et 100 atm. Au contraire, les calculs thermodynamiques prévoient que du carbone solide est obtenu abondamment (jusqu'à 50% de rendement) pour un ratio $H_2/CO_2 = 2$ et des températures inférieures à 500°C à 1 et 30 atm.

Tableau I.1 – Réactions conduisant à la formation de carbone solide

Réaction de Boudouard	$2\,CO \rightleftharpoons C_{(s)} + CO_2$	$\Delta_r H^0_{298K} = -172\ kJ.mol^{-1}$	I.4
Craquage du méthane	$CH_4 \rightleftharpoons 2\,H_2 + C_{(s)}$	$\Delta_r H^0_{298K} = 75\ kJ.mol^{-1}$	I.5
Réduction de CO	$CO + H_2 \rightleftharpoons C_{(s)} + H_2O$	$\Delta_r H^0_{298K} = -131\ kJ.mol^{-1}$	I.6
Réduction de CO_2	$CO_2 + H_2 \rightleftharpoons C_{(s)} + 2\,H_2O$	$\Delta_r H^0_{298K} = -90\ kJ.mol^{-1}$	I.7

I.1.2.2. Résultats

En considérant les résultats obtenus par Gao *et al.* (2012), l'équilibre chimique est calculé ici dans le cas de la méthanation de CO_2, en conditions stœchiométriques

(Figure I.1). Deux réactions indépendantes sont prises en compte : la réaction de méthanation de CO_2 et la réaction de RWGS.

De la condition d'équilibre chimique est obtenue la constante d'équilibre thermodynamique relative à la réaction j. Cette dernière permet de caractériser l'état du système à l'équilibre en fonction de la température et de la pression :

$$K_{j,eq}(T) = \exp\left(\frac{-\Delta_r G_j°(T)}{RT}\right) = \prod_i a_{eq,i}^{\nu_{i,j}} \qquad \text{I.8}$$

où $\nu_{i,j}$ est le coefficient stœchiométrique du constituant i pour la réaction j, et $a_{eq,i}$ est l'activité du constituant i à l'équilibre thermodynamique.

L'enthalpie libre standard associée à la réaction j, $\Delta_r G_j°(T)$, est calculée d'après :

$$\Delta_r G_j°(T) = \Delta_r H°(T) - T.\Delta_r S_j°(T) \qquad \text{I.9}$$

à partir des données de McBride *et al.* (1993).

Le taux de conversion de CO_2, la sélectivité en méthane et le rendement en méthane sont définis par :

$$X_{CO_2} = \frac{F^e_{CO_2} - F^s_{CO_2}}{F^e_{CO_2}} \qquad \text{I.10}$$

$$S_{CH_4} = \frac{F^s_{CH_4}}{F^e_{CO_2} - F^s_{CO_2}} \qquad \text{I.11}$$

$$Y_{CH_4} = \frac{F^s_{CH_4}}{F^e_{CO_2}} \qquad \text{I.12}$$

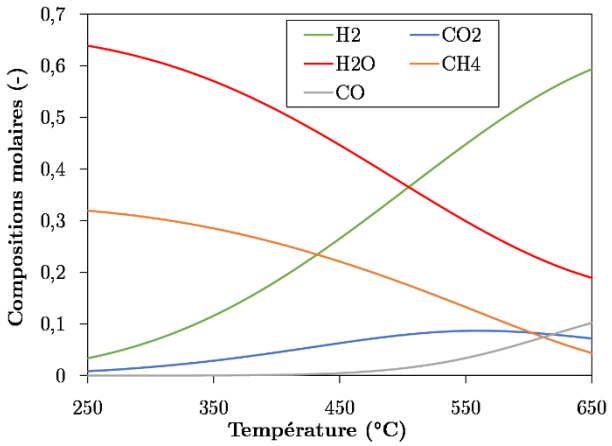


Figure I.1 – Compositions molaires du système réactionnel de la réaction de méthanation de CO_2 à l'équilibre thermodynamique en conditions stœchiométriques, P = 1 bar

La Figure I.1 représente l'évolution de la composition du système réactionnel de méthanation de CO_2 à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température pour une pression de 1 bar. A faible température (250°C), les produits de réaction à l'équilibre thermodynamique sont majoritairement le méthane et l'eau. L'augmentation de température, entre 450°C et 650°C favorise la formation de CO via la réaction de Reverse Water Gas Shift, et dans le même temps, les compositions en CO_2 et H_2 n'ayant pas réagi augmentent et la composition en CH_4 formé diminue. Lorsque la température atteint 550°C, la composition en CO_2 atteint sa valeur maximale, puis diminue légèrement, signe que la réaction de Reverse Water Gas Shift est majoritaire.

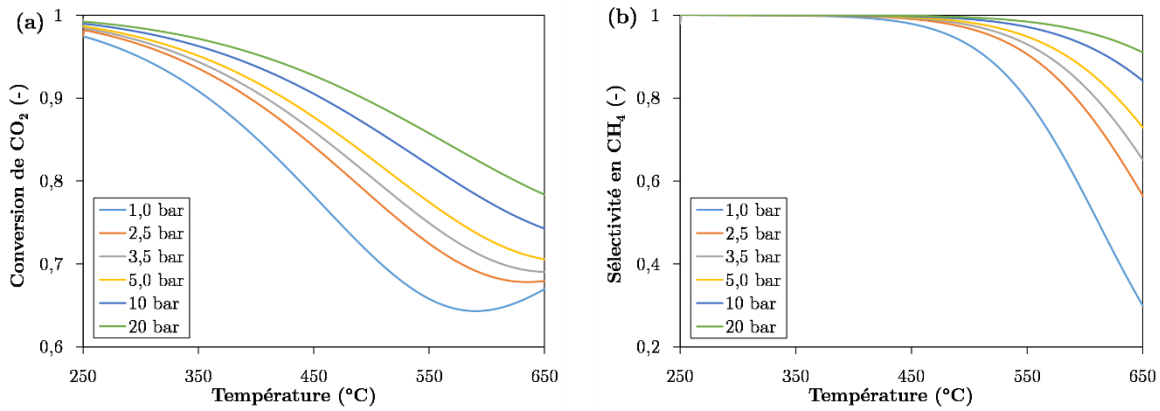


Figure I.2 – (a) Evolution du taux de conversion de CO_2 et (b) évolution de la sélectivité en CH_4 à l'équilibre thermodynamique en conditions stœchiométriques en fonction de la température et de la pression

D'après les Figure I.2 (a) et (b), le taux de conversion de CO_2 et la sélectivité en méthane à l'équilibre thermodynamique respectivement sont favorisés à faible température et à pression élevée. En effet, étant donné que la réaction de méthanation du dioxyde de carbone est exothermique, une diminution de température favorise la réaction dans le sens direct d'après la loi de Van't Hoff. Une augmentation de pression, quant à elle, favorise la réaction dans le sens d'une diminution des quantités de matière en phase gaz, c'est-à-dire dans le sens direct, d'après la loi de modération de le Châtelier. Etant donné que le taux de conversion de CO_2 et la sélectivité en méthane évoluent dans le même sens, le rendement en méthane est, lui aussi, favorisé à faible température et à pression élevée (Figure I.3).

A 500°C, le fait d'augmenter de pression de 1 à 10 bar permet d'augmenter la conversion de CO_2 à l'équilibre de 70 à 87%. Parallèlement, la sélectivité en méthane augmente de 94 à 99%. Lorsque la pression est doublée, soit égale à 20 bar, la conversion augmente seulement de 87 à 90% pour une sélectivité quasi identique.

La température influence davantage les taux de conversion de CO_2 que les sélectivités en méthane. En effet, une augmentation de température de 250 à 450°C entraîne une forte diminution du taux de conversion pour une sélectivité en méthane quasi constante et proche de 1.

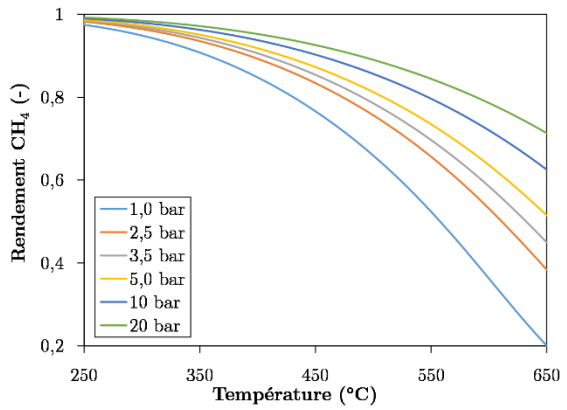


Figure I.3 – Evolution du rendement en méthane à l'équilibre thermodynamique en conditions stœchiométriques en fonction de la température et de la pression

I.1.3. Analyse cinétique

I.1.3.1. Définitions

Le recours à un catalyseur permet d'activer une réaction thermodynamiquement possible pour laquelle la vitesse de la réaction est très faible sans cette activation. Le catalyseur est donc une substance qui permet d'augmenter la vitesse de la réaction chimique par la formation d'un intermédiaire réactionnel qui engendre une voie de synthèse des produits différente et plus rapide. Il remplace une (ou plusieurs) étape(s) de synthèse difficile(s) par des étapes plus faciles pour lesquelles l'écart énergétique entre deux étapes successives est plus faible (Figure I.4). Le catalyseur est régénéré en fin de réaction.

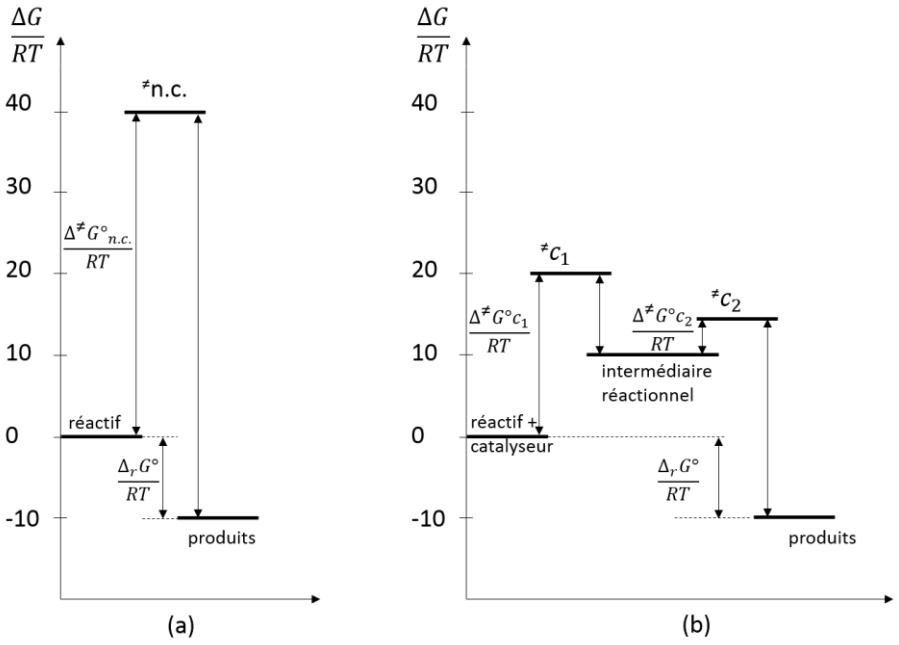


Figure I.4 – Diagramme de comparaison des enthalpies libres dans une réaction monomoléculaire non catalysée (a) et catalysée (b), issu de (Scacchi *et al.*, 2011)

Il est possible de différencier la catalyse hétérogène de la catalyse homogène. Alors que la catalyse homogène met en œuvre le catalyseur, les réactifs et les produits dans une seule phase, la catalyse hétérogène correspond à un processus catalytique à l'interface entre la surface du catalyseur qui est généralement sous forme solide et la (ou les) phase(s) où sont présents les réactifs et produits. Les catalyseurs hétérogènes

présentent de nombreux avantages par rapport aux catalyseurs homogènes. Préférés dans le cas de productions industrielle ou pilote et pour la conception de réacteurs, ils engendrent moins de difficultés de séparation et récupération et sont en général plus stables thermiquement.

I.1.3.2. Les catalyseurs

Les catalyseurs hétérogènes se présentent le plus souvent sous forme solide : poudre, extrudats, mais ils peuvent aussi être déposés en surface d'une paroi, c'est par exemple le cas pour les réacteurs à micro-canal réactif. Il est évident que la mise en forme du catalyseur et le réacteur utilisé sont intimement liés.

Les catalyseurs utilisés en méthanation de CO_2 sont généralement des catalyseurs supportés constitués d'une phase métallique dispersée sur un support oxyde de grande surface spécifique (environ 250 m^2/g) comme l'alumine (Al_2O_3), la cérine (CeO_2) ou la silice (SiO_2). Les sites actifs utilisés, sièges de la réaction chimique, sont les métaux de transition des groupes 8-9 et 10 comme le rhodium, le ruthénium ou le nickel par exemple.

Des courbes « vulcano » permettent de représenter le rôle de la phase active dans l'acte catalytique : l'activité des éléments à droite de cette courbe est limitée par une barrière énergétique de dissociation trop élevée (exemples de la dissociation de CO sur Pt et Pd en Figure I.5), et celle des éléments à gauche est limitée par une trop grande énergie d'adsorption entre le métal et les molécules adsorbées (exemple du Fe en Figure I.5).

Le système catalytique le plus utilisé en méthanation est Ni/Al_2O_3. Le nickel permet d'obtenir une bonne activité et sélectivité en méthane et présente l'avantage d'être peu onéreux. Cependant, il a une tendance à s'oxyder très rapidement en atmosphère oxydante, ce qui est caractéristique des métaux non nobles. Le ruthénium et le rhodium, quant à eux, sont des métaux nobles. En plus de présenter une bonne activité et sélectivité en méthane (même à faible température), ils montrent une bonne résistance à l'oxydation (Ghaib et Ben-Fares, 2018). Le principal inconvénient de ces métaux est leur coût, qui limite leur utilisation (Ghaib et Ben-Fares, 2018; Rönsch *et al.*, 2016).

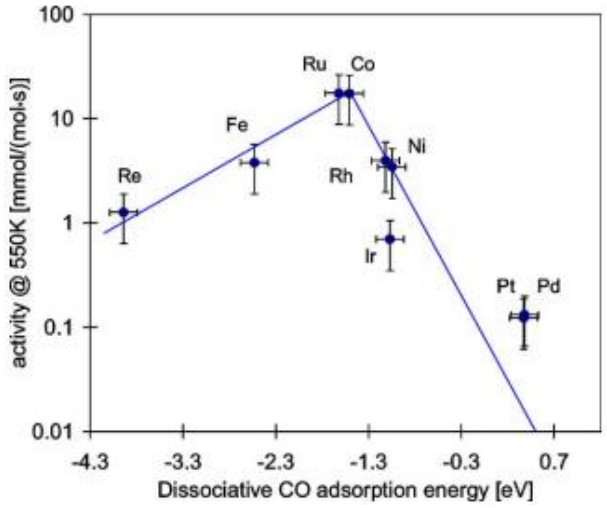


Figure I.5 – Exemple de courbe « vulcano » dans le cas de la méthanation de CO issu de Bligaard *et al.* (2004)

La vitesse de réaction en cinétique hétérogène s'exprime en quantité de réactif transformé par unité de masse de catalyseur et par unité de temps – $mol.g^{-1}.s^{-1}$. Elle est donc d'autant plus grande que la surface de catalyseur et la densité de sites actifs sur cette surface sont importantes. C'est pourquoi les catalyseurs utilisés sont des solides poreux – pour lesquels la surface spécifique est élevée : le support est mis en œuvre pour disperser les particules métalliques. La dispersion est définie comme la fraction de métal exposée sur la fraction totale de métal.

L'alumine est un support peu coûteux présentant une bonne capacité de dispersion des particules métalliques, c'est pourquoi il est très largement utilisé. Depuis ces dernières années, l'oxyde binaire Ce-Zr retient l'attention de par ses propriétés redox, sa très forte stabilité thermique et sa résistance au frittage (Ocampo *et al.*, 2011).

Pour augmenter les performances d'un catalyseur, il est possible d'ajouter des promoteurs pour modifier la basicité de la surface, l'interaction métal-support, ou encore améliorer la dispersion des particules métalliques. Par exemple, avec un catalyseur à base de nickel ou ruthénium sur alumine ou silice, il est possible d'ajouter CeO_2. Cela permettra d'augmenter l'activité et la sélectivité du catalyseur en favorisant la dispersion des particules métalliques et en créant des lacunes d'oxygène (Rynkowski *et al.*, 2000; Trovarelli *et al.*, 1995; Xavier *et al.*, 1999).

Le catalyseur est, par définition, régénéré en fin de réaction. Cependant, au cours du temps, le catalyseur perd de son activité et de sa sélectivité : il se désactive. L'étude de la désactivation des catalyseurs supportés fait l'objet d'un paragraphe, et sera

présentée en partie I.3.

La réaction de méthanation est opérée dans un réacteur catalytique. Il apparait ici la problématique de la mise en œuvre de cette réaction en réacteur puisque c'est une réaction fortement exothermique. D'une part, les températures élevées vont permettre d'augmenter la cinétique de réaction, mais d'autre part, elles sont susceptibles de désactiver le catalyseur. De plus, la réaction est équilibrée et thermodynamiquement favorisée à basses températures. Le design du réacteur doit permettre un compromis de température atteinte au sein du réacteur de manière à obtenir une bonne gestion chimique mais aussi thermique de la réaction.

I.1.4. Réacteurs de méthanation de CO_2 et projets de démonstrateurs

Découvertes au début du 20ème siècle, les réactions de méthanation ont été principalement mises en œuvre pour éliminer les traces résiduelles de CO et CO_2 et ainsi obtenir des gaz de haute pureté lors de la synthèse de l'ammoniac.

Dans les années 1970, pendant la première crise pétrolière, la réaction de méthanation de CO a fait l'objet d'intenses investigations, pour produire du méthane de synthèse à partir de la gazéification du charbon. Plusieurs unités de méthanation de CO ont vu le jour entre les années 1970 et 1980 (Kopyscinski *et al.*, 2011; Rönsch *et al.*, 2016).

Récemment, du fait de l'augmentation des émissions de gaz à effet de serre et de la part croissante des énergies de sources renouvelables (solaire ou éolien) dans la production d'électricité, la réaction de méthanation de CO_2 connait un intérêt nouveau pour produire du méthane de synthèse à partir de dioxyde de carbone issu de la biomasse, de captage des émissions industrielles ou des émissions liées à la production d'électricité par exemple. C'est la définition du Power-to-Gas, telle que proposé par Hashimoto en 1994 (Hashimoto, 1994) et présentée en Figure I.6. Il prévoyait de faire réagir du CO_2 provenant d'un gaz de combustion, de manière à diminuer les émissions de gaz à effet de serre, et de l'hydrogène, formé par électrolyse de l'eau de mer, l'électricité alimentant l'électrolyseur étant d'origine renouvelable (cellules photovoltaïques) pour former du méthane de synthèse.

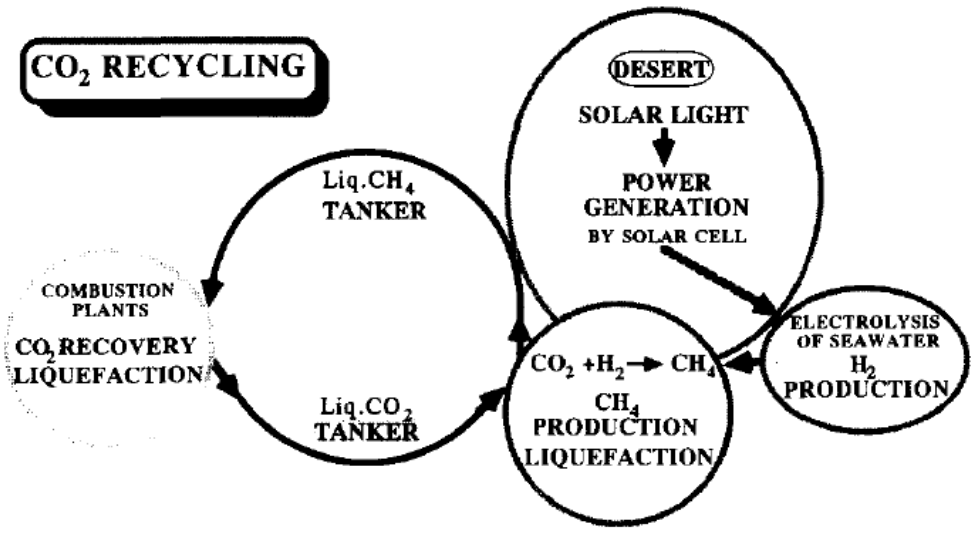


Figure I.6 – Diagramme schématique du recyclage de CO_2 prévu par Hashimoto en 1994 (Hashimoto, 1994)

Les unités de Power-to-SNG reposent alors sur un fonctionnement flexible et intermittent de petites unités, contrairement au cadre de la gazéification du charbon, où des installations de méthanation de CO de très grandes tailles sont en fonctionnement continu. Comme par exemple en Chine, où l'unité de démonstration Qinghua (Haldor Topsoe A/S) produit jusqu'à 1,4 milliards de Nm^3 de SNG par an, soit 1,6 10^5 Nm^3 de SNG par heure (Zeng *et al.*, 2019).

L'apparition de nouvelles méthodes de fabrication de réacteurs ainsi que l'étude approfondie des propriétés des matériaux, libèrent un potentiel d'adaptation et d'optimisation permettant l'industrialisation des procédés de Power-to-SNG.

I.1.4.1. Les réacteurs de méthanation de CO_2

Les réacteurs à deux phases (gaz/solide) utilisés en méthanation de CO_2 sont divers. Ils peuvent être classifiés en réacteurs à lits fixes, réacteurs à lits fluidisés, ou réacteurs structurés (Rönsch *et al.*, 2016).

I.1.4.1.1.Les réacteurs à lits fixes

Les réacteurs à lits fixes sont majoritairement utilisés et peuvent être de deux

types : adiabatiques ou polytropiques, comme présentée en Figure I.7.

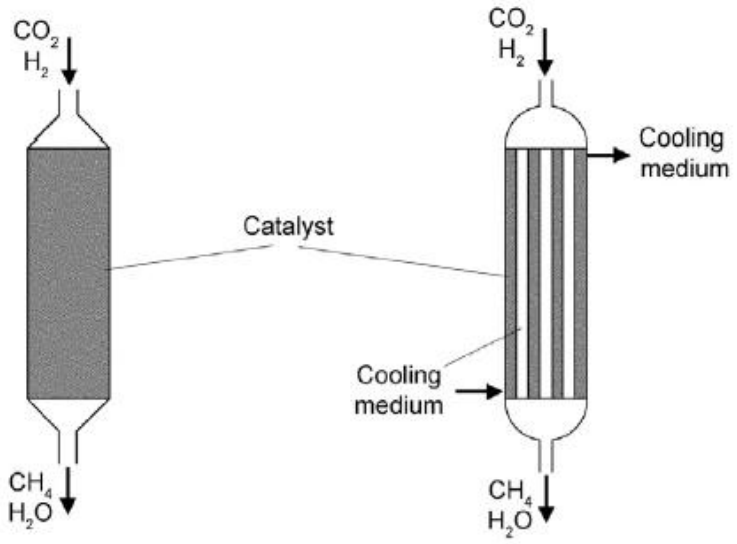


Figure I.7 – Réacteurs à lits fixes adiabatiques (à gauche) et polytropiques (à droite)

Les réacteurs à lits fixes adiabatiques ont initialement été utilisés dans les années 1970. Généralement, le procédé associé est constitué de plusieurs réacteurs adiabatiques en cascade (procédés Lurgi, HICOM, RMP, TREMP (Jensen *et al.*, 2011; Kopyscinski *et al.*, 2011)), les étages successifs sont séparés par un échangeur de chaleur, comme présenté en Figure I.8 (a). Ce dernier permet de diminuer les températures élevées atteintes en sortie de réacteur et qui limitent la conversion de CO_2. Idéalement, le mélange de gaz H_2/CO_2 est converti dans le premier réacteur jusqu'à ce que la température adiabatique soit atteinte. Le mélange de gaz intermédiaire sortant du premier réacteur adiabatique est ensuite refroidi, puis injecté dans le deuxième réacteur adiabatique et ainsi de suite (Figure I.8 (b)). Malgré l'obtention de taux de conversion élevés, le procédé de méthanation dans son ensemble : réacteurs + échangeurs est très encombrant. Ce type de procédé paraît difficilement envisageable pour une application de Power-to-SNG, surtout lorsqu'il est nécessaire que le réacteur de méthanation soit flexible vis-à-vis d'une variation de débits d'alimentation.

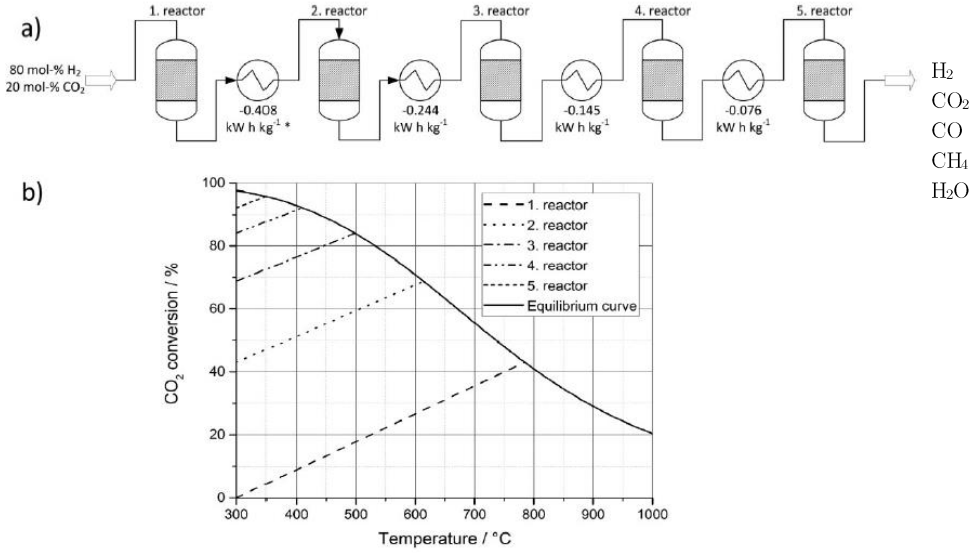


Figure I.8 (a) – Procédé de méthanation de CO_2 composé de 5 réacteurs adiabatiques en cascade séparés par des échangeurs de chaleur (* relatif au débit massique de gaz) ; (b) Evolution de la température et du taux de conversion de CO_2 dans les réacteurs, issu de (Ghaib *et al.*, 2016)

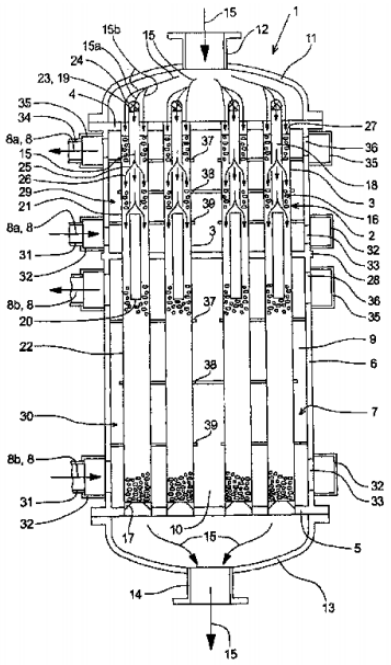
Les réacteurs à lits fixes polytropiques sont caractérisés par un faisceau de tubes refroidis. Une multitude de tubes de faible diamètre sont placés en parallèle. Le nombre de tubes est déterminé par le taux de production souhaité, et le diamètre des tubes est choisi pour correspondre à la surface d'échange nécessaire. Ainsi en fonction de l'élévation maximale de température admissible dans le tube, il est alors souvent nécessaire d'avoir recours à une dilution des gaz d'alimentation pour absorber une partie de la chaleur de réaction, ou d'injecter les réactifs partiellement à différents étages du réacteur à l'aide d'inserts, ou encore de diluer le lit catalytique. Les réacteurs polytropiques permettent une meilleure gestion thermique de la réaction que les réacteurs à lits fixes adiabatiques, ce qui favorise la durée de vie du catalyseur ainsi que la flexibilité du procédé.

Le projet e-gas (voir paragraphe I.1.4.2.1 page 27) utilise un réacteur multitubulaire (Figure I.9). Le catalyseur se situe dans les tubes où sont placés des inserts de manière à étager l'alimentation des gaz réactifs et diminuer le diamètre hydraulique des tubes. Le refroidissement est assuré par deux circuits de sels fondus travaillant à deux températures différentes ; plus élevée en entrée de réacteur pour favoriser la cinétique de réaction et plus faible en sortie de réacteur pour favoriser la thermodynamique.

Le procédé développé par Linde utilise deux réacteurs en série : le premier est

un réacteur adiabatique et le second est un réacteur multitubulaire quasi isotherme constitué d'une multitude de tubes de refroidissement noyés dans le lit catalytique (Figure I.10 (a)).

(a)



(b)

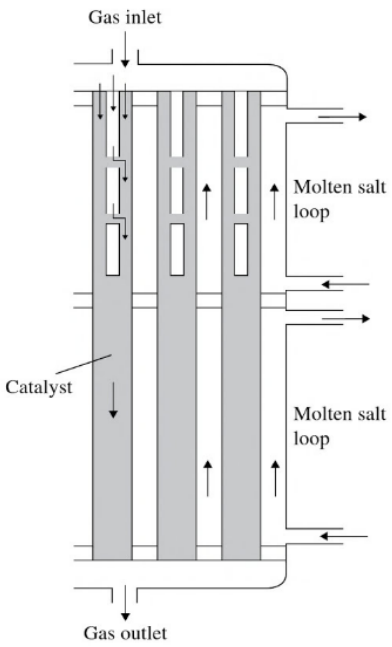


Figure I.9 – (a) Schéma du réacteur multitubulaire e-gas développé par MAN Diesel & Turbo SE (Lehr *et al.*, 2015) – (b) Schéma simplifié du réacteur (Schildhauer et Biollaz, 2016)

I.1.4.1.2.Les réacteurs à lits fluidisés

De même que les réacteurs à lits fixes adiabatiques, les réacteurs à lits fluidisés ont été développés pour la méthanation de syngas dans les années 1970 avec par exemple les projets Bi-gas - Figure I.10 (b) et Comflux (Kopyscinski *et al.*, 2010). Ce type de réacteurs est très largement utilisé pour mettre en œuvre des réactions exothermiques. En effet, des conditions quasi isothermes peuvent être atteintes du fait des très bons transferts thermiques et de matière obtenus lors de la fluidisation des particules de catalyseur au sein du mélange de gaz. Cependant, la fluidisation du lit entraîne l'attrition du catalyseur, et la formation de très fines particules. Il est alors nécessaire de prévoir un étage de séparation et filtration des particules entraînées en aval du réacteur à lit fluidisé et un remplacement fréquent du catalyseur. De plus, ces réacteurs sont limités par les vitesses minimale et maximale de fluidisation qui restreignent leur flexibilité.

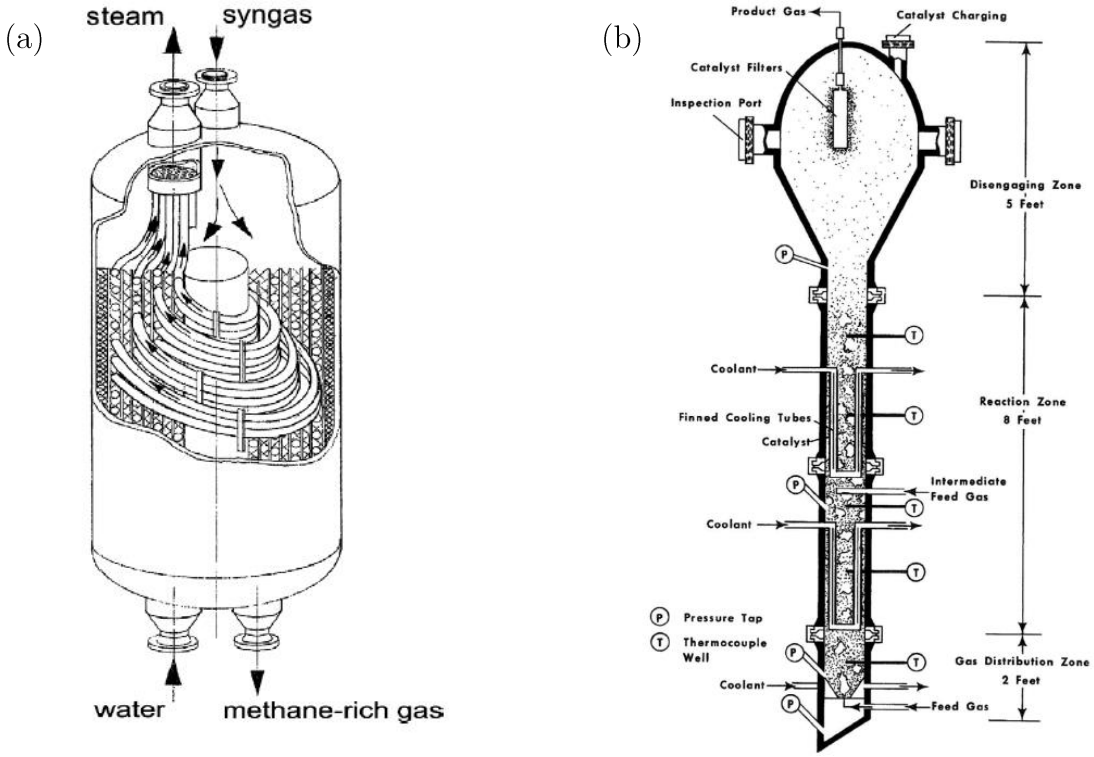


Figure I.10 –(a) Schéma du réacteur isotherme de Linde – (b) Schéma du réacteur à lit fluidisé Bi-gas développé par la BCR (Kopyscinski et al., 2010)

I.1.4.1.3.Les réacteurs structurés

La réaction de méthanation étant fortement exothermique, elle est thermodynamiquement limitée à température élevée, tandis qu'elle est cinétiquement limitée à faible température. La dissipation de la chaleur et le contrôle de la température sont donc deux paramètres clés du design des réacteurs de méthanation.

Récemment, des réacteurs structurés (Rönsch *et al.*, 2016) ont été proposés pour la réaction de méthanation de CO_2. Ces réacteurs, présentés Figure I.11 consistent en un dépôt catalytique sur un support structuré conducteur tel que des mousses ou des monolithes. Les avantages sont nombreux : faibles pertes de pression, surfaces spécifiques élevées du catalyseur, transferts thermiques favorisés. Néanmoins, les densités catalytiques de ces réacteurs sont faibles, ce qui ne permet pas d'obtenir les conversions élevées nécessaires à une injection directe du SNG dans le réseau de gaz. De plus, cette technologie est encore au stade recherche et présente des difficultés

d'industrialisation à grande échelle.

Le dépôt catalytique peut aussi être réalisé sur les parois de réacteurs micro-canaux (cf. Figure I.12). Un microréacteur est un système fabriqué par des techniques de micro-fabrication, car ses dimensions caractéristiques entre 1 et 1 000 µm le nécessitent. La diminution des dimensions caractéristiques entraîne notamment un très faible volume de produit manipulé, mais surtout le rapport entre la surface et le volume de ces réacteurs est extrêmement élevé. Les phénomènes de paroi sont ainsi intensifiés avec en particulier une augmentation du transfert thermique par rapport aux installations de taille standard, ainsi qu'un transfert de matière avec la paroi qui n'est plus négligeable. Un grand nombre de canaux est alors nécessaire pour pallier la faible densité catalytique au sein d'un canal réactif.

Les réacteurs à membranes et réacteurs à sorption améliorée, présentés Figure I.13, sont des réacteurs intensifiés pour lesquels l'équilibre thermodynamique de la réaction est déplacé par élimination d'un produit de la réaction. Cependant, les membranes sont des systèmes relativement coûteux qui doivent être remplacés assez régulièrement, et des cycles de pression/température doivent être prévus pour désorber les espèces adsorbées sur les matériels de sorption par des cycles qui peuvent endommager le réacteur.

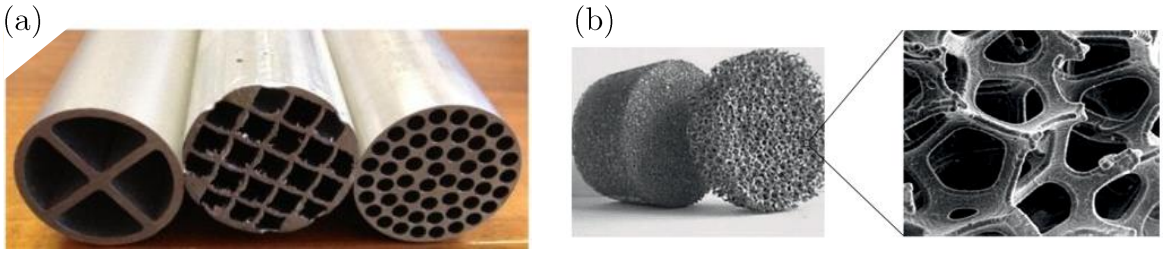


Figure I.11 – Exemples de substrats structurés conducteurs : (a) monolithes en nids d'abeille en aluminium (Tronconi *et al.*, 2014) – (b) Mousses à cellules ouvertes en aluminium (Eigenberger et Ruppel, 2012)

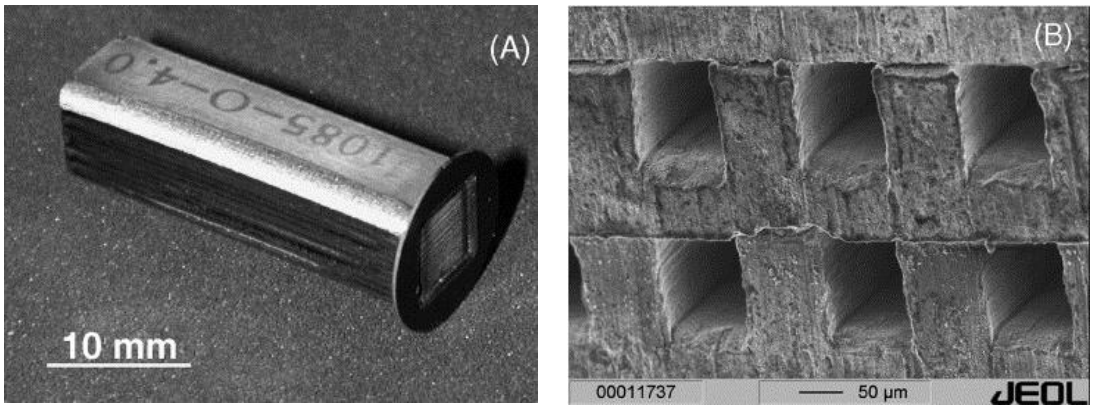


Figure I.12 – (a) Photo d'un réacteur multi-micro-canaux métallique – (b) Image MEB des canaux du réacteur (Aartun *et al.*, 2005)

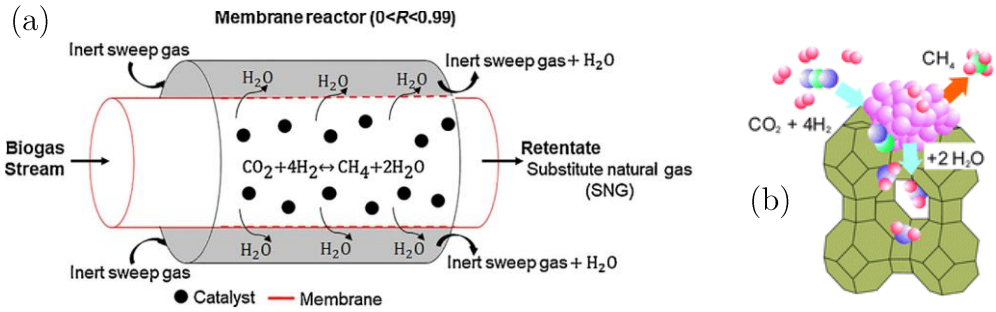


Figure I.13 – (a) Schéma de principe d'un réacteur à membrane permettant l'élimination *in situ* de l'eau formée par la réaction (Catarina Faria *et al.*, 2018)– (b) Structure modèle d'un catalyseur à sorption améliorée à base de nickel sur zéolites permettant la sorption améliorée de l'eau (Borgschulte *et al.*, 2013)

I.1.4.1.4.Les réacteurs développés au CEA

Basés sur les échangeurs à plaques, les réacteur-échangeurs milli-structurés à lits fixes multicanaux, présentés en Figure I.14, et développés par le CEA en partenariat avec ATMOSTAT, sont des réacteurs intensifiés constitués de plaques empilées, formant des canaux réactifs et des canaux de refroidissement de dimensions millimétriques. Une nappe de canaux de refroidissement est intercalée entre chaque nappe de canaux réactifs pour diminuer les températures atteintes au sein des canaux réactifs.

Les faibles dimensions des canaux réactifs, mais aussi des particules catalytiques, permettent d'augmenter les transferts thermiques. De cette manière, le recours à la dilution du catalyseur, la dilution du gaz d'alimentation ou à une injection du mélange de gaz réactif multi-étagée n'est *a priori* pas nécessaire (Ducamp, 2015).

Ces réacteurs sont utilisés dans plusieurs projets de démonstrateurs de Power-to-Gas (voir les paragraphes I.1.4.2.2 page 28 et I.1.4.2.3 page 28)

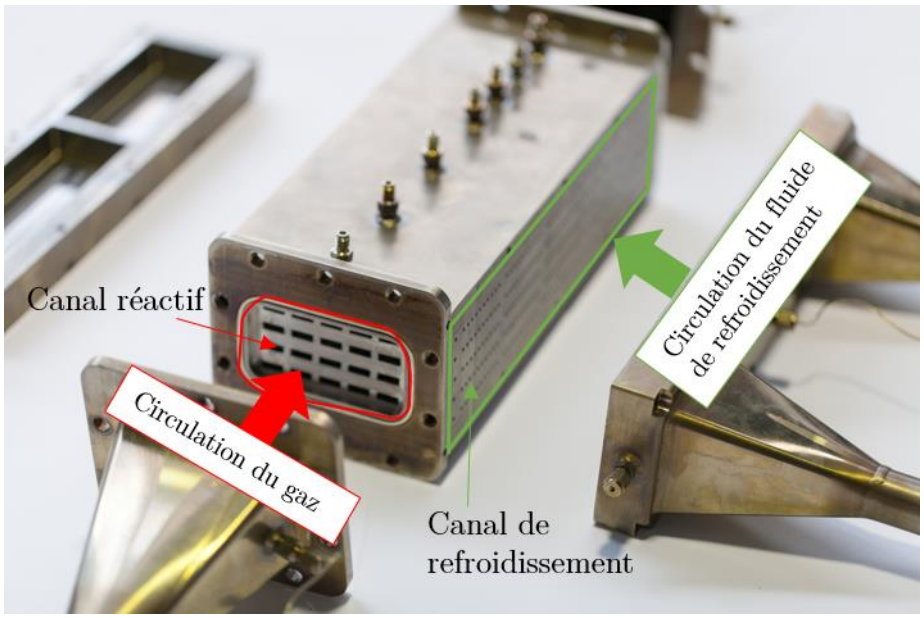


Figure I.14 – Photo d'un réacteur-échangeur à lits fixes milli-structurés multicanaux développé au CEA-Liten

Dans l'optique d'une injection directe du méthane de synthèse dans le réseau de gaz, un couplage entre plusieurs réacteurs peut être envisagé pour obtenir un taux de conversion de CO_2 élevé tout en limitant le dégagement de chaleur de la réaction. Par exemple, un premier étage constitué d'un réacteur à mousse permet de convertir partiellement un mélange de gaz d'entrée pur H_2/CO_2 stœchiométrique, dans des conditions quasi isothermes. Puis, un deuxième étage de réaction dans un réacteur à lit fixe (réacteur-échangeur millistructuré par exemple) permet d'atteindre les conversions requises pour une application de Power-to-Gas (Bengaouer *et al.*, 2018).

I.1.4.2. Les projets de démonstrateurs de méthanation de CO_2

I.1.4.2.1. ETOGAS – Unité Audi e-gas

La première installation de Power-to-SNG est celle d'ETOGAS pour Audi à Wertle en Allemagne. Après plusieurs programmes de recherche et unités pilotes entre 2009 et 2013, l'installation commerciale Audi e-gas est en opération depuis 2013. C'est actuellement le plus gros dispositif industriel de Power to SNG au monde (6 MW_e), basé sur la réaction catalytique de méthanation de CO_2 dans un réacteur à faisceau tubulaire à lit fixe refroidi par des sels fondus (cf. Figure I.9). Une alimentation étagée des gaz réactifs permet d'éviter la formation de points chauds au sein du réacteur. Le SNG produit contient 92% de méthane et est conforme aux spécificités du réseau gazier allemand (Zuberbühler *et al.*, 2015). Le catalyseur est approvisionné par Clariant mais aucune information n'a pu être recensée sur le catalyseur utilisé en méthanation de CO_2 (Clariant AG, 2013).

L'hydrogène est obtenu à partir de trois électrolyseurs alcalins de 2,0 MW_e alimentés par un parc éolien offshore en mer du Nord. L'hydrogène formé peut être stocké dans un réservoir de 10 bar avant d'être alimenté dans le réacteur. Le CO_2 provient de la séparation par épuration par solvants aux amines d'un biogaz issu d'une usine de bio-méthane voisine (EWE Biogas GmbH & Co. KG). Une gestion thermique est mise en œuvre pour récupérer la chaleur résiduelle. Par exemple, la chaleur issue de l'exothermie de la réaction de méthanation est récupérée pour alimenter la régénération des amines.

La densité énergétique de méthane produit est de 13,85 kWh kg^{-1}. La production maximale est estimée à 325 Nm^3 h^{-1}. Cependant, la production d'électricité de sources renouvelables limite actuellement la production de SNG à environ 200 Nm^3 h^{-1} (Bailera *et al.*, 2017).

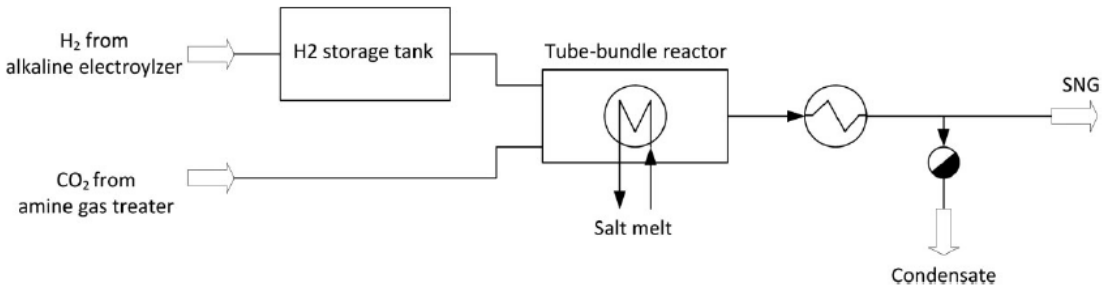


Figure I.15 – Schéma simplifié de l'unité de Power-to-Gaz commercial d'Audi, issu de (Ghaib *et al.*, 2016)

I.1.4.2.2.Tauron – CO_2-SNG

Le projet CO_2-SNG vise à développer une unité pilote de Power-to-Gas avec récupération du dioxyde de carbone des émissions industrielles d'une centrale à charbon du leader du projet (Tauron Group). Le projet a été initié en 2014 et l'unité est aujourd'hui en fonctionnement à Lazizka Gorne en Pologne. Le réacteur de méthanation milli-structuré a été développé par les partenaires français CEA et ATMOSTAT. Le réacteur final peut traiter une charge de 25 Nm^3/h. De très hautes conversions de CO_2 sont attendues, de l'ordre de 98,5% (Bailera *et al.*, 2017; Presse Agence, 2018). Le projet a été financé par la KIC InnoEnergy.

I.1.4.2.3.GRT gaz – Jupiter 1000

Le projet Jupiter 1000 est le premier projet de démonstrateur industriel de Power-to-Gas en France. Il a été lancé par GRT Gaz, filiale d'ENGIE en mars 2016. Basé à Fos-sur-Mer, il a pour but de valoriser les surplus d'électricité renouvelable en hydrogène et méthane de synthèse, en les injectant dans le réseau de gaz naturel pour les stocker ainsi que de recycler le CO_2.

L'hydrogène est obtenu à partir de deux électrolyseurs de technologies différentes (alcaline et PEM) de 1,0 MW_e au total, alimentés par des éoliennes présentes sur le Grand Port Maritime de Marseille. L'hydrogène peut être directement injecté sur le réseau de gaz (jusqu'à 200 Nm^3/h) ou combiné à du CO_2 pour former du méthane (25 $Nm^3\ h^{-1}$). Le CO_2 est capté des émissions industrielles d'une acierie.

Les partenaires du projet sont CNR (premier producteur français d'énergie exclusivement renouvelable), Rte (Réseau de transport d'électricité), McPhy pour la fourniture de l'unité d'électrolyse, Leroux et Lotz pour le captage et stockage du CO_2, le CEA et ATMOSTAT pour l'unité de méthanation, le grand port maritime de Marseille qui accueille le projet et réalise les routes d'accès, terrassement, et canalisation de CO_2 et GRT gaz et Terega pour l'injection de l'hydrogène et/ou du méthane de synthèse dans le réseau de transport de gaz. Le coût total du projet est estimé à 30 millions d'euros, 40% étant financé par GRT gaz, 30% par les partenaires du projet et 30% par des financements publics. Des aides financières sont fournies par l'Etat, dans le cadre du Programme d'Investissement d'Avenir, *via* l'ADEME, ainsi que par la Région Provence-Alpes Côtes d'Azur et par le fonds européen FEDER.

L'un des axes du projet Jupiter 1000 est l'étude de la méthanation de CO_2 à long terme et les effets de la désactivation du catalyseur.

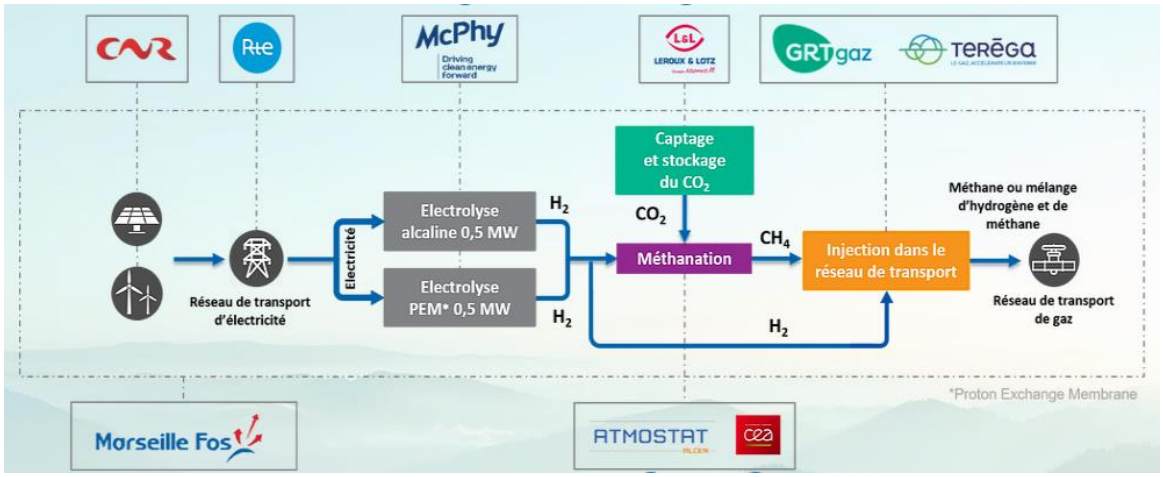


Figure I.16 – Procédé de Power-to-SNG de Jupiter 1000

I.1.5. Conclusion de l'étude

Deux voies de réaction coexistent en méthanation de CO_2. Une voie directe forme le méthane de synthèse à partir de CO_2 et H_2 et une voie indirecte passe par la formation de CO via la réaction de Reverse-Water-Gas-Shift, qui ensuite s'hydrogène en méthane de synthèse.

Quelle que soit la voie de synthèse, un équilibre thermodynamique existe et limite les taux de conversions de CO_2. L'étude de cet équilibre thermodynamique permet de connaître les conditions favorables à la mise en œuvre de la réaction. Ces conditions sont une pression élevée et une température relativement basse.

Néanmoins, la réaction de méthanation est une réaction catalysée, pour laquelle la cinétique chimique est favorisée à hautes températures. Il est alors nécessaire de trouver un compromis lors de la mise en œuvre de la réaction au sein d'un réacteur.

Dans l'optique d'une intégration directe du méthane sur les réseaux de gaz, il est nécessaire que le taux de conversion de CO_2 soit très élevé ; supérieur à 99% en France (Ducamp, 2015). Ainsi, plusieurs technologies de réacteurs de méthanation existent pour répondre à la difficulté de la gestion thermique dans le réacteur et sont plus ou moins matures. Enfin, des projets de démonstration sont en cours en Europe pour acquérir un

retour d'expérience.

Au sein du réacteur de méthanation, une hétérogénéité existe entre le fluide réactif et le catalyseur solide. La catalyse est dite « hétérogène ». La partie suivante définit la catalyse hétérogène, les mécanismes associés ainsi que les modèles cinétiques des trois réactions étudiées.

I.2. Etat de l'art de la catalyse hétérogène pour la méthanation

Cette partie présente l'état de l'art de la catalyse hétérogène pour la méthanation. Les principaux mécanismes réactionnels relatifs à la catalyse hétérogène sont abordés. Les différents modèles cinétiques et leurs mécanismes associés, développés sur des catalyseurs à base de nickel, sont discutés par la suite, dans le cas de la méthanation de CO_2, de la réaction de Reverse-Water-Gas-Shift et de la méthanation de CO.

I.2.1.1. Mécanismes réactionnels

Lorsque le catalyseur se trouve sous forme solide et que les réactifs sont présents dans la phase fluide, un contact doit être établi à l'interface entre les deux phases, à la surface du catalyseur. Ce processus est appelé adsorption : la ou les adsorbats sont les espèces présentes en phase fluide (atomes, ions ou molécules) tandis que l'adsorbant est le catalyseur.

Pour qu'une réaction chimique ait lieu en catalyse hétérogène, il est nécessaire qu'au moins un des réactifs se chimisorbe à la surface du catalyseur. La chimisorption est une adsorption chimique qui met en œuvre des énergies de liaisons importantes entre l'adsorbat et la surface solide (liaisons covalentes, ioniques ou métalliques – typiquement de l'ordre d'une centaine de kJ/mol). Elle se différencie de la physisorption qui est une adsorption physique pour laquelle les liaisons formées sont de faibles énergies (de types Van der Waals par exemple).

Lors de la transformation des réactifs en produits, plusieurs étapes physiques et chimiques se succèdent à l'échelle du grain de catalyseur. Tout d'abord, les réactifs diffusent à travers le film de gaz stagnant autour du grain jusqu'à la surface de catalyseur, ce qui correspond à la diffusion externe (étape 1 de la Figure I.17). Ensuite,

ils diffusent dans les pores du grain catalytique, c'est la diffusion interne (étape 2). Intervient alors la chimisorption des réactifs sur les sites actifs (étape 3) permettant la réaction chimique de surface (étape 4). Puis, les produits formés désorbent (étape 5) et diffusent dans les pores jusqu'à la frontière du grain (diffusion interne – étape 6). Enfin, ils diffusent jusqu'au film de gaz qui entoure le grain, c'est la diffusion externe (étape 7) (Guisnet et Naccache, 2004). La cinétique de la réaction est caractérisée par l'ensemble de ces étapes physiques de transfert de matière (et thermique) (étapes 1, 2 et 6, 7) appelé cinétique physique et des étapes de chimisorption et réaction (étape 3, 4 et 5) appelées cinétique chimique.

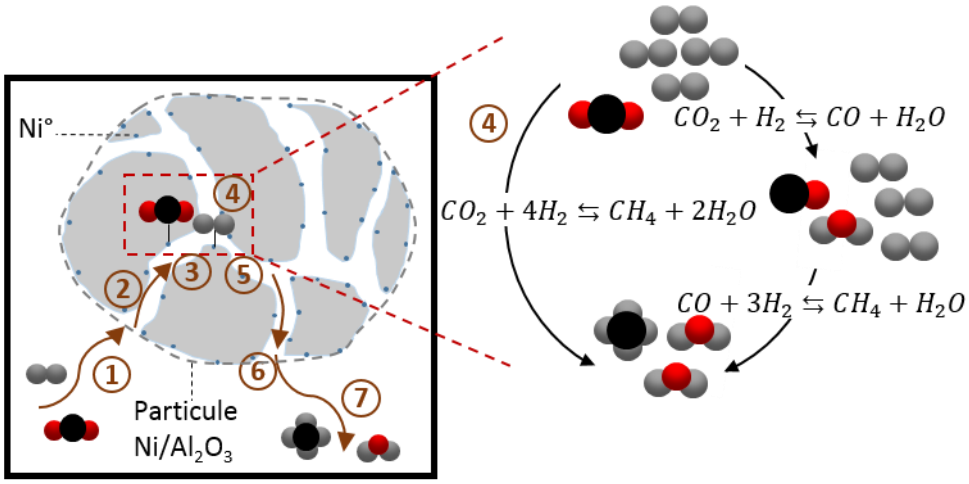


Figure I.17 – Différentes étapes de cinétique de la réaction de méthanation de CO_2

La plus lente des 7 étapes proposées précédemment va imposer sa vitesse à la vitesse de réaction. Elle peut être de nature chimique ou physique. Souvent, les étapes physiques sont des étapes rapides et la vitesse de réaction peut être déterminée par les étapes de cinétique chimique, on parle d'absence de limitations diffusionnelles. Il est alors possible de connaître le mécanisme général de la réaction.

La cinétique intrinsèque, caractéristique chimique du catalyseur, définit, quant à elle, la vitesse des processus chimique en réacteur, *via* l'expression d'une loi intégrant les influences de la température, de la pression et de la composition. Elle se différencie de la cinétique apparente ou effective qui considère à la fois la cinétique intrinsèque ainsi que tous les processus physiques intervenant au sein du réacteur. La détermination de la cinétique intrinsèque permet de modéliser le comportement du réacteur catalytique dans les conditions d'établissement de la cinétique. Il est possible par exemple de prédire l'évolution de la composition d'un mélange complexe de produits réactionnels sur une

large gamme de temps de séjour, en fonction de la température et des pressions partielles des différentes espèces.

Alors que les lois cinétiques les plus basiques sont de simples « lois puissances » (Chiang et Hopper, 1983; Hayes *et al.*, 1985; Lunde et Kester, 1974), il est courant, en cinétique hétérogène, d'établir une loi de cinétique intrinsèque s'appuyant sur un mécanisme réactionnel supposé : des hypothèses sont alors émises pour regrouper toutes les étapes du mécanisme dans la loi unique de cinétique intrinsèque.

L'hypothèse de l'étape cinétiquement déterminante simplifie le calcul cinétique et est très souvent utilisée. Elle suppose qu'une étape est particulièrement lente par rapport aux autres. Elle impose alors la cinétique de réaction ; les autres étapes sont supposées à l'équilibre ($r_i^+ = r_i^-$) et compensent seulement la formation et consommation des espèces présentes dans l'étape cinétiquement déterminante.

L'hypothèse de l'AEQS (Approximation des Etats Quasi Stationnaires) s'écrit sur les espèces transitoires. Elle suppose que les quantités des espèces adsorbées sont négligeables devant les espèces stables, réactifs et produits, puisque les espèces transitoires sont très réactives et ne s'accumulent pas dans le milieu.

De plus, certains modèles type ont été proposés dans la littérature. C'est le cas des modèles de Langmuir-Hinshelwood et Eley-Rideal.

I.2.1.1.1.Modèle de Langmuir-Hinshelwood

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood repose sur trois hypothèses fondamentales :

- L'adsorption des espèces présentes obéit au modèle de Langmuir :

La théorie d'adsorption de Langmuir représente correctement le phénomène de chimisorption dans le cas de surface uniforme puisqu'elle prévoit une adsorption en monocouche (une seule molécule adsorbée par site). Elle permet de représenter le taux de couverture d'une espèce A, θ_A à la surface du catalyseur, en fonction des constantes d'équilibre d'adsorption K_j de toutes les espèces susceptibles de s'adsorber sur les sites actifs (incluant l'espèce A), lorsqu'il y a plusieurs composés présents en phase gazeuse et donc compétition d'adsorption sur les sites :

$$\theta_A = \frac{K_A P_A}{1 + \sum_j K_j P_j} \qquad \text{I.13}$$

- La transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et sites libres
- Les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à celle de la transformation chimique qui est l'étape cinétiquement déterminante

Pour le mécanisme général suivant de la réaction $A + B \leftrightarrows R + S$:

$A + * \leftrightarrow A^*$ * Fait référence à un site actif

$B + * \leftrightarrow B^*$

$A^* + B^* \rightarrow R^* + S^*$

$R^* \leftrightarrow R + *$

$S^* \leftrightarrow S + *$

$A + B = R + S$

La vitesse s'écrit alors :

$$r = k \frac{K_A P_A K_B P_B}{[1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S]^2} \qquad \text{I.14}$$

Les ordres par rapport aux réactifs existent dans des cas limites. Par exemple, si les recouvrements sont très faibles, un ordre 1 est observé pour les espèces A et B.

Si l'adsorption des réactifs est grande devant celle des produits, il est possible d'écrire la relation suivante : $K_A P_A + K_B P_B \gg 1 + K_R P_R + K_S P_S$, l'expression se simplifie alors :

$$r = k \frac{\frac{K_A}{K_B}\frac{P_B}{P_A}}{\left(\frac{K_A}{K_B} + \frac{P_B}{P_A}\right)^2} \qquad \text{I.15}$$

La vitesse passe alors par un maximum en faisant varier P_B/P_A, lorsque $K_A/K_B = P_B/P_A$, ce qui correspond à $K_A P_A = K_B P_B$ c'est-à-dire lorsqu'une égalité des taux de recouvrements en A et B est observée (Figure I.18). Il y a alors un nombre maximal de couple voisins A**B qui peuvent réagir. L'augmentation ou la diminution de l'une ou l'autre des pressions partielles entraîne un déséquilibre de recouvrement, il y a alors un excédent de l'une ou de l'autre des espèces, donc moins de couples réactifs mis en jeu.

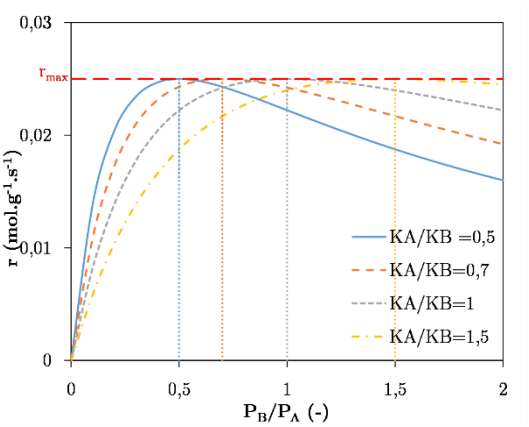


Figure I.18 – Cas particulier d'un modèle de Langmuir Hinshelwood où l'adsorption par les réactifs est bien supérieure à celle des produits – valeur arbitraire de la constante cinétique k = 0,1 mol g^{-1} s^{-1}

I.2.1.1.2.Modèle de Eley-Rideal

Contrairement au modèle de Langmuir-Hinshelwood qui suppose que la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres, le modèle proposé par Eley-Rideal propose de faire réagir une molécule de la phase gazeuse avec une espèce adsorbée, entraînant une collision de la molécule gazeuse sur le site où est adsorbé l'adsorbat. Dans le cas du mécanisme général proposé précédemment, la vitesse s'écrit alors :

$$r = k\frac{K_A P_A P_B}{[1 + K_A P_A + K_R P_R + K_S P_S]^2} \qquad \text{I.16}$$

Dans le cas précédemment étudié d'une adsorption forte du réactif A par rapport aux produits, la vitesse augmente proportionnellement à la pression partielle de l'espèce B lorsque la pression partielle de l'espèce A est fixée.

I.2.1.1.3.Formulation générale

Une formulation générale des modèles classiques de Langmuir Hinshelwood et Eley-Rideal a été proposée par Hougen, (Scacchi *et al.*, 2011) :

$$r = \frac{[Facteur\ cinétique][Terme\ de\ potentiel]}{[Terme\ d'adsorption]^n} \qquad \text{I.17}$$

Le terme de potentiel, ou force motrice, symbolise l'écart entre l'état du système et l'état d'équilibre thermodynamique. Il est d'autant plus grand que le système est loin de l'équilibre thermodynamique et s'annule à l'équilibre thermodynamique. Il ne dépend que de la composition du système et de la constante d'équilibre de la réaction.

Le facteur cinétique, quant à lui, nuance le terme de potentiel à l'aide d'une constante de vitesse et éventuellement des constantes d'équilibre d'adsorption.

Le terme d'adsorption exprime la compétition d'adsorption sur les sites disponibles et comprend toujours le terme unité. Il devient égal à 1 lorsque les réactifs sont présents en très faibles proportions : il n'y a alors plus de compétition d'adsorption sur les sites disponibles. La puissance n au dénominateur est fonction de l'étape cinétiquement déterminante et plus précisément de son caractère mono- ou pluri-moléculaire.

Le modèle généralisé par Hougen considère une très large gamme d'étape pouvant être limitante : que ce soit la réaction de surface, l'adsorption d'un réactif (dissociative ou non), la désorption d'un produit, l'impact d'une espèce en surface, etc. Les expressions des 3 termes sont explicités dans l'ouvrage « Cinétique et Catalyse » (Scacchi *et al.*, 2011).

Dans le cas de la réaction équilibrée : $A + B \leftrightarrows R + S$, et considérant la réaction de surface comme étape cinétiquement déterminante, l'expression de la cinétique intrinsèque est la suivante :

$$r = \frac{[k_s K_A K_B][P_A P_B - \frac{P_R P_S}{K_{eq}}]}{[1 + K_A P_A + K_B P_B + K_R P_R + K_S P_S]^2} \qquad \text{I.18}$$

La partie suivante recense les différents mécanismes et modèles cinétiques proposés dans la littérature dans le cas des voies directe et indirecte de formation de méthane en mélange H_2/CO_2.

I.2.2. Application à la méthanation de CO_2 : mécanismes et cinétiques en voies directe et indirecte

Comme précisé en introduction (cf. paragraphe I.1.1), dans les conditions étudiées, et en mélange H_2/CO_2 en entrée de réacteur, deux voies permettent de former du méthane de synthèse. La première est la voie directe par la réaction de méthanation de CO_2, tandis que la seconde est la voie indirecte, par la formation de CO *via* la réaction RWGS puis la réaction de méthanation de CO. Un état de l'art des mécanismes et modèles cinétiques proposés dans la littérature pour ces trois réactions est proposé ci-après.

Rappelons ici qu'une cinétique intrinsèque est une caractéristique chimique du catalyseur utilisé, permettant de prédire la vitesse des processus chimiques en réacteur. Un modèle cinétique est de ce fait toujours lié au catalyseur sur lequel il a été établi. Il est alors très important de connaître les spécificités des catalyseurs dans chaque modèle. Pour restreindre l'étude et pour se concentrer sur les objectifs de mon travail de thèse, seuls les modèles cinétiques développés sur les catalyseurs à base de nickel seront discutés ici.

I.2.2.1. Modèles cinétiques de la méthanation de CO_2

Bien qu'ayant été découverte au début du 20ème siècle, les mécanismes intervenant lors de la réaction de méthanation ne sont pas encore bien connus. Depuis ces dernières années, et avec le regain d'intérêt de cette réaction dans le cas du Power-to-Gas, plusieurs études cinétiques ont été menées et différents mécanismes réactionnels ont été proposés pour lesquels les étapes élémentaires et intermédiaires réactionnels ne sont pas identiques.

I.2.2.1.1. Modèle de Xu et Froment

Un modèle considérant plusieurs réactions, et souvent repris dans la littérature, est le modèle de Xu et Froment (Xu et Froment, 1989). Les auteurs ont proposé un modèle cinétique comprenant deux lois de vitesse pour le vaporeformage de méthane (avec formation de H_2 et CO ou CO_2) et une loi pour la réaction de water-gas-shift sur

un catalyseur 15,2%$_{massique}$ Ni/$MgAl_2O_4$, à partir d'expériences menées en reformage de méthane, méthanation de CO_2 et Reverse Water Gas Shift.

Expérimentalement, le réacteur à lit fixe est opéré en mode intégral : les vitesses de réaction ne sont pas constantes le long du lit catalytique, avec une masse de catalyseur commercial de 400,0 mg diluée avec de l'alumine α. Les expériences de reformage ont été réalisées à 500 – 575°C et 3 – 15 bar, tandis que les expériences de méthanation de CO_2 et RWGS à 300 – 400°C et 3 – 10 bar, avec cependant un rapport $H_2/CO_2 \leq 1$. Le débit est inférieur à 30 NmL min^{-1}. Le catalyseur a été activé sous flux d'hydrogène, puis stabilisé pendant 70h en conditions de vaporeformage.

A l'aide d'un algorithme de Marquardt, les paramètres cinétiques et d'adsorption ont été estimés par minimisation des moindres carrés entre les conversions expérimentale et théorique (calculée par un algorithme de Runge-Kutta d'ordre 4). Finalement, un modèle cinétique a été discriminé et 14 paramètres ont été identifiés :

- 3 facteurs pré-exponentiels et 3 énergies d'activation ; les paramètres cinétiques suivent une loi d'Arrhénius (I.19)
- 4 facteurs pré-exponentiels et 4 chaleur d'adsorption ; les paramètres d'adsorption suivent une loi de Van't Hoff (I.20)

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad \text{I.19}$$

$$K = K_0 \exp\left(\frac{Q_{ad}}{RT}\right) \quad \text{I.20}$$

Les étapes élémentaires du schéma réactionnel discriminé sont proposées en Figure I.19.

En lisant le schéma réactionnel proposé du bas vers le haut et chaque étape élémentaire de la droite vers la gauche, il est possible de conclure que la méthanation de CO_2 suit la méthanation de CO par l'intermédiaire d'un formyle CHO*. L'étape cinétiquement déterminante est la réaction de surface entre CO_2* et H* pour former CHO*. L'expression de la cinétique est alors :

$$r_{CO_2\ meth} = \frac{k_{CO_2\ meth}\, p_{H_2}^{0,5} p_{CO_2} \left(1 - \frac{p_{H_2O}^2 P_{CH_4}}{p_{H_2}^4 p_{CO_2} K_{eq,CO_2\ meth}}\right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O}\, {p_{H_2O}}/{p_{H_2}}\right)^2} \quad \text{I.21}$$

H_2O	+ L	= O-L	+ H_2	(1)
CH_4	+ L	= CH_4-L		(2)
CH_4-L	+ L	= CH_3-L	+ H-L	(3)
CH_3-L	+ L	= CH_2-L	+ H-L	(4)
CH_2-L	+ O-L	= CH_2O-L	+ L	(21)
CH_2O-L	+ L	= CHO-L	+ H-L	(22)
CHO-L	+ L	= CO-L	+ H-L	(23) r.d.s.; r_1
CO-L	+ O-L	= CO_2-L	+ L	(8) r.d.s.; r_2
CHO-L	+ O-L	= CO_2-L	+ H-L	(25) r.d.s.; r_3
CO-L		= CO	+ L	(7)
CO_2-L		= CO_2	+ L	(10)
2H-L		= H_2-L	+ L	(1-bis)
H_2-L		= H_2	+ L	(1-bis)

Figure I.19 – Etapes élémentaires du schéma réactionnel discriminé par Xu et Froment (1989) dans le cas de la formation parallèle de CO et CO_2 par reformage de méthane – rds = étape cinétiquement déterminante – (1) méthanation de CO, (2) RWGS, (3) méthanation de CO_2 – L fait référence à un site actif

La valeur de l'énergie d'activation déterminée par les auteurs est de 244 kJ mol^{-1}.

Plusieurs auteurs ont utilisé le modèle cinétique proposé par Xu et Froment dans leurs travaux ; totalement ou en ré-identifiant les constantes cinétiques et/ou d'adsorption (Ducamp, 2015; Oliveira *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 2013).

I.2.2.1.2.Modèle de Weatherbee et Bartholomew

Un modèle cinétique de la méthanation de CO_2 a été proposé par Weatherbee et Bartholomew (1982) sur des essais menés avec 300,0 mg de catalyseur $3\%_{massique}$ Ni/SiO_2 préparé par imprégnation, entre 227 – 327°C, 1,4 – 1,75 bar et 500 – 1500 NmL min^{-1}. Les conversions de CO_2 sont limitées à 10% pour considérer les vitesses constantes le long du réacteur. L'influence des pressions partielles de CO_2 et H_2 sur les vitesses a été étudiée. Comme du CO est observé en sortie de réacteur, quelques tests ont été réalisés avec du CO en entrée de réacteur, pour connaître l'influence de la pression partielle de CO sur les vitesses. Un schéma réactionnel (Figure I.20) ainsi qu'une loi cinétique (Equation I.22) ont été discriminés à partir de trente expressions, dérivées d'un modèle de Langmuir Hinshelwood, par minimisation des moindres carrés avec les résultats expérimentaux.

$$r_{CO_2\,meth} = \frac{k_{CO_2\,meth} p_{CO_2}^{0,5} p_{H_2}^{0,5} \left(1 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{p_{H_2O}{}^2 p_{CH_4} K_{eq,CO_2\,meth}}\right)}{\left(1 + K_1 \left(\frac{p_{CO_2}}{p_{H_2}}\right)^{0,5} + K_2 (p_{CO_2} p_{H_2})^{0,5} + \frac{p_{CO}}{K_3}\right)^2} \qquad \text{I.22}$$

Reaction	Equation
$H_2(g) + 2\,S \rightleftharpoons 2\,H\text{–}S$	(4-1)
$CO_2(g) + 2\,S \rightleftharpoons CO\text{–}S + O\text{–}S$	(4-2)
$CO\text{–}S \rightleftharpoons CO(g) + S$	(4-3)
$CO\text{–}S + S \rightleftharpoons C\text{–}S + O\text{–}S$	(4-4)
$C\text{–}S + H\text{–}S \rightleftharpoons CH\text{–}S + S$	(4-5)
$CH\text{–}S + H\text{–}S \rightleftharpoons CH_2\text{–}S + S$	(4-6)
$CH_2\text{–}S + H\text{–}S \rightleftharpoons CH_3\text{–}S + S$	(4-7)
$CH_3\text{–}S + H\text{–}S \rightleftharpoons CH_4\text{–}S + S$	(4-8)
$CH_4\text{–}S \rightleftharpoons CH_4(g) + S$	(4-9)
$O\text{–}S + H\text{–}S \rightleftharpoons OH\text{–}S + S$	(4-10)
$OH\text{–}S + H\text{–}S \rightleftharpoons H_2O\text{–}S + S$	(4-11)
$H_2O\text{–}S \rightleftharpoons H_2O(g) + S$	(4-12)

[a] S refers to a surface site.

Figure I.20 – Etapes élémentaires proposées par Weatherbee et Bartholomew (1982) – S fait référence à un site actif

Le modèle sélectionné suppose la formation d'un CO adsorbé, qui peut ensuite désorber pour former du CO gazeux, ou se dissocier en C* et O*. Cette deuxième proposition est l'étape cinétiquement déterminante (étape 4-4 du schéma réactionnel Figure I.20). Le schéma réactionnel est très ressemblant à celui proposé en méthanation de CO dans le cas d'une méthanation de CO dissociative (Coenen *et al.*, 1986). La valeur de l'énergie d'activation déterminée par les auteurs est de 94 kJ mol^{-1}.

I.2.2.1.3. Modèle de Koschany

Plus récemment, un modèle de la méthanation de CO_2 a été proposé par Koschany *et al.* (2016), sur une série de catalyseurs $Ni/AlO_{(x)}$, préparés par co-précipitation avec différents rapport Ni/Al,. Une masse de 25,0 – 75,0 mg de catalyseur (30 – 90%$_{massique}$ Ni) a été diluée avec du SiC et stabilisée sous flux de réactifs pendant 300 h. Des essais ont été menés à 180 – 250°C, 45 – 75 NmL min^{-1} et une pression inférieure à 20 bar. La formation de CO par la réaction de RWGS est négligée puisque la composition de CO est inférieure à 1000 ppm dans le mélange de gaz de sortie.

Le schéma réactionnel et loi cinétique retenus, à partir de plus de 20 lois cinétiques possibles, sont détaillés ci-après :

1: $CO_2 + 2^* \rightleftharpoons CO^* + O^*$
2: $H_2 + 2^* \rightleftharpoons 2\,H^* +$
3: $CO^* + H^* \rightleftharpoons CHO^* + *$
4: $CHO^* + * \rightleftharpoons CH^* + O^*$
5: $CH^* + 3H^* \rightleftharpoons CH_4{}^* + 3^*$
6: $CH_4{}^* \rightleftharpoons CH_4 + *$
7: $O^* + H^* \rightleftharpoons OH^* + *$
8: $OH^* + H^* \rightleftharpoons H_2O^* + *$
9: $H_2O^* \rightleftharpoons H_2O + *$

Figure I.21 - Etapes élémentaires proposées par Koschany *et al.* (2016)

De manière similaire au modèle proposé par Xu et Froment, le schéma réactionnel (Figure I.21) passe par la formation d'un formyle adsorbé CHO*. Cependant, dans le cas ci-dessus, le formyle se forme *via* la réaction de surface entre CO* et H*, qui est l'étape limitante du modèle proposé. L'expression de la loi cinétique est la suivante :

$$r_{CO_2\,meth} = \frac{k_{CO_2\,meth}\, p_{H_2}^{0,5} p_{CO_2}^{0,5} \left(1 - \frac{p_{H_2O}^2 P_{CH_4}}{p_{H_2}^4 p_{CO_2} K_{eq,CO_2\,meth}}\right)}{\left(1 + K_{OH}\frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0,5}} + K_{H_2} p_{H_2}^{0,5} + K_{mix} p_{CO_2}^{0,5}\right)^2} \qquad \text{I.23}$$

La valeur de l'énergie d'activation déterminée par les auteurs est de 78 kJ mol^{-1}.

I.2.2.1.4. Modèle de Miguel

Le schéma réactionnel proposé par Miguel *et al.* (2018) est identique à celui précédemment établi par Koschany *et al.* (2016) (cf. Figure I.21). Ils ont travaillé avec un catalyseur commercial calcium alumine (METH 134 de Clariant) à 20 – 25%$_{massique}$ de NiO. Des essais ont été menés à 250 – 350°C, à pression atmosphérique, avec 12,0 – 40,0 mg de catalyseur, pour un flux total de 30 – 100 NmL min^{-1}. La loi cinétique établie est très proche de celle proposée par Koschany *et al.* (2016), au détail près du terme d'adsorption :

$$r_{CO_2\,meth} = \frac{k_{CO_2\,meth}\, p_{H_2}^{0,5} p_{CO_2}^{0,5} \left(1 - \frac{p_{H_2O}^2 P_{CH_4}}{p_{H_2}^4 p_{CO_2} K_{eq,CO_2\,meth}}\right)}{\left(1 + K_{OH} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0,5}}\right)^2} \qquad \text{I.24}$$

Les auteurs ont calculé une énergie d'activation de 119 kJ mol^{-1}.

I.2.2.1.5.Modèle de Ussa Aldana

Ussa Aldana *et al.* (2013) ont publié des travaux portant sur les mécanismes de méthanation de CO_2 sur des catalyseurs à base de nickel supportés sur des supports oxydes de cérine-zircone (Ni-CZ) préparés en voie sol-gel. Le mécanisme a été mis en évidence par analyse *operando* (spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier) et est le suivant : l'hydrogène se dissocie sur les sites métalliques tandis que CO_2 est activé sur le support CZ (Figure I.22 (a)). L'étape cinétiquement déterminante est l'hydrogénation des espèces carbonates en formiates.

Il n'y a pas formation de CO comme intermédiaire dans le schéma réactionnel proposé. Cependant, une voie parallèle peut former du CO par un cycle redox sur la cérine réduite Ce^{3+}, ce qui peut entraîner une adsorption compétitive de CO et H_2 sur le nickel métallique et diminuer l'activité catalytique (Figure I.22 (b)).

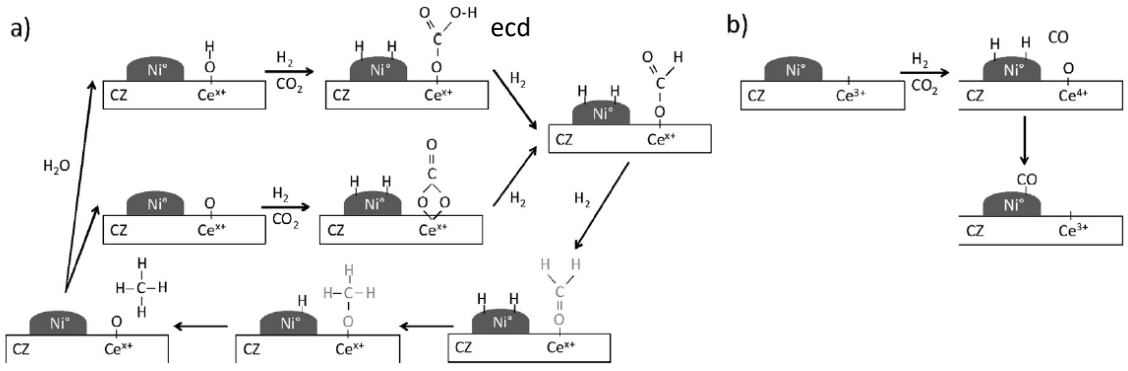


Figure I.22 – Mécanismes proposés par Ussa Aldana *et al.* (2013) sur un catalyseur Ni-CZ préparé par voie sol-gel pour (a) la réaction de méthanation de CO_2 – ecd = étape cinétiquement déterminante, (b) la formation parallèle de CO

La loi de vitesse associée au schéma réactionnel proposé fait intervenir un hydrogène adsorbé en périphérie d'une particule de nickel en contact avec le support

CZ, noté $H_{2,péri}$ et est la suivante:

$$r_{CO_2\ meth} = \frac{k_{CO_2\ meth} K_{CO_2} p_{CO_2} K_{H_2,péri} p_{H_2} \left(1 - \frac{p_{H_2O}^2 P_{CH_4}}{p_{H_2}^4 p_{CO_2} K_{eq,CO_2\ meth}}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} p_{CO_2}\right)\left(1 + K_{H_2,péri} p_{H_2}\right)} \qquad \text{I.25}$$

Le Tableau I.2 récapitule les principaux modèles de méthanation de CO_2 , dans le cas d'un modèle de Langmuir Hinshelwood, proposés dans la littérature.

Tableau I.2 - Tableau récapitulatif des modèles cinétiques de méthanation de CO_2 de type Langmuir-Hinshelwood

Modèle	**Loi cinétique**	**Etape limitante**	**Conditions opératoires**
Xu et Froment (1989)	$r_{CO_2\ meth} = \frac{k_{CO_2\ meth} p_{H_2}^{0,5} p_{CO_2} \left(1 - \frac{p_{H_2O}^2 P_{CH_4}}{p_{H_2}^4 p_{CO_2} K_{eq,CO_2\ meth}}\right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2}$	Réaction de surface entre CO_2* et H*	$15{,}2\%_{massique}$ $Ni/MgAl_2O_4$ 300 – 400°C 3 – 10 bar $H_2/CO_2 \leq 1$
Weatherbee et Bartholomew (1982)	$r_{CO_2\ meth} = \frac{k_{CO_2\ meth} p_{CO_2}^{0,5} p_{H_2}^{0,5} \left(1 - \frac{p_{H_2}^4 p_{CO_2}}{p_{H_2O}{}^2 p_{CH_4} K_{eq,CO_2\ meth}}\right)}{\left(1 + K_1 (p_{CO_2}/p_{H_2})^{0,5} + K_2 (p_{CO_2} p_{H_2})^{0,5} + p_{CO}/K_3\right)^2}$	Dissociation de CO* en C* et O*	$3\%_{massique}$ Ni/SiO_2 227 – 327°C 1,4 – 1,75 bar
Koschany *et al.* (2016)	$r_{CO_2\ meth} = \frac{k_{CO_2\ meth} p_{H_2}^{0,5} p_{CO_2}^{0,5} \left(1 - \frac{p_{H_2O}^2 P_{CH_4}}{p_{H_2}^4 p_{CO_2} K_{eq,CO_2\ meth}}\right)}{\left(1 + K_{OH} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0,5}} + K_{H_2} p_{H_2}^{0,5} + K_{mix} p_{CO_2}^{0,5}\right)^2}$	Réaction de surface entre CO* et H*	$Ni/AlO_{(x)}$ $30 – 90\%_{massique}$ 180 – 250°C P < 20 bar

Miguel *et al.* (2018)	$r_{CO_2\ meth} = \frac{k_{CO_2\ meth}\, p_{H_2}^{0,5} p_{CO_2}^{0,5} \left(1 - \frac{p_{H_2O}^2 P_{CH_4}}{p_{H_2}^4 p_{CO_2} K_{eq,CO_2\ meth}}\right)}{\left(1 + K_{OH} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}^{0,5}}\right)^2}$	Réaction de surface entre CO* et H*	20 – 25%$_{massique}$ Ni/$CaAl_2O_4$ 250 – 350°C, P_{atm}
Ussa Aldana *et al.* (2013)	$r_{CO_2\ meth} = \frac{k_{CO_2\ meth} K_{CO_2} p_{CO_2} K_{H_2,péri} p_{H_2} \left(1 - \frac{p_{H_2O}^2 P_{CH_4}}{p_{H_2}^4 p_{CO_2} K_{eq,CO_2\ meth}}\right)}{(1 + K_{CO_2} p_{CO_2})(1 + K_{H_2,péri} p_{H_2})}$	Réaction de surface entre carbonate adsorbé et H* pour former OCHO*	5%$_{massique}$ Ni-CZ 350°C P_{atm}

I.2.2.2. Modèles cinétiques de la méthanation de CO

La cinétique de la méthanation de CO a été largement étudiée depuis les années 1970 pour produire du méthane de synthèse à partir de la gazéification du charbon. Deux types de modèles sont présentés dans la suite, le premier suppose la dissociation de CO assistée par hydrogène entraînant la formation d'intermédiaire de type CHO* (modèle type Xu et Froment) tandis que la seconde est basée sur la dissociation du CO puis les hydrogénations successives de C* en CH_x (modèle type Klose et Baerns et Coenen),.

I.2.2.2.1. Modèle de Xu et Froment

Dans les conditions explicitées en I.2.2.1.1, Xu et Froment (1989) ont établi une loi cinétique de méthanation de CO dont l'étape cinétiquement déterminante est l'hydrogénation d'un CO* en CHO*. L'expression de la cinétique est alors :

$$r_{CO\ meth} = \frac{k_{CO\ meth} p_{H_2}^{0.5} p_{CO} \left(1 - \frac{p_{H_2O} p_{CH_4}}{p_{H_2}^3 P_{CO} K_{eq,CO\ meth}}\right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2} \quad \text{I.26}$$

La valeur de l'énergie d'activation déterminée par les auteurs est de 240 kJ mol^{-1}.

I.2.2.2.2. Modèle de Klose et Baerns

Klose et Baerns (1984) ont proposé un modèle cinétique de la méthanation de CO sur un catalyseur commercial Ni/Al_2O_3. Ils ont réalisé des essais à 180 – 284°C et 1 – 25 bar. Ils ont supposé un schéma réactionnel tel que les étapes d'adsorption de H_2 et CO soient en quasi équilibre, avec une adsorption dissociative pour CO, et avec comme étape cinétiquement déterminante l'hydrogénation d'un carbone adsorbé en une espèce CH_2* mettant en jeu deux hydrogène adsorbés. Ils en ont déduit la loi cinétique telle qu'écrite en Equation I.27. Les auteurs ont calculé une énergie d'activation de 103 kJ mol^{-1}.

$$r_{CO\ meth} = \frac{k_{CO\ meth} K_c K_H^2 p_{CO}^{0.5} p_{H_2} \left(1 - \frac{p_{H_2O} p_{CH_4}}{p_{H_2}^3 P_{CO} K_{eq,CO\ meth}}\right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO}^{05} + K_{H_2} p_{H_2}^{0,5}\right)^3} \quad \text{I.27}$$

Zhang *et al.* (2013) ont ré-identifié la constante cinétique du modèle cinétique établi par Klose et Baerns (1984) sur un catalyseur commercial à base de nickel dans les conditions suivantes : 250 – 360°C, 1 – 5 bar. Ils ont obtenu une énergie d'activation identique à celle de Klose et Baerns, égale à 103 kJ mol^{-1}.

I.2.2.2.3. Modèle de Coenen

Coenen *et al.* (1986) ont proposé un mécanisme pour la méthanation de CO sur des catalyseurs à base de nickel supporté sur silice ou alumine. Une première hypothèse proposée par les auteurs est une adsorption dissociative de l'hydrogène et du monoxyde de carbone, qui est ensuite converti en méthane par hydrogénations successives. L'étape limitante étant l'hydrogénation de CH* en CH_2*, la cinétique intrinsèque peut être modélisée par la loi cinétique suivante :

$$r_{CO\ meth} = \frac{k_{CO\ meth} p_{CO}^{0.5} \left(1 - \frac{p_{H_2O} p_{CH_4}}{p_{H_2}^3 P_{CO} K_{eq,CO\ meth}}\right)}{\left(1 + K \left(\frac{p_{CO}}{p_{H_2}}\right)^{0,5}\right)^2} \quad \text{I.28}$$

En utilisant un mélange de gaz d'entrée contenant de l'hydrogène et des marqueurs isotopiques $^{13}C^{16}O$ et $^{12}C^{18}O$, ils n'ont observé aucune trace de l'espèce $^{13}C^{18}O$.

L'hypothèse d'une adsorption dissociative de CO a donc été rejetée. Dans le nouveau mécanisme proposé, deux formes de CO adsorbé sont supposées : une forme à simple liaison (CO_a) et une à double liaisons (CO_a*), l'étape cinétiquement limitante étant l'hydrogénation de CH_a en CH_{2a} (réaction 6 de la Figure I.23).

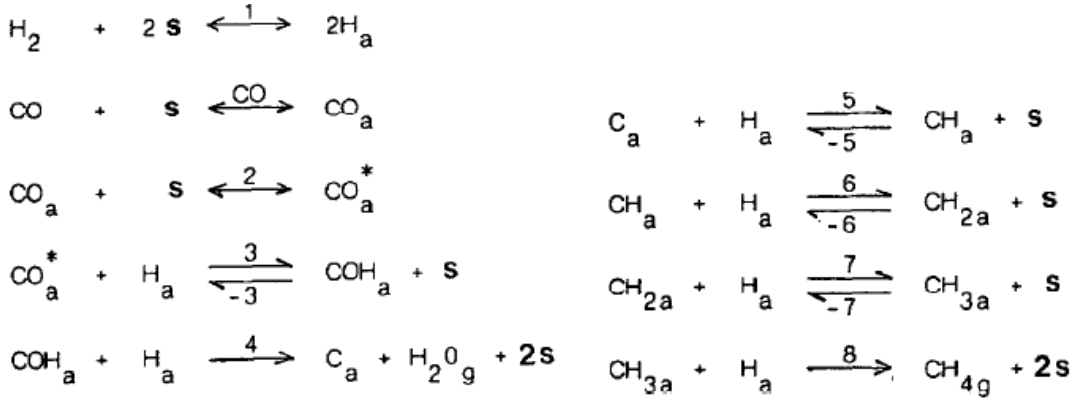


Figure I.23 – Etapes élémentaires du schéma réactionnel proposé par Coenen *et al.* (1986) – a et * font référence à deux types d'adsorption, s renvoie à un site actif

La loi cinétique qui découle de ce mécanisme est alors bien plus complexe que celle issue de leur première supposition de mécanisme (Equation I.28). Cependant, d'après leurs résultats, l'équation I.28 permet d'obtenir une très bonne approximation sur une large gamme de conditions expérimentales.

Le Tableau I.3 récapitule les principaux modèles de méthanation de CO, dans le cas d'un modèle de Langmuir Hinshelwood, proposés dans la littérature.

Tableau I.3 - Tableau récapitulatif des modèles cinétiques de méthanation de CO de type Langmuir-Hinshelwood

Modèle	**Loi cinétique**	**Etape limitante**	**Conditions opératoires**
Xu et Froment (1989)	$r_{CO\ meth} = \frac{k_{CO\ meth} p_{H_2}^{0.5} p_{CO} \left(1 - \frac{p_{H_2O} p_{CH_4}}{p_{H_2}^3 P_{CO} K_{eq,CO\ meth}}\right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2}$	Réaction de surface entre CO* et H*	15,2%$_{massique}$ $Ni/MgAl_2O_4$ 500 – 575°C 3 – 15 bar

Klose et Baerns (1984)	$r_{CO\ meth} = \frac{k_{CO\ meth} K_c K_H^2 p_{CO}^{0.5} p_{H_2} \left(1 - \frac{p_{H_2O} p_{CH_4}}{p_{H_2}^3 P_{CO} K_{eq,CO\ meth}}\right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO}^{05} + K_{H_2} p_{H_2}^{0,5}\right)^3}$	Réaction de surface de C* avec 2 H* pour former CH_2*	Ni/Al_2O_3 180 – 284°C 1 – 25 bar
Coenen *et al.* (1986)	$r_{CO\ meth} = \frac{k_{CO\ meth} p_{CO}^{0.5} \left(1 - \frac{p_{H_2O} p_{CH_4}}{p_{H_2}^3 P_{CO} K_{eq,CO\ meth}}\right)}{\left(1 + K \left(\frac{p_{CO}}{p_{H_2}}\right)^{0,5}\right)^2}$	Réaction de surface entre CH* et H*	Ni/SiO_2 - $AlO_{(x)}$

I.2.2.3. Modèles cinétiques de RWGS

La réaction inverse de gaz à l'eau (Equation I.2) est cruciale pour la modélisation des réacteurs de méthanation de CO_2. En effet, elle engendre la formation de CO, qui pourra à son tour s'adsorber et s'hydrogéner pour former du méthane. Que ce soit par la voie de WGS ou RWGS, la cinétique de la réaction a été largement étudiée.

I.2.2.3.1. Modèle de Xu et Froment

Dans les conditions explicitées en I.2.2.1.1, Xu et Froment (1989) ont établi une loi cinétique de RWGS dont l'étape cinétiquement déterminante est la dissociation de CO_2* en CO* et O*. L'expression de la cinétique est alors :

$$r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} p_{CO_2} \left(1 - \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{H_2} p_{CO_2} K_{eq,RWGS}}\right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2} \quad \text{I.29}$$

La valeur de l'énergie d'activation déterminée par les auteurs est de 67 kJ mol^{-1}.

I.2.2.3.2. Modèle de Wheeler

Wheeler *et al.* (2004) ont proposé un modèle cinétique pour la réaction de WGS sur des catalyseurs à base de métaux (Pt, Rh, Ru, Pd et Ni) et métaux supportés sur cérine, à 300 – 1000°C. Les étapes élémentaires du schéma réactionnel proposé sont présentées en Figure I.24. La loi cinétique retenue suit un modèle de type Langmuir Hinshelwood pour lequel les étapes d'adsorption/désorption (étapes 1, 2, 7 et 8) sont

supposées rapides et réversibles, tandis que les étapes de réaction de surface (étapes 3, 4, 5 et 6) se simplifient selon :

$$CO - M + H_2O - M \rightleftharpoons CO_2 - M + H_2 - M$$

(1) $CO + M \rightleftharpoons CO\text{–}M$,
(2) $H_2O + M \rightleftharpoons H_2O\text{–}M$,
(3) $H_2O\text{–}M + M \rightleftharpoons OH\text{–}M + H\text{–}M$,
(4) $OH\text{–}M + M \rightleftharpoons H\text{–}M + O\text{–}M$,
(5) $2OH\text{–}M \rightleftharpoons H_2O\text{–}M + O\text{–}M$,
(6) $CO\text{–}M + O\text{–}M \rightleftharpoons CO_2\text{–}M + M$,
(7) $CO_2 + M \rightleftharpoons CO_2\text{–}M$,
(8) $H_2 + 2M \rightleftharpoons 2H\text{–}M$.

Figure I.24 – Etapes élémentaires proposées par Wheeler *et al.* (2004) pour la réaction de WGS sur un catalyseur à base de métaux nobles

En supposant que l'étape cinétiquement déterminante et la réaction de surface entre le CO_2* et l'H_2*, la loi cinétique peut alors s'écrire :

$$r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} K_{H_2} K_{CO_2} p_{H_2} p_{CO_2} \left(1 - \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{H_2} p_{CO_2} K_{eq,RWGS}}\right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2} p_{H_2}\right)^2} \quad \text{I.30}$$

Les auteurs ont calculé une énergie d'activation égale à 85 kJ mol^{-1} avec un catalyseur à base de nickel.

Le Tableau I.4 récapitule les principaux modèles de RWGS proposés dans la littérature, dans le cas d'un modèle de Langmuir Hinshelwood.

Tableau I.4 - Tableau récapitulatif des modèles cinétiques de RWGS de type Langmuir-Hinshelwood

Modèle	**Loi cinétique**	**Etape limitante**	**Conditions opératoires**
Xu et Froment (1989)	$r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} p_{CO_2} \left(1 - \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{H_2} p_{CO_2} K_{eq,RWGS}}\right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}}\right)^2}$	Dissociation de CO_2* en CO* et O*	15,2%$_{massique}$ $Ni/MgAl_2O_4$ 300 – 400°C 3 – 10 bar $H_2/CO_2 \leq 1$
Wheeler *et al.* (2004)	$r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} K_{H_2} K_{CO_2} p_{H_2} p_{CO_2} \left(1 - \frac{p_{H_2O} p_{CO}}{p_{H_2} p_{CO_2} K_{eq,RWGS}}\right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2} p_{H_2}\right)^2}$	Réaction de surface de CO_2* avec H_2*	Pt, Rh, Ru, Pd et Ni (sur cérine) 300 – 1000°C

Il est possible de faire un schéma mécanistique récapitulatif des étapes limitantes de chaque modèle cinétique utilisé en méthanation de CO_2, méthanation de CO et RWGS (Figure I.25).

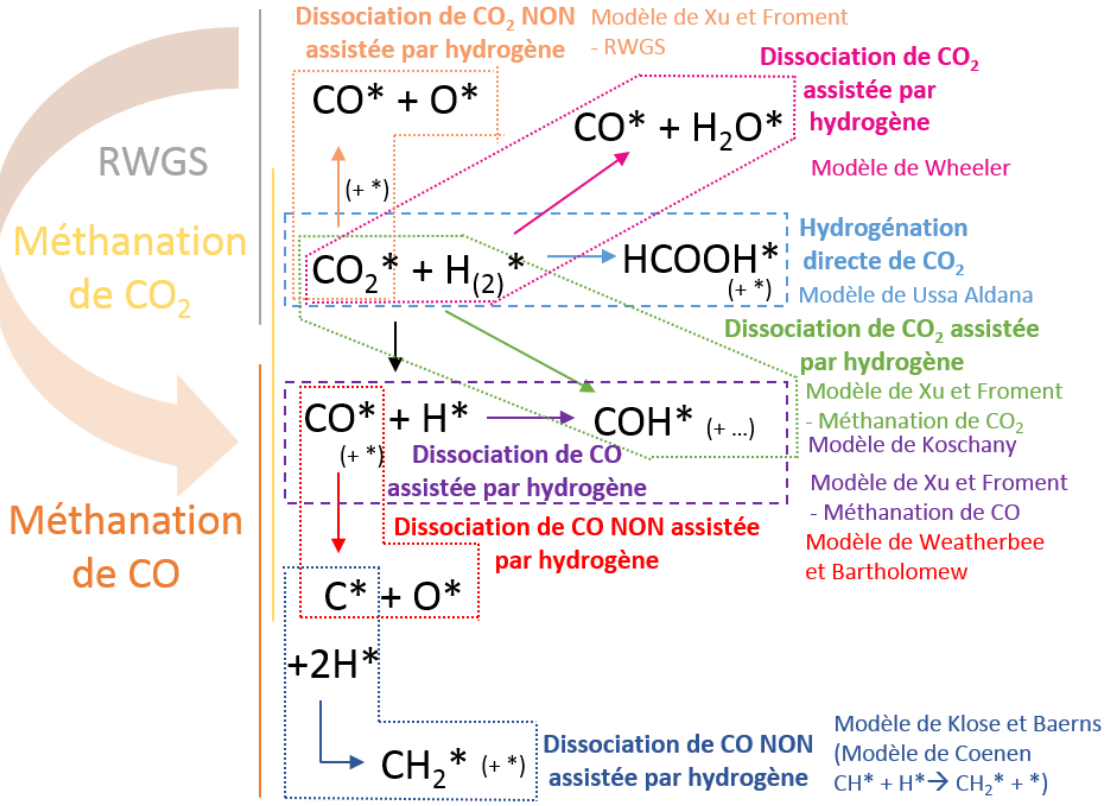


Figure I.25 – Schéma mécanistique récapitulatif des étapes limitantes de chaque modèle cinétique utilisé en méthanation de CO_2, méthanation de CO et RWGS

I.2.3. Conclusion de l'étude

Les catalyseurs les plus couramment utilisés en méthanation de CO_2 sont des catalyseurs supportés. Ils sont constitués de nanoparticules de métal dispersées sur un support oxyde. Le système catalytique Ni/Al_2O_3 est le plus couramment utilisé pour son très bon rapport efficacité/prix.

Les différents modèles cinétiques proposés en méthanation de CO_2, méthanation de CO et RWGS suivent le plus souvent un formalisme de type Langmuir Hinshelwood. De nombreux modèles cinétiques ont été proposés ces dernières années ; en effet, les modèles cinétiques proposés pour une réaction sont associés à un catalyseur. Plusieurs paramètres peuvent influer sur les lois cinétiques, comme par exemple la méthode d'activation du catalyseur qui agit sur la fraction massique de métal. Le type de support peut aussi influencer le modèle cinétique puisque les interactions métal/support peuvent

modifier les sites d'adsorption des différentes espèces.

La connaissance des lois cinétiques est primordiale pour modéliser le comportement d'un réacteur. Cependant, au cours du temps, le catalyseur va perdre de son activité et/ou de sa sélectivité. Pour modéliser la désactivation du catalyseur, il est nécessaire de connaître les différentes voies de désactivation des catalyseurs supportés. La partie suivante traite de l'état de l'art de la désactivation des catalyseurs supportés.

I.3. Etat de l'art de la désactivation des catalyseurs supportés

Par définition, un catalyseur augmente la vitesse d'une réaction chimique, sans être consommé : il est régénéré en fin de réaction. Cependant, les effets positifs d'un catalyseur sur une réaction ne sont, en réalité, pas éternels, et le catalyseur perd de son activité mais aussi de sa sélectivité au cours du temps par altération chimique, thermique et/ou mécanique du matériau catalytique (Bartholomew, 2001) : il se désactive.

Cette partie présente l'état de l'art de la désactivation des catalyseurs supportés. Tout d'abord, les différentes voies de désactivation des catalyseurs supportés sont abordées. Il s'ensuit une étude bibliographique de la modélisation de la désactivation des catalyseurs.

I.3.1. Présentation des différentes voies de désactivation des catalyseurs supportés

Selon la classification proposée par Bartholomew (2001), la désactivation des catalyseurs à base de nickel supportés peut être de trois types. Il distingue les désactivations chimique, thermique et mécanique. Alors que la première considère l'empoisonnement du catalyseur, la formation de composés volatils, et les réactions phase gaz/solide ou solide/solide, la seconde tient compte des dégradations thermiques que peut subir la phase active ou le support par frittage. La désactivation mécanique quant à elle, prend en compte l'encrassement et l'attrition/broyage des grains.

Tableau I.5 – Présentation des différentes voies de désactivation des catalyseurs supportés et leurs mécanismes associés, issu de Rönsch *et al.* (2016)

Type de désactivation	**Mécanisme**	**Description**	**Exemple en méthanation**
Chimique	Empoisonnement	Chimisorption d'une espèce sur les sites actifs du catalyseur	Composés soufrés (H_2S)
	Réaction en phases vapeur et solide ou solide et solide	Réaction du fluide, du support ou des promoteurs avec la phase active du catalyseur	Formation de carbonyles de nickel $Ni(CO)_4$ pour des températures inférieures à 230°C
Thermique	Dégradation thermique	Perte de surface active ou du support	Frittage thermique des particules de nickel
Mécanique	Encrassement	Dépôts (physique) d'espèces de la phase fluide à la surface et dans les pores du catalyseur	Dépôts de carbone à la surface de Ni par la réaction de Boudouard (Eq.I.4)
	Attrition	Perte de matériau catalytique par frottement	Attrition des particules en lits fluidisé
	Broyage	Rupture du matériau catalytique à cause d'un stress thermique ou mécanique	Contraintes thermiques liées à l'arrêt/redémarrage répété ; Contraintes mécaniques dues aux variations de pression

I.3.1.1. Les dégradations chimiques

I.3.1.1.1.Empoisonnement

Il se caractérise par la forte chimisorption de réactifs, produits ou impuretés sur les sites actifs du catalyseur entraînant la diminution du nombre de sites actifs disponibles pour la réaction. De plus, il engendre une modification de la structure électronique des sites réactifs voisins, ce qui diminue leur interaction avec les molécules réactives et donc leur réactivité.

Dans le cas d'un catalyseur à base de nickel, le soufre et l'arsenic sont les principaux poisons. Par exemple, le sulfure d'hydrogène s'adsorbe fortement et de manière dissociative sur les atomes métalliques. La désactivation est notable même pour de très faibles teneur en sulfure d'hydrogène, de l'ordre de la dizaine de partie par milliards (ppb) (Bartholomew, 2001).

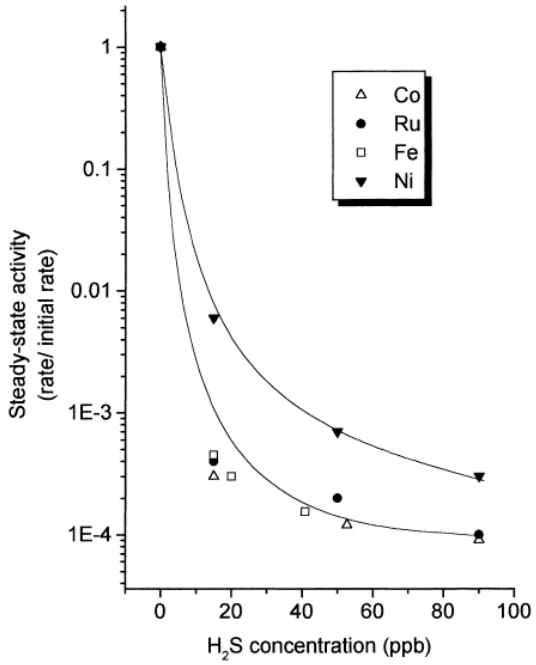


Figure I.26 – Effet de l'empoisonnement par H_2S sur l'activité de différents métaux en méthanation de CO – T = 400°C – P = 1 bar (Forzatti et Lietti, 1999)

Il est toutefois possible d'ajouter des dopants au catalyseur Ni/Al_2O_3 ; comme le molybdène ou le bore, pour diminuer leur sensibilité à l'empoisonnement au soufre. Cependant, la seule manière de s'affranchir réellement de l'empoisonnement des catalyseurs par le soufre semble l'élimination des traces de poisons présentes dans le gaz

d'alimentation.

I.3.1.1.2.Transformation de phases actives en phases inactives

La dégradation chimique du catalyseur Ni/Al_2O_3 peut intervenir par le biais d'une transformation de phase métallique active en phase inactive :

$$Al_2O_{3(s)} + Ni_{(s)} + H_2O_{(g)} \leftrightarrows NiAl_2O_{4(s)} + H_{2(g)} \qquad \text{I.31}$$

L'aluminate $NiAl_2O_{4(s)}$ est un composé inactif qui se forme préférentiellement à haute température et en atmosphère oxydante, par exemple en présence de vapeur d'eau. Il est possible d'ajouter du magnésium ou encore du potassium afin de limiter l'occurrence de cette réaction. L'inconvénient du potassium est qu'il a tendance à accélérer le frittage des particules de nickel.

I.3.1.1.3.Réactions à l'état solide

Le support du catalyseur est très souvent constitué de phases métastables dans les conditions opératoires. Par exemple, les alumines de transition (γ -Al_2O_3) et les silices amorphes peuvent se transformer en alumine α et silices cristallines respectivement, si elles sont utilisées sur de très longues périodes. Cette transformation est favorisée en présence d'agents minéralisateurs tels que les métaux alcalins, le chlore ou encore le fluor.

I.3.1.1.4.Volatilisation de la phase métallique par réaction avec la phase gaz

Dans certaines conditions de température et de pression partielle, une réaction peut avoir lieu entre le métal et les espèces réactionnelles de la phase gaz (CO, O_2, H_2S, halogènes) entraînant la perte de la phase métallique. C'est le cas lorsque le tétra-carbonyles, $Ni(CO)_4$ (g), se forme : il cause la volatilisation du nickel, et donc une perte de masse active du catalyseur (Bartholomew, 2001).

Selon les travaux de Shen *et al.* (1981), dans le cas de la méthanation de CO, il existe un régime pour lequel les conditions opératoires ne permettent pas la formation de ce complexe : le catalyseur conserve une activité stable sur une période suffisamment longue pour une étude cinétique. Dans le cas où les conditions opératoires permettent

la formation du composé, on observe une perte d'activité du catalyseur dans le temps, due à la volatilisation du nickel.

La Figure I.27 représente une carte des conditions opératoires où le complexe peut ou non se former. La zone où le complexe ne peut pas se former se trouve dans la zone de température élevée et de pression partielle de CO faible. Au contraire, la zone où il peut se former se trouve dans la zone de faible température et de pression partielle de CO élevée.

Les auteurs démontrent qu'il est possible de déterminer, par des considérations thermodynamiques, si un jeu de conditions se situe dans le domaine où le complexe peut se former. En effet, les conditions pour lesquelles la pression partielle d'équilibre de $Ni(CO)_4$ est inférieure à 10^{-6} Pa sont favorables à une activité stable du catalyseur de méthanation (Ni/Al_2O_3). Au contraire, lorsque la pression partielle d'équilibre de $Ni(CO)_4$ est supérieure à cette valeur de référence, le tétra-carbonyle se forme, diffuse dans le gaz et/ou à la surface du catalyseur puis se décompose, favorisant ainsi la perte de la phase métallique et le frittage des particules.

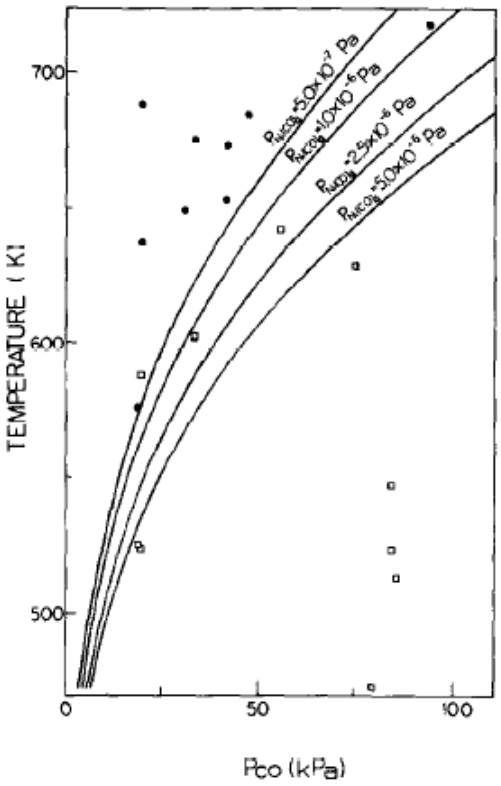


Figure I.27 – Carte des zones opératoires où le complexe $Ni(CO)_4$ (g) ne peut pas se former (rond colorié) et où il peut se former (carré), d'après Shen *et al.* (1981)

I.3.1.2. Les dégradations thermiques

I.3.1.2.1.Définitions

La dégradation thermique du catalyseur désigne la croissance des nanoparticules de métal dispersées sur le support. Cette dégradation sera appelée dans la suite du « frittage ».

Dans la littérature, le terme « frittage » peut aussi s'appliquer pour qualifier les modifications de structure du support du catalyseur. Dans ce manuscrit, le terme « frittage » est appliqué au métal.

La force motrice du frittage des nanoparticules de métal est la diminution de l'énergie de surface des particules. Ce phénomène entraîne donc une perte de la surface spécifique du métal. Il est notamment favorisé par les hautes températures et la présence de vapeur d'eau (atmosphère réactive), et varie avec les propriétés catalytiques du catalyseur telles que l'interaction métal/support et l'ajout de promoteurs. Dans le cas de la méthanation, au vu des hautes températures potentiellement atteintes (500 à 600°C) et de la présence de vapeur d'eau au sein du réacteur, le frittage peut représenter une voie importante de la désactivation du catalyseur.

Il existe deux mécanismes de croissance des nanoparticules. Le premier suppose une migration des particules sur le support, collision et coalescence et concerne plutôt les particules de petite taille (Figure I.28 (a)). Le second repose sur la migration d'atomes de métal (ou molécules) émis d'une petite particule de métal et capturés par une plus grosse particule (Figure I.28 (b)) soit par diffusion de surface le long du support, soit par transport de molécules en phase vapeur. Ce mécanisme porte le nom de vieillissement d'Ostwald (« Ostwald ripening processes »).



Figure I.28 – (a) Schéma du mécanisme de frittage par migration des particules métalliques et coalescence – (b) Schéma du mécanisme de frittage par vieillissement d'Ostwald

D'après Hansen (2006), les deux mécanismes font intervenir une migration atomique à la surface de la particule métallique. Dans le cas du vieillissement d'Ostwald, les atomes doivent franchir la barrière énergétique H_e – H_s – $H_{m,s}$ pour migrer sur le support où l'énergie de diffusion est $H_{m,s}$ (Figure I.29). Dans le cas de la migration et coalescence de particules, la mise en mouvement des atomes en surface de la particule métallique peut entraîner le mouvement de l'ensemble de la particule. En effet, si la diffusion atomique D_s est rapide (ie $\sqrt{D_s t} \sim 2R$ avec R le rayon de la particule), les atomes peuvent s'accumuler d'un côté de la particule par fluctuations aléatoires (Figure I.30) et provoquer le déplacement de la particule d'un diamètre atomique. La répétition de cet évènement occasionne un mouvement brownien des particules sur le substrat. Comme les atomes restent en surface de la particule, la barrière énergétique de migration est $H_{m,c}$ (Figure I.29).

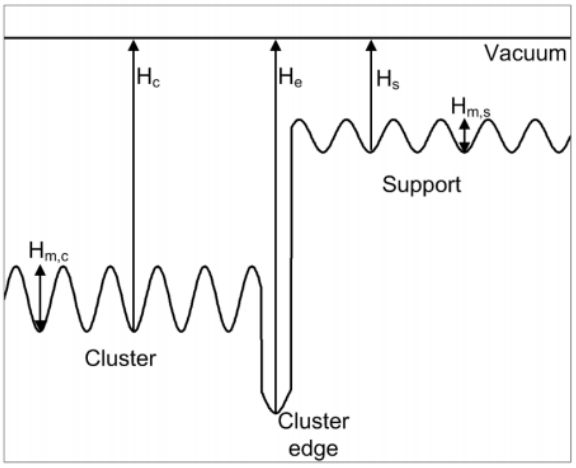


Figure I.29 – Diagramme énergétique à la surface du catalyseur ; les termes Hc, He et Hs sont les énergies de liaisons au niveau d'un site « terrasse », d'une « marche » à la surface d'une particule de nickel et à la surface du support respectivement, issu de Hansen (2006)

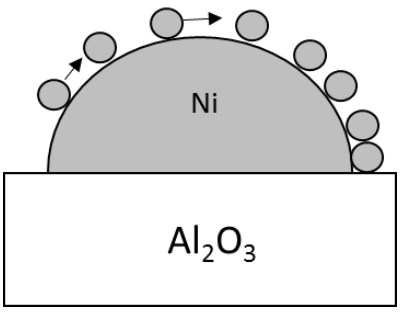


Figure I.30 – Principe du mécanisme de migration des particules, issu de Hansen (2006)

I.3.1.2.2.Mécanisme de frittage par vieillissement d'Ostwald

L'équation de Gibbs-Thompson permet de déterminer le sens du transport de masse (Wynblatt et Gjostein, 1975) :

$$\mu = \mu_0 + \frac{2\gamma_m \Omega}{R} \qquad \text{I.32}$$

avec μ_0 le potentiel chimique d'une particule de taille infinie, Ω le volume atomique, R le rayon de courbure de la particule.

Le transfert de masse, dans le cas d'un mécanisme par vieillissement d'Ostwald, est déterminé par la différence de potentiel chimique entre les particules. Comme le potentiel chimique varie en 1/r, le transport de masse s'effectue dans le sens des petites particules vers les plus grosses.

Wynblatt et Gjostein (1976) ont étudié l'évolution du rayon de la particule. Dans leurs travaux, ils expriment la vitesse de croissance particulaire dans le cas d'un vieillissement d'Ostwald. Selon leurs résultats, deux processus déterminent la vitesse de frittage : soit le processus est limité par un contrôle à l'interface, lié au détachement des atomes ; soit il est limité par un contrôle diffusionnel. Dans le premier cas la diffusion des atomes en surface ou en phase vapeur est plus rapide que le transfert à l'interface tandis que dans le deuxième cas le transfert à l'interface est plus rapide que la diffusion en surface ou en phase vapeur. Quel que soit le contrôle, il est possible d'exprimer l'évolution d'un rayon critique R* de particule qui est tel que ni il ne croit ni il ne décroit avec le temps (Equations I.33 et I.34) (cf. Annexe 1 – Evolution du rayon de la particule dans le cas d'un frittage par vieillissement d'Ostwald). D'après les travaux menés par Kirchner (1971), le rayon critique s'apparente au rayon moyen des particules.

$$\mathrm{R}_i^*(t) = R_i^*(0)\left(1 + \frac{\mathrm{K_i} t}{R_i^{*3}(0)}\right)^{\frac{1}{3}} \approx K_i t^{\ \frac{1}{3}} \qquad \text{I.33}$$

$$\mathrm{R}_d^*(t) = R_d^*(0)\left(1 + \frac{\mathrm{K_D} t}{R_D^{*4}(0)}\right)^{\frac{1}{4}} \approx K_D t^{\ \frac{1}{4}} \qquad \text{I.34}$$

Une étude sur la distribution de taille des grains dans un film fin, menée par Chakraverty (1967), donne une évolution du rayon de la particule similaire à celle

proposée par Wynblatt et Gjostein (1976). Dans ces travaux, Chakraverty détermine l'évolution de la fonction de distribution de taille des particules dans les deux cas limites précédents :

- Dans le cas d'un contrôle à l'interface :

$$f_i(t, \rho) = \frac{c_i \phi_i(\rho)}{\left(1+\frac{t}{t_i}\right)^2} \quad \text{pour } \rho < 2 \qquad \text{I.35}$$

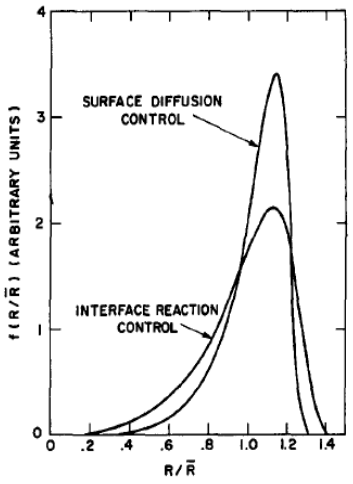
avec c_i une constante, t_i le temps caractéristique, Φ_i une fonction de distribution dépendant de la taille, $\rho = \frac{R}{R^*}$.

- Dans le cas d'un contrôle diffusionnel :

$$f_d(t, \rho) = \frac{c_d \phi_d(\rho)}{1+\frac{t}{t_d}} \text{ pour } \rho < 1{,}33 \qquad \text{I.36}$$

avec des termes analogues.

Dans les deux cas limites, la fonction de distribution s'exprime comme le produit d'une fonction dépendante du temps et d'une fonction dépendante de la taille. La forme de cette distribution de taille est caractérisée par une traînée pour les particules de petite taille et par un arrêt brutal pour les larges particules. Les deux fonctions existent pour une gamme finie de $\frac{R}{R^*}$ (Figure I.31). Les mêmes conclusions sont tirées par Wynblatt et Gjostein (1975) sans qu'ils expriment réellement ces fonctions de distribution.



Normalized particle distribution functions for coarsening by interparticle transport.

Figure I.31 – Fonction de distribution de tailles de particules normalisées pour un frittage par vieillissement d'Ostwald, issu de Wynblatt et Gjostein (1975)

Dans des travaux plus récents, Finsy (2004) détermine une évolution de la taille des particules (Equation I.37) en suivant les hypothèses de la théorie LSW (Lifshitz et Slyozov (1961) – Wagner (1961) :

- Les particules sont fixes
- Le système est infiniment dilué
- Les atomes qui diffusent à la surface de la particule ont la même concentration que les atomes qui diffusent à un rayon de 2R, R étant le rayon de la particule.
- Les atomes sont transportés par diffusion entre les particules.

$$\frac{dR}{dt} = \left(\frac{R}{R^*} - 1\right) \qquad \text{I.37}$$

La distribution de taille théorique des particules est donnée par :

$$f(\rho) = \frac{81e\rho^2 \exp\left(\frac{1}{2\rho - 3}\right)}{\sqrt[3]{32}(\rho+3)^{\frac{7}{3}}(1{,}5-\rho)^{\frac{11}{3}}} \quad \text{pour } \rho < 1{,}5 \qquad \text{I.38}$$

Cette expression est indépendante du temps. La forme de la distribution de taille

associée à cette expression est similaire à celle proposée par Chakraverty (1967) et Wynblatt et Gjostein (1975), avec une traînée pour les petites particules et un arrêt brutal pour les particules de taille supérieure à une taille limite. Cependant, cette distribution de taille théorique n'a jamais pu être obtenue expérimentalement.

Un an après, Wang et al. (2005), en collaboration avec Finsy, établissent une cinétique d'Ostwald modifiée en introduisant un paramètre pour tenir compte des différentes limitations pouvant intervenir lors d'un mécanisme par vieillissement d'Ostwald. Ils reprennent l'idée de Vengrenovitch (1982), qui introduisait un coefficient de transfert de matière, fonction de la taille des particules :

$$k(R) = \xi_\lambda R^{\lambda-2} \qquad \text{I.39}$$

Avec ξ_λ une constante indépendante de la taille.

L'évolution du rayon en fonction du temps s'exprime alors par :

$$\frac{dR}{dt'} = R^{\lambda-1}\left(\frac{R}{R^*} - 1\right) \qquad \text{I.40}$$

Les différents cas limites étant les suivants :

- $\lambda = 2$: la croissance est contrôlée par la cinétique de réaction de surface,
- $\lambda = 1$: la croissance est contrôlée par la diffusion : on retrouve l'expression de Finsy (2004),
- $\lambda = 0$: la croissance est contrôlée par la diffusion des atomes en joint de grains,
- $\lambda = -1$: la croissance est limitée par la migration d'atomes par dislocation.

I.3.1.2.3.Mécanisme de frittage par migration des particules et coalescence

Les petites particules peuvent migrer sur le support par la mise en mouvement des atomes diffusant à la surface de la particule. Si la force motrice est F, la vitesse de la particule est donnée par la relation de Nerst-Einstein :

$$V = \frac{D_p}{kT} F \qquad \text{I.41}$$

Migration des particules

Le coefficient de diffusion de la particule, D_p, se calcule selon différents modèles :

- La théorie de Gruber (1967) :

En supposant que les particules sont sphériques, que l'angle de contact est faible et que la diffusion de surface est le principal mécanisme de transport, la théorie de Gruber associée à la migration des bulles dans un solide est dérivée :

$$D_p = 0{,}301 D_s \left(\frac{a}{R}\right)^4 \qquad \text{I.42}$$

Avec 0,301 une constante géométrique liée au réseau cubique face centrée ; a le diamètre atomique et D_s le coefficient de diffusion de surface :

$$D_s = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \qquad \text{I.43}$$

Avec D_0 une constante et Q l'énergie d'activation de diffusion de surface

La migration est limitée par la taille des particules. Il est possible de déterminer la distance moyenne parcourue par une particule de métal :

$$X_p = 2\sqrt{D_p t} \qquad \text{I.44}$$

Lorsque X_p est de l'ordre de la distance entre deux particules, il peut y avoir collision entre deux particules et coalescence.

- La théorie de Willertz et Shewmon (1970) :

Ces auteurs ont proposé un coefficient de diffusion de particules se déplaçant aléatoirement au sein d'un cristal cubique, dans le cas où la diffusion est limitée par la nucléation :

$$D_p = \frac{D_s R}{\alpha_s} exp(-\frac{2g\pi R\gamma_e}{kT}) \qquad \text{I.45}$$

avec α_s la distance parcourue par la particule, g le ratio entre le diamètre d'une facette

du cristal et le diamètre de la particule, γ_e l'énergie de surface et k la constante de Boltzmann.

- La théorie de Chen et Cost (1974):

Elle propose une expression similaire à celle de Willertz et Shewmon quelques années plus tard :

$$D_p = \frac{4zg^5 D_s R}{3\lambda^2 b} \exp(-\frac{2g\pi R\gamma_e}{kT}) \quad \text{I.46}$$

Dans les deux derniers cas, la diffusion de la particule décroit exponentiellement lorsque la taille de la particule augmente. La particule s'immobilise pour une taille limite (pour un rayon d'environ $20R_c$, selon la valeur de γ_e). En effet, lorsque la particule est immobile, elle ne peut plus grossir par le mécanisme de migration-collision ; elle atteint donc une taille limite (à condition que le frittage par migration atomique n'intervienne pas).

Coalescence des particules

Deux particules migrant l'une vers l'autre peuvent entrer en collision et coalescer pour ne former plus qu'une seule particule. Il existe plusieurs modèles de coalescence de particules :

- Le modèle de Nichols et Mullins (1965) étudie la coalescence de deux sphères par diffusion de surface en trois étapes :

  - La formation d'une encolure entre les deux particules qui coalescent ce qui initie le transport de masse,
  - L'élimination de l'encolure : la coalescence commence et la particule résultante est étirée,
  - La fin de la coalescence : la particule obtient sa forme à l'équilibre.

Le temps de relaxation associée à chaque étape est proportionnel à $\frac{R_0^4}{B}$, avec R_0 le rayon initial de la particule et $B = \frac{D_s N_0 \gamma_0 \Omega^2}{kT}$, fonction de la diffusion de surface atomique (D_s), du nombre de site de surface (N_0), du volume atomique (Ω), et de l'énergie libre de surface moyenne (γ_0). Selon Wynblatt et Gjostein (1975), des particules de platine de 5 nm coalescent en 10^{-3} s à 500°C. La migration des particules est donc l'étape limitante.

- Le modèle de Gruber (1967) décrit la croissance des pores dans un métal.
- Le modèle Yacamán (2005) met l'accent sur les propriétés de surface des particules dans l'étape de coalescence.
- Le modèle Ruckenstein et Pulvermacher (1973) est un modèle de collisions binaires entre particules de métal en migration sur un support plan. Les auteurs ont établi l'évolution du nombre de particules de métal n_k, avec k le nombre d'atomes :

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K_{i,j} n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} K_{i,k} n_i \qquad \text{I.47}$$

Avec $K_{i,j}$ la constante de vitesse de collisions des deux particules (dépend de l'étape limitante). Ils ont ensuite déterminé n_k dans le cas de petites particules et en ont déduit une loi de décroissance de surface métallique exposée :

$$\frac{dS}{dt} = -CS^n \qquad \text{I.48}$$

C est fonction de $K_{i,j}$ et n est l'ordre de frittage.

I.3.1.2.4.Influence des propriétés catalytiques sur la stabilité thermique

Les effets de l'atmosphère réactive, de la température et durée de frittage, du métal, support et promoteurs sur la stabilité thermique du catalyseur sont résumés dans ce paragraphe.

Influence de la température et des pressions d'H_2 et H_2O

La vitesse de frittage augmente exponentiellement avec la température et diminue avec le temps. Pour des températures supérieures à 650°C (923 K), la perte de surface métallique (mesurée par chimisorption d'hydrogène) en atmosphère réductrice (H_2) n'est pas négligeable sur 50 h (cf. Figure I.32), avec par exemple une perte d'environ 70% de la surface initiale de Ni° à 750°C pour un catalyseur 13,5% Ni/SiO_2 (Bartholomew et Sorensen, 1983).

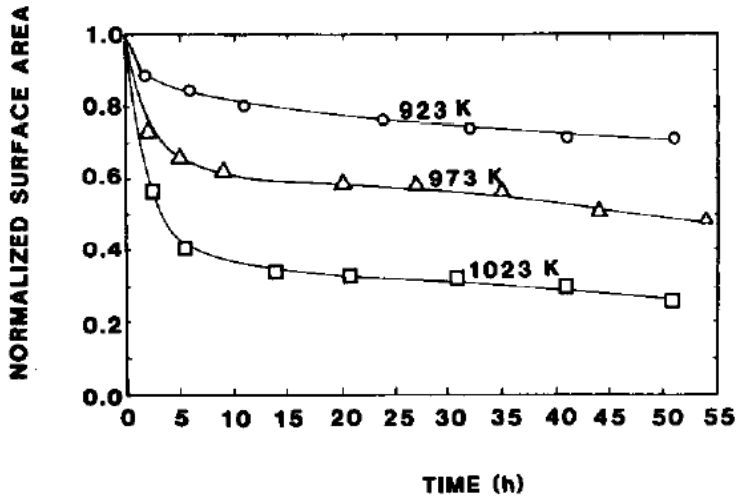


Figure I.32 – Evolution de la surface métallique normalisée (mesurée par chimisorption d'H_2) au cours du temps pour un catalyseur 13,5% Ni/SiO_2 en atmosphère réductrice à 650 – 750°C, issu de Bartholomew et Sorensen (1983)

Sehested *et al.* (2004) ont montré que les fortes pressions partielles de vapeur d'eau augmentent la vitesse de frittage, tandis que les fortes pressions d'hydrogène ont l'effet opposé. Plus précisément, la vitesse de frittage augmente lorsque le rapport p_{H_2O}/p_{H_2} augmente, à température et durée de frittage fixées (Figure I.33). Ils proposent la formation d'un complexe stable – Ni_2-OH, dans le cas d'un frittage par migration des particules et coalescence, permettant un transport de masse favorisé en surface de la particule de nickel.

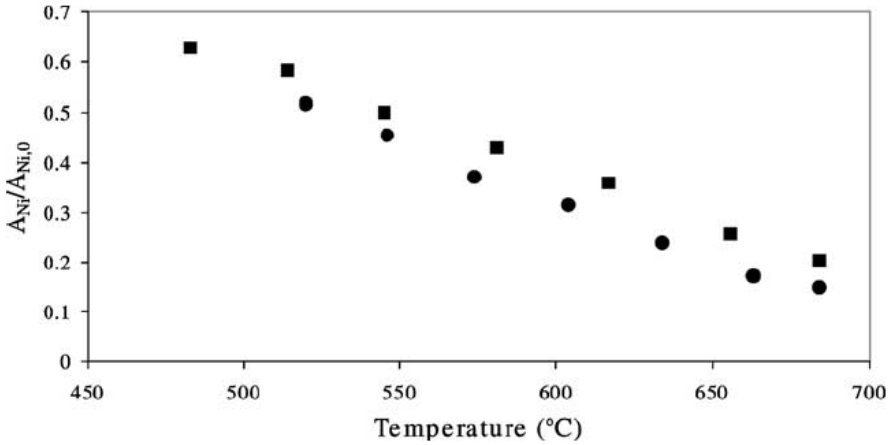


Figure I.33 – Evolution de la surface de nickel normalisée d'un catalyseur 22% $Ni/MgAl_2O_4$ lors d'un vieillissement de 700 h sous flux H_2O/H_2 – carré : $H_2O/H_2 = 2,5$ et rond : $H_2O/H_2 = 10$, issu de Sehested *et al.* (2004)

Influence du métal sur le frittage des particules métalliques

Lorsque l'atmosphère est réductrice, la stabilité thermique d'un métal augmente généralement avec la chaleur latente de vaporisation. Pour une même température de frittage et support identique, l'ordre des métaux du plus stable au moins stable serait donc : Ru > Rh > Pt > Pd > Ni > Cu. Il y a cependant des exceptions, dues à l'interaction qui peut exister entre le métal et le support. C'est le cas du nickel sur alumine, qui est plus stable thermiquement que le platine sur alumine (Bartholomew, 1993). La stabilité thermique d'un métal dépend de la forme de la particule de métal, de sa taille et de son état physique. En effet, au-delà de la température de Tamman, le métal développe des propriétés pseudo-liquides, ce qui favorise la migration des particules. La température de Tamman est environ égale à la moitié de la température de fusion du métal, soit environ 730°C pour le nickel (Wachs *et al.*, 2000).

Lorsque l'atmosphère est oxydante, la stabilité thermique du métal est fonction de la volatilité des oxydes métalliques, mais aussi de la force d'interaction qui existe entre les oxydes métalliques et le support. L'ordre de stabilité est le suivant : Rh > Pt > Ru. L'oxyde de nickel sur silice est plus stable en atmosphère oxydante que le nickel sur silice en atmosphère H_2. Ainsi, il est possible de former un film d'oxyde à la surface du support pour prévenir la migration et la coalescence des particules.

Cependant, il est difficile de conclure *a priori* sur la vitesse de frittage d'un catalyseur en fonction de l'atmosphère réactive. En effet, la Figure I.34 compare le frittage d'un catalyseur Pt/Al_2O_3 en atmosphère réductrice et oxydante. Le catalyseur de forte dispersion et faible fraction de métal (0,6%) fritte plus vite sous hydrogène que sous air à 923 K. Tandis que le catalyseur de faible dispersion (5%) fritte davantage en atmosphère oxydante que sous hydrogène à 973 K.

La différence de vitesse de frittage par modification de l'environnement peut être due à des modifications d'énergie interfaciale surface/gaz, des changements dans la structure dus à des espèces adsorbées (H, O, OH), ou encore à un mécanisme de frittage différent.

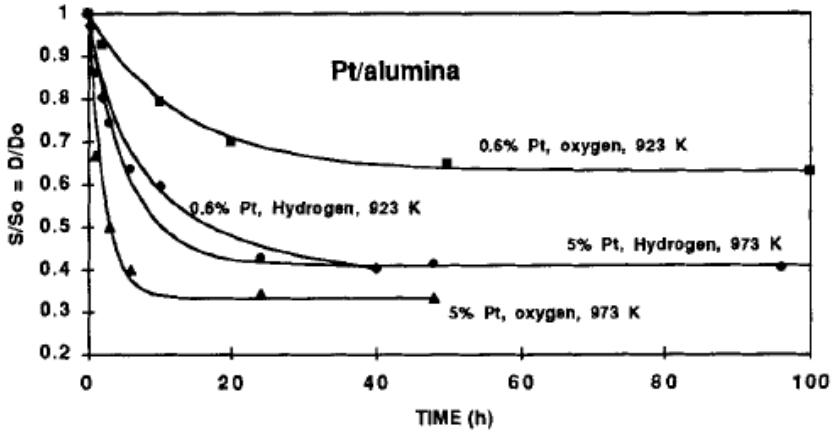


Figure I.34 – Influence de l'atmosphère réactive et de la fraction de métal pour un catalyseur Pt/Al_2O_3, issu de Bartholomew (1993)

Influence du support sur le frittage des particules métalliques

Le support a, lui aussi, une importance non négligeable en ce qui concerne le frittage. Comme énoncé précédemment, la force d'interaction entre le métal et le support influence grandement la croissance des particules de métal. Cependant, la rugosité et la porosité du support vont aussi avoir des conséquences fortes sur le frittage. Ce dernier est affecté par la présence d'impuretés, de poisons, de promoteurs/additifs à la surface du support. C'est lors de la préparation du catalyseur que la porosité et la surface spécifique du support vont déterminer la stabilité thermique du catalyseur.

D'après Bartholomew (1993), en atmosphère réductrice, le frittage du platine sur carbone est cinq fois plus rapide que celui sur alumine, le nickel est dix fois plus stable sur alumine que sur silice à 973 K. La structure de l'alumine a aussi une influence sur le frittage du nickel. Quelle que soit la température, la vitesse de frittage est plus rapide sur une alumine delta que sur une alumine gamma à dispersion initiale égale (cf Figure I.35).

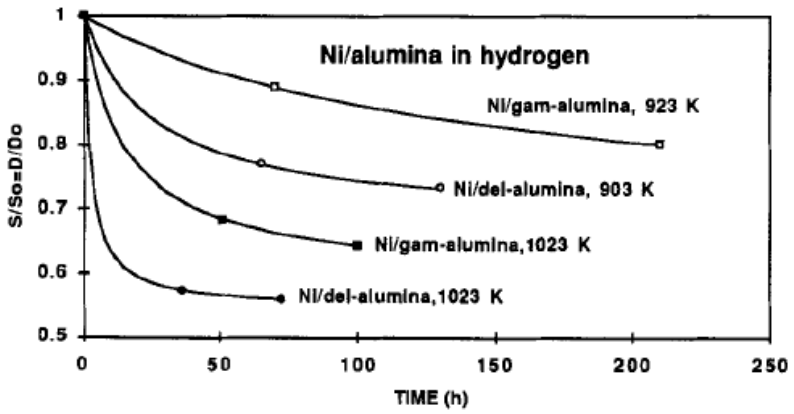


Figure I.35 – Influence de la structure de l'alumine sur le frittage du nickel en atmosphère réductrice, issu de Bartholomew (1993)

Influence du TOF (« Turn Over Frequency »)

Dans le cas de la méthanation de CO, Rostrup-Nielsen *et al.* (2007), montrent que la perte d'activité catalytique, sur leur catalyseur MCR2X à base de nickel, et la perte de surface spécifique métallique sont liées. Ils ont exprimé l'activité spécifique, c'est-à-dire l'activité du catalyseur par unité de surface métallique (TOF) au cours du temps, et ont démontré que la perte d'activité catalytique n'était pas proportionnelle à la surface métallique. L'activité spécifique diminue fortement pendant les 2000 premières heures, puis plus lentement entre 2000 et 8000 heures (cf Figure I.36). Ils en concluent que la réaction de méthanation de CO est fortement sensible à la structure des sites. En effet, initialement, les sites les plus actifs sont les sites d'adsorption dits « de marche » qui sont progressivement remplacés par des sites d'adsorption dits « de terrasse » à mesure que la taille des particules augmente.

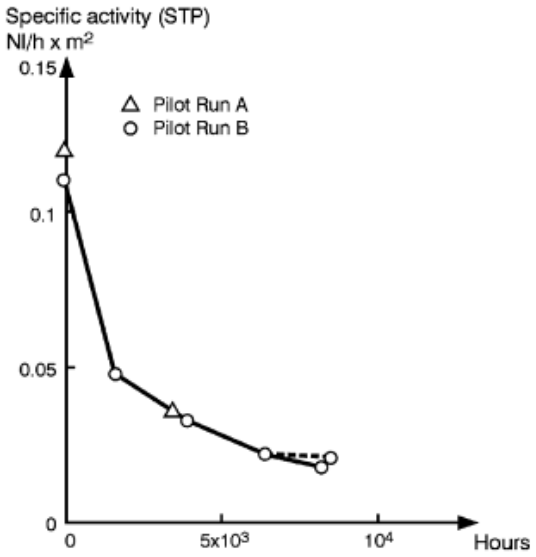


Figure I.36 – Evolution de l'activité catalytique par unité de surface spécifique d'un catalyseur MCR2X exposé à un flux H_2/CO pendant 8000 h à 600°C et 30 bar abs, issu de Rostrup-Nielsen, (2007)

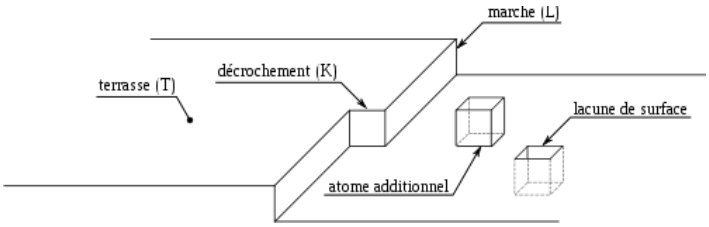


Figure I.37 – Schéma des différents types de sites

I.3.1.3. Les dégradations mécaniques

I.3.1.3.1.Encrassement du catalyseur

Il se caractérise par le dépôt d'espèces de la phase fluide sur la surface du catalyseur, ce qui entraîne une perte d'activité catalytique due au blocage des sites et/ou des pores. D'après Bartholomew (2001), le dépôt de carbone est typiquement issu d'une dismutation de monoxyde de carbone, tandis que le coke est issu de la décomposition d'hydrocarbures. Les dépôts carbonés peuvent être formés par la réaction de Boudouard (dismutation de CO – Equation I.4), le craquage du méthane (Equation I.5), ainsi que les réactions de réductions des oxydes de carbone (Equations I.6 et I.7) (Sun *et al.*, 2017).

Menon (1990) a établi une classification pour les réactions catalysées qui oppose les réactions sensibles au coke aux réactions insensibles au coke. Dans la première catégorie, le coke se dépose sur les sites actifs ce qui entraîne une baisse de l'activité catalytique, tandis que dans la seconde, les précurseurs de cokes formés sur les sites actifs peuvent être éliminés par hydrogénation. L'activité catalytique est plus affectée par la structure et la localisation du coke que par la quantité de coke.

La plupart des connaissances sur les dépôts carbonés sont issues d'études menées en méthanation de CO et reformage de méthane. Il est considéré dans la suite qu'elles sont applicables au cas de la méthanation de CO_2 puisque l'une des voies de formation de méthane en méthanation de CO_2 passe par la formation de CO.

Nature des dépôts

Il existe plusieurs formes de carbone qui peuvent se former en surface du catalyseur. Le Tableau I.6 récapitule l'ensemble de ces formes et la Figure I.38 présente les mécanismes de transformation des dépôts de carbone lors de la dissociation de CO.

D'après Bartholomew (2001), sur les catalyseurs supportés, le carbone peut se chimisorber fortement en monocouche ou se physisorber en multicouches, ce qui bloque l'accès des réactifs aux sites actifs du catalyseur entraînant une diminution de l'activité catalytique. La formation de filaments de carbone à l'interface entre le support et les cristallites de nickel peut fragiliser le support et entraîner la perte de la phase active. L'encapsulation des particules de métal désactive complètement la particule et obstrue les pores du support (forme β et graphite).

D'après McCarty et Wise (1979), la forme α est convertie en forme β autour de 325°C, puis en forme c à température encore plus élevée.

D'après Bartholomew (1982), dans la gamme de température 375-650°C, l'encapsulation des surfaces de nickel ne survient pas nécessairement si le ratio H_2/CO ou H_2O/CO est suffisamment élevé. Les filaments de carbone formés n'entraînent pas, dans ce cas, une perte d'activité catalytique importante sauf si la formation de filaments entraîne l'obstruction des pores. Les formes de carbone responsables de la désactivation seraient par conséquent les formes α et β, puisque formés en surface (Bartholomew *et al.*, 1988).

Tableau I.6 – Formes et réactivités des différentes espèces formées par décomposition de CO sur Ni (Bartholomew, 1982)

Type	**Structure**	**Température de formation (°C)**	**Température d'hydrogénation (°C)**
C_α	Carbure adsorbé (« actif »)	200-400	200
C_β	Films/filaments polymériques amorphes	250-500	400
C_v	Filaments vermiculaire, Fibres	300-1000	400-600
C_γ	Carbure de nickel	150-250	275
C_c	Graphite	500-550	550-850

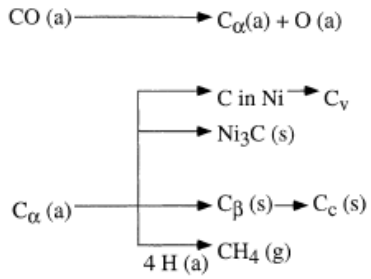


Figure I.38 – Formation, transformation et gazéification du carbone sur Ni (issu de Bartholomew, 1982)

Vitesse de formation des dépôts

Pour un catalyseur et une réaction donnés, la vitesse de désactivation dépend fortement des conditions de la réaction ; et particulièrement de la température et de la composition des réactifs. Pour une réaction insensible aux dépôts, c'est-à-dire que le carbone déposé peut être hydrogéné (c'est le cas des réactions de méthanation), la formation du dépôt carboné ne sera possible que si la vitesse de formation du dépôt est

supérieure à la vitesse d'hydrogénation (Bartholomew, 2001), il y aura alors accumulation du carbone déposé en surface de la particule.

Dans le cas de la méthanation de CO, l'un des mécanismes proposés est la dissociation de CO en C_α et l'hydrogénation de C_α en CH_4. La cinétique de formation et hydrogénation de C_α est donc supposée être la même que celle de méthanation de CO. Les vitesses de formation et d'hydrogénation des formes α et β sont résumées en Figure I.39 (Bartholomew, 1982). Pour des températures inférieures à 325°C, la vitesse d'hydrogénation de C_α est supérieure à sa vitesse de formation. Aucune désactivation ne devrait être observée en méthanation de CO (cf. zone 3 de la Figure I.39). Pour des températures supérieures à 325°C, la vitesse de formation de C_α est supérieure à sa vitesse d'hydrogénation, entraînant une accumulation de C_α. Lorsqu'une quantité suffisante de C_α est formée, la vitesse de conversion de C_α en C_β devient non négligeable et il est probable que le métal se désactive (cf. zone 2 de la Figure I.39). Lorsque la température devient supérieure à 425°C, la vitesse d'hydrogénation de C_β devient plus importante que sa vitesse de formation, la probabilité de trouver la forme β en surface du catalyseur est faible (cf. zone 1 de la Figure I.39). Il est important de noter que la zone de désactivation par dépôt carbone obtenue (entre 325 et 425°C) dépend des concentrations en réactifs et de l'activité du catalyseur. Ce n'est donc pas la même en conditions de méthanation de CO_2 stœchiométriques. Cependant, aucune information n'a pu être obtenue à ce sujet.

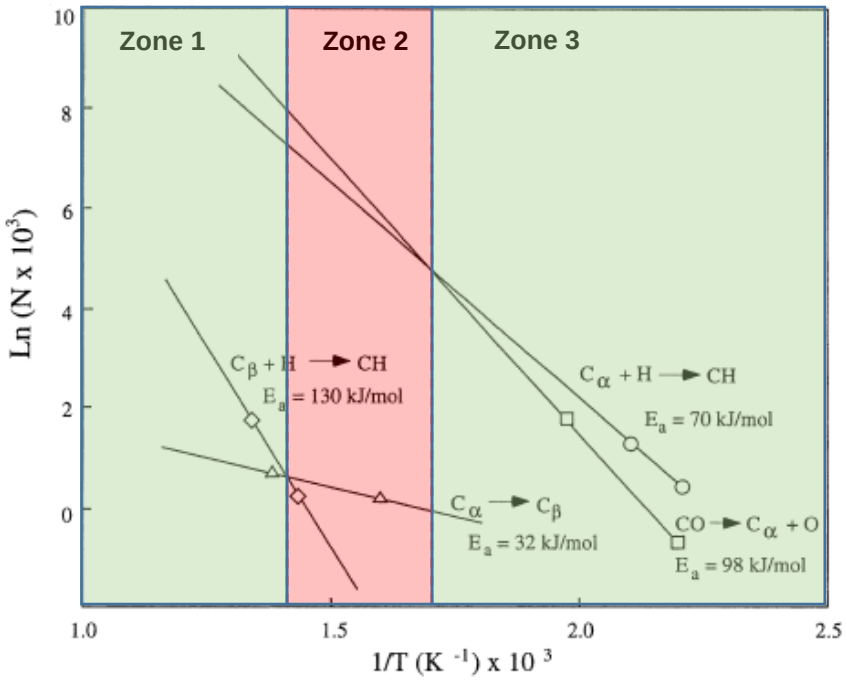


Figure I.39 – Vitesses de formation et d'hydrogénation des formes α et β (échelle ln) en fonction de l'inverse de la température (adapté de Bartholomew, 1982)

Prévention des dépôts

Les métaux nobles comme le platine, le ruthénium ou encore le rhodium sont défavorables à la formation de coke puisqu'ils réduisent la mobilité et solubilité du carbone, ce qui retarde la nucléation. Il est donc possible d'ajouter des promoteurs, tels que le platine, au nickel, pour retarder la formation de dépôt de carbone.

Il existe d'autres moyens de prévention de dépôt de carbone, comme la modification des conditions opératoires, par exemple en utilisant un flux d'hydrogène ou de vapeur d'eau. Le mécanisme étant le suivant : H_2 ou H_2O adsorbé réagit avec CH_4 ou CO et donc supprime les précurseurs de carbone adsorbé/coke (Gardner et Bartholomew, 1981).

Selon les travaux de Bartholomew (1982), la formation de carbone est favorisée sur les petites particules de nickel supporté sur alumine. Ce qui peut être une conséquence de la taille de particule ou de la fraction de métal. Le support a lui aussi une influence sur la formation de dépôts de carbone. La dissociation de CO en C_α a lieu pour une température plus faible et plus rapidement sur Ni/TiO_2 comparé à Ni/Al_2O_3

et Ni/SiO_2. Et l'hydrogénation du carbone adsorbé sur Ni/ TiO_2 est 21% plus rapide que sur Ni/Al_2O_3 et 43% plus rapide que sur Ni/SiO_2. Ces résultats montrent que la forte interaction entre le métal et le support semblent augmenter la vitesse de dissociation de CO ainsi que celle d'hydrogénation du carbone.

Techniques de régénération

Il est possible de régénérer les catalyseurs vieillis par dépôt de carbone par hydrogénation ou oxydation des dépôts, avec un traitement sous H_2, H_2O, O_2 ou CO_2. La température d'hydrogénation se situe entre 200 et 700°C selon le type de carbone α, β ou graphite (cf. Tableau I.6), tandis qu'elle est d'environ 300 - 800°C lors d'une oxydation (Li *et al.*, 2018).

Cependant, la régénération n'est pas totale. Des traces de carbone peuvent persister, une perte de masse par détachement des cristallites peut avoir lieu ou la structure du catalyseur peut être modifiée par la réaction d'oxydation puisqu'elle est exothermique.

I.3.1.3.2.Attrition, broyage et érosion

Le catalyseur peut se dégrader mécaniquement, par broyage, attrition ou érosion lors des différentes étapes du chargement au fonctionnement en réacteur. Selon le type de réacteur utilisé, les différentes dégradations mécaniques sont plus ou moins importantes. L'attrition est fortement favorisée en réacteur à lit fluidisé par exemple. La résistance mécanique est aussi liée à la forme des particules du catalyseur.

I.3.2. Modèles de désactivation des catalyseurs

Il est essentiel de pouvoir décrire quantitativement le vieillissement d'un catalyseur pour optimiser le design et le fonctionnement d'un procédé catalytique à lit fixe. Il existe deux types de modèles de désactivation. Les modèles macroscopiques tentent de décrire les performances catalytiques à l'échelle d'un réacteur en exprimant au cours du temps l'évolution de l'activité catalytique, tandis que les modèles microscopiques considèrent l'évolution des propriétés du catalyseur comme par exemple la surface métallique et la dispersion.

I.3.2.1. Modèles macroscopiques

La vitesse de réaction au temps t est en général fonction des conditions de réaction et de l'activité du catalyseur qui dépend elle-même de ce qu'a vécu le catalyseur pendant la durée de réaction précédant t :

$$r = r(C, T, P, \dots, a) \qquad \text{I.49}$$

Selon Szepe et Levenspiel (1971) il est possible de séparer la vitesse de réaction en un terme indépendant du temps (r_0) et un terme dépendant de l'activité – qui est dépendant du temps :

$$r = r_0(C, T, P, \dots) r_1(a) \qquad \text{I.50}$$

Généralement, $r_1(a)$ est simplement pris égal à a, une variable normalisée avec $0 < a < 1$.

On peut alors écrire :

$$a = \frac{r}{r_0} \qquad \text{I.51}$$

Où r_0 est la vitesse de réaction initiale, c'est-à-dire la vitesse de réaction d'un échantillon de catalyseur frais, et r est la vitesse de réaction mesurée après un temps de réaction t.

Une forme empirique de la vitesse de désactivation permet de lier a et t (Levenspiel, 1999) :

$$-\frac{da}{dt} = r_d a^d = k_d C_i^m a^d \qquad \text{I.52}$$

d est appelé l'ordre de désactivation et r_d est une fonction de désactivation, C_i^m est la concentrations d'une ou plusieurs espèces dans la phase gaz et k_d est une constante de désactivation dépendant de la température.

Dans le cas où l'activité se stabilise pour une valeur différente de zéro, Fuentes (1985) propose une loi généralisée :

$$-\frac{da}{dt} = k_d C_i^m (a - a_{eq})^d \qquad \text{I.53}$$

Wojciechowski (1968) et Szepe et Levenspiel (1971) proposent des fonctions d'activité empiriques directement en fonction du temps : $a = 1 - k_d t$, $a = \exp(-k_d t)$, $a = k_d t^{0,5}$, ou $a = (1 + k_d t)^{-N}$. Cette approche permet de prédire l'activité à tout t mais n'est valable que si la désactivation est indépendante des concentrations en réactifs. De plus, la constante k_d qui apparait dans les expressions $r_d = f(t)$ est fortement liée aux conditions de réaction dans lesquelles elle a été déterminée et n'est pas extrapolable (Forzatti et Lietti, 1999).

I.3.2.2. Modèles microscopiques

Moulijn *et al.* (2001) ont proposé une expression de la vitesse exprimée par :

$$r = N_T . r_{intr} . \eta \qquad \text{I.54}$$

r et r_{intr} étant respectivement les vitesses observées et intrinsèques respectivement (par site actif), N_T le nombre total de sites actifs et η le facteur d'efficacité lié à la résistance au transfert dans les pores. La désactivation pouvant être causée par (1) une diminution des sites actifs (N_T diminue), (2) une diminution de la qualité des sites actifs (r_{intr} diminue) et (3) une dégradation de l'accessibilité aux pores (η diminue).

Dans la suite, seules les expressions des modèles de croissance des particules métalliques par frittage seront exposés, considérant que c'est la voie principale de désactivation en méthanation de CO_2 (Bartholomew, 2001; Rostrup-Nielsen *et al.*, 2007).

Plusieurs modèles ont été établis pour décrire la croissance des particules de métal lors du frittage de catalyseurs supportés. Ce sont des modèles empiriques basées sur des données expérimentales exprimant soit l'évolution de la dispersion métallique, soit l'évolution de la taille des particules métalliques.

I.3.2.2.1.Modèles de loi puissance exprimant la dispersion métallique

Les modèles de loi puissance expriment le plus souvent la surface spécifique de métal exposé, ou la dispersion métallique.

D'après les résultats de Ruckenstein et Pulvermacher (1973), il existe une loi puissance simple pour suivre l'évolution de la surface spécifique de métal exposé en fonction du temps :

$$-\frac{d\left(D(t)/D_0\right)}{dt} = k_s\left(\frac{D(t)}{D_0}\right)^n \qquad \text{I.55}$$

Avec D_0 la dispersion initiale, k_s la constante de vitesse de frittage et n l'ordre de frittage.

L'ordre de frittage peut varier entre 2 et 15 (Wanke et Flynn, 1975) en fonction de la température, de l'atmosphère réactive et du mécanisme de frittage (Bartholomew, 1993). Pour un mécanisme par migration atomique l'ordre de frittage se situerait autour de 3-4, tandis qu'il serait de 8-15 pour un mécanisme de migration et coalescence des particules (Rostrup-Nielsen et Sehested, 2002).

Un couple (k_s, n) est déterminé par identification paramétrique de données expérimentales. La comparaison des vitesses de frittage est donc difficile avec cette loi puissance puisque les ordres de frittage sont rarement identiques entre les différents lots de données.

Une loi puissance généralisée a été proposée basée sur l'Equation I.53 (Fuentes, 1985). Elle tient compte de la limite asymptotique de la dispersion avec le terme $\frac{D_{eq}}{D_0}$, D_{eq} étant la dispersion à temps infini, et m l'ordre de frittage :

$$-\frac{d\left(D(t)/D_0\right)}{dt} = k_s\left(\frac{D(t)}{D_0} - \frac{D_{eq}}{D_0}\right)^m \qquad \text{I.56}$$

Dans cette expression, l'ordre de frittage, m, peut prendre les valeurs [1-3] ; et un ordre égal à 2 est souvent observé. Il est donc possible de comparer les vitesses de frittage observées entre deux lots de données pour étudier l'influence de la température, de l'atmosphère réactive, du temps, du métal et du support.

La constante de frittage s'exprime par :

$$k_s = k_0 \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \qquad \text{I.57}$$

Il est possible de déterminer l'énergie d'activation à partir des résultats de constantes de frittage obtenues pour différentes températures par régression linéaire, en traçant $\ln(k_s) = f(T)$.

Pour un même métal et support, l'énergie d'activation est fonction de l'ordre de frittage et du temps de frittage.

I.3.2.2.2.Modèle de Sehested

Le modèle de Sehested est un modèle de frittage d'un catalyseur à base de nickel utilisé en reformage du méthane proposé par Sehested en (2003) et (2004). Il est basé sur la DFC (Density Functional Calculations), une étude microcinétique et des données expérimentales.

Ce modèle s'applique au cas du frittage par migration des particules et coalescence. Il se base sur la vitesse de collision binaire établie par Ruckenstein et Pulvermacher (1973) en supposant des particules sphériques ayant une distribution de taille initiale log-normale. L'évolution de taille moyenne des particules au cours du temps est donnée par (cf. Annexe 2 – Modèle de Sehested) :

$$\frac{d(\bar{d})}{dt} = const\frac{D(\bar{d}^n)X}{\rho(1-X)A\bar{d}^2} \qquad \text{I.58}$$

La constante de diffusion D est calculée par la loi de Gruber. Deux types d'espèces peuvent diffuser en surface : soit ce sont les ad-atomes (atomes adsorbés) de nickel, soit ce sont les complexes Ni_2OH, qui se forment en présence de forte pression partielle de vapeur d'eau et faible pression partielle d'hydrogène, et diffusent en surface de la particule.

Le point fort de ce modèle est qu'il considère l'atmosphère réactive. Il existe donc deux expressions du diamètre moyen des particules de nickel selon que le transport de masse se réalise par des ad-atomes de nickel ou par le complexe Ni_2OH.

Lorsque l'atmosphère réactive est neutre ou réductrice, le transport de masse se fait via des ad-atomes de nickel. Le diamètre moyen des particules s'exprime donc par :

$$\frac{\bar{d}_{Ni}}{\bar{d}_0} = \left(const. \frac{K_1 D_{Ni} X t}{\bar{d}_0^7 (1-X) A} + 1 \right)^{1/7} \quad \text{I.59}$$

Lorsque l'atmosphère réactive est oxydante, que la pression partielle de vapeur d'eau est élevée et celle de l'hydrogène faible, le transport de masse se fait par l'espèce Ni_2OH. Le diamètre moyen des particules de nickel s'exprime par :

$$\frac{\bar{d}_{Ni}}{\bar{d}_0} = \left(const. \frac{K_2 D_{\mathrm{OH-dimer}} X t}{\bar{d}_0^7 (1-X) A} \frac{p_{H_2O}}{\sqrt{p_{H_2}}} + 1 \right)^{1/7} \quad \text{I.60}$$

Ce modèle fait intervenir une constante appelée $const$ dans les deux cas. Cependant, il s'agit de constantes différentes qui sont identifiées par le biais de résultats expérimentaux.

I.3.2.2.3.Modèle de loi puissance exprimant la taille des particules métalliques

Dans des travaux de 2007, Rostrup-Nielsen (2007) étudie le frittage du catalyseur MCR2X (22% de nickel sur un support stabilisé) dans des conditions de méthanation de CO à 600°C et 30 bar abs pendant 8000 h. Il identifie une loi de croissance des particules de nickel de type :

$$\frac{d_{Ni}}{d_{Ni}^0} = (1 + kt)^{1/n} \quad \text{I.61}$$

Où k est un paramètre dépendant de la mobilité des atomes, de la dispersion des particules et des conditions opératoires (température, atmosphère réactive).

Après une identification paramétrique, il obtient une valeur de n égale à 3 ce qui signifierait un mécanisme de migration atomique. Le mécanisme de migration des particules et coalescence imposerait un n proche de 7 (cf. Modèle de Sehested (Rostrup-Nielsen *et al.*, 2007; Sehested, 2003, 2004)).

I.3.2.3. Modèles de désactivation du catalyseur en réacteur

A ce jour, très peu de travaux sur la modélisation de la désactivation des catalyseurs de méthanation de CO_2 en réacteur ont été publiés.

Une modélisation 1D pseudo-homogène d'un réacteur-échangeur à lit fixe refroidi par des sels fondus circulant dans des tubes noyés dans le lit catalytique et considérant la désactivation du catalyseur Ni/Al_2O_3 a été proposée par Sun *et al.* (2017) dans le cas de la méthanation de CO_2. La perte d'activité est exprimée *via* une loi macroscopique (Equation I.52) en supposant un ordre de réaction égal à 1. L'expression est alors la suivante :

$$a = exp(-r_d t) \qquad \text{I.62}$$

avec $r_d = k_d \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}}$

Les auteurs supposent que le craquage de méthane est la voie principale de formation de dépôts carbonés, tout en considérant la possible hydrogénation des dépôts par H_2.

Leurs simulations prévoient une diminution de la production en CH_4 de 30% en 10 000 h de fonctionnement en conditions H_2/CO_2 stœchiométriques, à 377°C, 5 bar et pour un GHSV de 1000 h^{-1}. En 10 000 h, ils n'observent pas de formation de CO et constatent que la totalité du lit catalytique est utilisée pour produire du méthane.

Un modèle de désactivation par frittage, en réacteur, a été publié dans le cas de la synthèse de méthanol, sur un catalyseur commercial $CuO/ZnO/Al_2O_3$, et a été largement réutilisé (Riaz *et al.*, 2013) :

$$-\frac{da}{dt} = k_d exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) a^5 \qquad \text{I.63}$$

Rezaie *et al.* utilisent ce modèle de désactivation et comparent une modélisation homogène et une modélisation hétérogène du réacteur multitubulaire à des résultats expérimentaux obtenus sur 1200 jours. Dans le premier modèle, les gradients entre les phases solide et fluide sont négligés et les vitesses sont exprimées par rapport aux concentrations et température dans la phase fluide. Tandis que le second modèle considère les deux phases distinctes ainsi que les transferts de matière et de chaleur

entre les deux phases. Les vitesses sont exprimées en fonction des concentrations et température dans la phase solide. Une bonne prédiction est obtenue des deux modèles sur 1200 jours et des résultats presque identiques ont été observés entre les deux types de modèle dans les conditions industrielles testées (T = 503 K – P = 77 bar – Q = 0,64 mol s^{-1} par tube).

Une étude mécanistique de frittage d'un catalyseur à base de cobalt a été proposée par Sadeqzadeh *et al.* (2012) au sein d'un réacteur à lit fixe dans le cas de la synthèse de Fischer-Tropsch. L'évolution d'un diamètre de particule de cobalt moyenné en surface ($\bar{d}_s$) en fonction du temps et du rapport des pressions partielles d'H_2O et d'H_2 est proposée :

$$\frac{\partial \bar{d}_s}{\partial t} = k_s \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \frac{1}{\bar{d}_s^6} \qquad \text{I.64}$$

Et la vitesse de réaction est exprimée en fonction de $\bar{d}_s$:

$$r_{FT} = \frac{1}{\bar{d}_s} \frac{k_a C_{CO} C_{H_2}}{(1 + k_b C_{CO})^2} \qquad \text{I.65}$$

Le réacteur milli-lit fixe est modélisé en 1D homogène. Une confrontation de l'évolution du diamètre moyen de particules et de la conversion normalisée est proposée pour 6 h de résultats expérimentaux. Les conclusions de l'étude sont les suivantes : le frittage de cobalt se produit majoritairement pendant les deux premières heures sous flux, le modèle représente alors relativement bien la désactivation. Cependant, lorsque la croissance des particules se stabilise, un autre mécanisme de désactivation intervient (contribution des dépôts de carbone par exemple). Il serait nécessaire de prendre en compte cet autre mécanisme de désactivation pour modéliser correctement les conversions obtenues pendant 6h sous flux de réactifs.

I.3.3. Conclusion de l'étude

La désactivation d'un catalyseur se définit par la perte au cours du temps de l'activité catalytique et/ou de la sélectivité du catalyseur. Elle peut être d'origine chimique, thermique et/ou mécanique. Les principales causes de désactivation en réacteur à lit fixe sont le frittage des particules métallique et du support et les dépôts de carbone. En présence de vapeur d'eau, le frittage des particules métalliques est

favorisé. Des modèles empiriques, macroscopiques et microscopiques, ont été établis pour simuler la perte d'activité des catalyseurs au cours du temps. Les modèles microscopiques sont présentés dans le cas où le frittage des particules métalliques est supposé être la voie principale de désactivation. A ce jour, très peu d'études se concentrent sur la modélisation de la désactivation du catalyseur en réacteur.

I.4. Conclusion du premier chapitre

Ce premier chapitre développe l'état de l'art de la cinétique de méthanation de CO_2. La réaction de méthanation est équilibrée, favorisée thermodynamiquement à faible température (environ 250°C) et à forte pression (environ 10 bar). Il existe deux voies permettant de former du méthane à partir d'un mélange H_2/CO_2 en conditions stœchiométriques (4/1) : une voie dite « directe » par la réaction de méthanation de CO_2, et une voie dite « indirecte » par la réaction de RWGS permettant de former le CO qui s'hydrogène ensuite en méthane.

La réaction de méthanation est catalysée en phase solide, le plus souvent avec un catalyseur supporté constitué d'une phase métallique dispersée sur un support de grande surface spécifique. La catalyse est dite « hétérogène ». Le couple Ni/Al_2O_3 est assez répandu puisqu'il permet d'obtenir des conversions importantes de CO_2 pour un faible coût de catalyseur.

Différents types de réacteurs sont utilisés pour mettre en œuvre la réaction de méthanation de CO_2. Ils peuvent être de types lits fixes, lits fluidisés, ou structurés. Dans une application de Power-to-Gas, le réacteur de méthanation doit présenter les caractéristiques de flexibilité, de compacité, et doit permettre, dans le meilleur des cas, une intégration directe du SNG dans les réseaux de gaz. A ce jour, il existe des démonstrateurs industriels et pilotes en Europe.

Plusieurs mécanismes de réaction sont proposés selon les différentes voies de méthanation de CO_2 identifiées. Le passage par la formation de monoxyde de carbone n'est pas toujours observé. Les modèles cinétiques le plus complets, qui découlent des études mécanistiques, se présentent sous la forme de lois de type Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson.

Connaissant les principales voies de désactivation, il est possible de modéliser la désactivation des catalyseurs. Différentes équations plus ou moins empiriques ont été

proposées pour modéliser l'évolution de l'activité du catalyseur ou cours du temps.

Le chapitre 2 se concentre sur l'étude de la cinétique de la réaction de méthanation de CO_2, première étape pour modéliser un réacteur catalytique au cours du temps.

II.1 Description du banc d'essais 86
II.2 Prétraitement du catalyseur 87
II.2.1 Etude de la réductibilité du catalyseur 88
II.2.2 Stabilisation du catalyseur 90
II.2.3 Conclusion de l'étude 92
II.3 Vérification de l'absence de limitations diffusionnelles 93
II.4 Détermination des modèles cinétiques 95
II.4.1 Tests à faible conversion de réactifs 95
II.4.1.1 Méthodologie 95
II.4.1.2 Résultats expérimentaux 96
II.4.1.2.1 Méthanation de CO_2 96
II.4.1.2.2 RWGS 97
II.4.1.2.3 Méthanation de CO 99
II.4.1.3 Evaluation des modèles de la littérature 100
II.4.1.3.1 Méthanation de CO_2 100
II.4.1.3.3 Méthanation de CO 104
II.4.1.3.2 RWGS 107
II.4.2 Ajustement des paramètres des lois cinétiques 111
II.4.2.1 Méthodologie 111
II.4.2.1.1 Prise en compte de l'équilibre thermodynamique 112
II.4.2.1.2 Etude expérimentale 113
II.4.2.1.3 Etude numérique 113
II.4.2.1.4 Réduction des paramètres lors de l'ajustement 114
II.4.2.1.5 Ajustement des constantes cinétiques apparentes 114
II.4.2.1.6 Ajustement des constantes d'adsorption 115
II.4.2.2 Résultats 116
II.5 Conclusion du deuxième chapitre 118

Chapitre II
Etablissement des modèles cinétiques de méthanation de CO_2 pour un catalyseur Ni/Al_2O_3 industriel

Dans le deuxième chapitre, une étude cinétique de la méthanation de CO_2 vise à établir un modèle cinétique pour le catalyseur commercial Ni/Al_2O_3. Le catalyseur étudié se présente sous la forme d'une poudre avec des grains de diamètre compris entre 300 et 400 µm constitués de nanoparticules de nickel, entre 14 et 17% massique de Ni au total, dispersées sur un support $Al_2O_3/NiAl_2O_4$.

Une étude de la réductibilité du catalyseur commercial permet tout d'abord de définir les conditions optimales d'activation du catalyseur. Les conditions de débits de gaz réactifs, de masse de catalyseur et de granulométrie des particules ont ensuite été judicieusement choisies pour se placer en régime chimique et s'affranchir ainsi de tous types de limitations diffusionnelles de matière et thermique, externes et internes aux grains catalytiques. Finalement, trois lois de cinétiques intrinsèques sont donc établies pour décrire les voies directe (méthanation de CO_2) et indirecte (reverse water gas shift et méthanation de CO) de la méthanation de CO_2, à pression atmosphérique, dans la gamme de température [350-450]°C.

Ce modèle cinétique est établi dans l'objectif de modéliser l'activité initiale du catalyseur et ainsi de prédire les performances initiales d'un réacteur catalytique de méthanation de CO_2 en régime permanent.

II.1. Description du banc d'essais

Le banc d'essais utilisé pour l'étude cinétique est situé à l'ICPEES à Strasbourg (Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie, l'Environnement et la Santé). Un schéma de ce banc d'essais est présenté en Figure II.1.

Il est divisé en trois zones : l'alimentation, la zone réactionnelle et la zone analytique. La section d'alimentation permet l'injection des différents gaz réactifs par le biais de régulateurs de débit massique (Brooks) : H_2, CO_2, CO, CH_4, et inertes : N_2 (étalon interne), Ar (compensation des débits). Il est possible d'injecter de la vapeur d'eau dans la zone réactionnelle à l'aide d'une micro pompe (GILSON - Model 321322350) et d'une chambre de vaporisation, où la vapeur d'eau est mélangée au gaz réactionnel dans des proportions prédéterminées. Toutes les lignes de gaz sont chauffées après la chambre de vaporisation pour éviter la condensation de la vapeur d'eau.

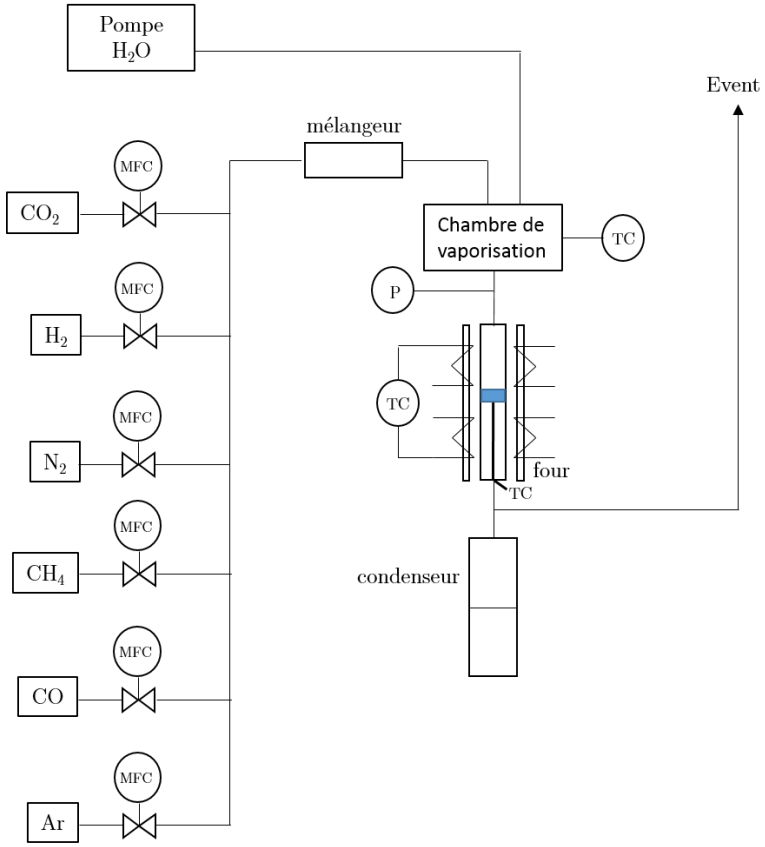


Figure II.1 – Schéma du banc d'essais utilisé pour l'étude cinétique à l'ICPEES, Strasbourg

La zone de réaction est constituée d'un four tubulaire permettant de chauffer un réacteur à la température voulue. Le réacteur utilisé est un réacteur tubulaire en Pyrex,

la température du four est donc limitée à 500°C. La longueur du réacteur est de 30 cm et son diamètre interne est de 3 mm. Le lit catalytique ($h_{lit} = 1{,}0\ cm$) est constitué de particules de catalyseur, sous forme de poudre, broyé, tamisé et dilué dans du SiC. Il est maintenu par de la laine de quartz et localisé dans la zone isotherme du four. Le catalyseur est dilué dans du SiC pour ses propriétés thermiques mais aussi pour augmenter la hauteur du lit catalytique de manière à obtenir un écoulement de gaz type piston. Le comportement piston a été validé théoriquement par l'absence de dispersion axiale ($h_{lit}/d_p > 50$ (Gierman, 1988; Mears, 1971a)) et l'absence de dispersion radiale ($d_t/d_p > 8$ (Chu et Ng, 1989)). La perte de charge relative $\Delta P/P_{amont}$ mesurée le long du lit est inférieure à 10% et peut être négligée (Ergun, 1952).

Trois thermocouples sont utilisés dans ce procédé : un premier thermocouple permet de contrôler la température du four, un deuxième thermocouple est utilisé pour mesurer la température à l'intérieur du réacteur (à environ 0,5 cm du lit catalytique) et un troisième thermocouple permet de contrôler la température de la chambre de vaporisation.

Avant l'analyse des gaz par un micro-chromatographe en phase gazeuse (INFICON 3000 MICRO GC), la vapeur d'eau est condensée à l'aide d'un piège froid. Deux modules colonne/détecteur catharométriques sont utilisés pour analyser les gaz en sortie : l'azote (étalon interne), l'hydrogène, le monoxyde de carbone et le méthane sont séparés sur une colonne de type tamis moléculaire (module MS5A) pour laquelle le gaz vecteur est l'argon, le dioxyde de carbone et le méthane sont séparés par une colonne polaire PPU où le gaz vecteur est l'hélium. Le lien entre les deux colonnes est effectué *via* le méthane.

II.2. Prétraitement du catalyseur

Le catalyseur commercial se présente sous une forme oxydée, c'est-à-dire qu'il doit subir une étape de réduction de manière à présenter une activité catalytique en réacteur (Equation II.1). L'étape d'activation du catalyseur est réalisée *in situ* après une étude de la réductibilité du catalyseur. Enfin, un cyclage en température a été mis en place après l'étape d'activation afin d'atteindre une activité catalytique stable pour l'étude cinétique.

$$NiO + H_2 \rightarrow Ni^{\circ} + H_2O \qquad \text{II.1}$$

II.2.1. Etude de la réductibilité du catalyseur

Tout d'abord, la réductibilité du catalyseur est étudiée par une analyse de réduction en température programmée (TPR) sur un Autochem II (Micromeritics). Cette technique d'analyse consiste à chauffer un échantillon de catalyseur, suivant une rampe de température, sous un flux d'hydrogène et d'argon. L'eau formée au cours de la réaction est piégée avant le détecteur, constitué de filaments chauffés qui mesurent une différence de conductivité thermique entre les gaz circulant dans l'échantillon et les filaments de référence.

Au début de l'analyse, l'hydrogène ne réagit pas avec l'échantillon ; la température est trop faible et aucun changement n'est donc observé dans le signal. Cela permet d'établir une ligne de base. Lorsque la température augmente, l'échantillon commence à réagir avec l'hydrogène. Cela cause un changement de composition du mélange et donc de sa conductivité thermique. Le détecteur mesure ce changement en enregistrant la tension électrique nécessaire pour maintenir la température du filament constante. La température continuant d'augmenter, l'interaction atteint un maximum, puis diminue. Il y a alors de moins en moins d'atomes présents dans l'échantillon pour réagir avec l'hydrogène et donc de moins en moins de changement dans le mélange de gaz circulant dans l'analyseur. La conductivité du gaz revient à la ligne de base.

Une réduction en température programmée est réalisée sur un échantillon de catalyseur d'environ 100 mg, avec une rampe de 10°C min^{-1}, sous flux 10%$_{vol}$ H_2/Ar, à 50 NmL min^{-1} jusqu'à 900°C, puis un palier de 1h à 900°C est imposé. Avant de réaliser la TPR, un pré-traitement avec un flux de 50 NmL min^{-1} d'argon est mis en œuvre, avec une rampe de 10°C min^{-1} jusqu'à 200°C, pour éliminer les traces d'eau et de CO_2 adsorbées en surface de l'échantillon, puis l'échantillon est refroidi et l'analyse TPR est exécutée (Figure II.2). La première zone de réduction, pour laquelle la température est inférieure à 400°C, est associée à la réduction de NiO libre en Ni° (Equation II.1). La seconde zone est, quant à elle, associée à la réduction de NiO en forte interaction avec l'alumine. A cette température, il pourrait s'agir de la réduction d'un spinelle $NiAl_2O_4$. Cela n'a pas pu être validé par diffraction des rayons X, puisque les pics de diffraction de l'alumine et de $NiAl_2O_4$ se superposent.

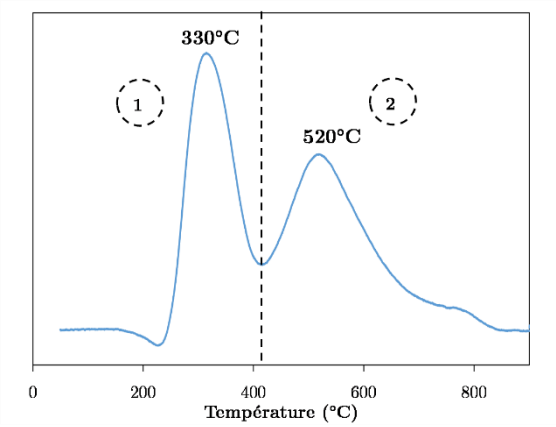


Figure II.2 – Profil de TPR du catalyseur commercial Ni/Al_2O_3

Selon les recommandations du fournisseur du catalyseur, et dans le but d'obtenir un catalyseur le plus stable possible, seule la réduction de la phase de NiO libre en Ni° est recherchée lors de l'étape d'activation du catalyseur. En conséquence, plusieurs protocoles de réduction ont été comparés en réalisant tout d'abord une réduction jusqu'à une température T + 1h de palier à la température T, avec une rampe de 5°C min^{-1}, sous flux H_2/Ar à 50 NmL min^{-1}, puis un refroidissement jusqu'à 50°C, suivi d'une analyse TPR avec une rampe à 10°C min^{-1}, sous flux H_2/Ar à 50 NmL min^{-1}, jusqu'à 900°C + 1h de palier à 900°C.

Trois protocoles ont ainsi été réalisés avec une température de réduction T égale à 300°C, 400°C et 450°C et sont présentés en Figure II.3. Les profils de TPR obtenus dans chaque cas après réduction sont comparés. Et le protocole de réduction sélectionné est celui permettant la réduction complète de la première zone de réduction sans réduire le spinelle. Tandis que pour une réduction à 300°C, le profil de réduction de la première zone est incomplet (Figure II.3 (a)), une réduction à 450°C entraîne la réduction d'une partie de la zone 2 (Figure II.3 (c)). Une réduction à 400°C permet de réduire la première zone, sans s'attaquer à la seconde zone. C'est donc le protocole de réduction sélectionné.

En conséquence, la réduction *in situ* est la suivante : le réacteur est chauffé avec une rampe de température de 5°C min^{-1} jusqu'à 400°C + 1h de palier à 400°C sous un flux H_2/N_2 égal à 16 NmL min^{-1}, permettant la réduction de plus de la moitié du nickel présent dans l'échantillon (55%). Ainsi, après activation par réduction, le catalyseur est globalement constitué de Ni° dispersé sur un support de type aluminate de nickel.

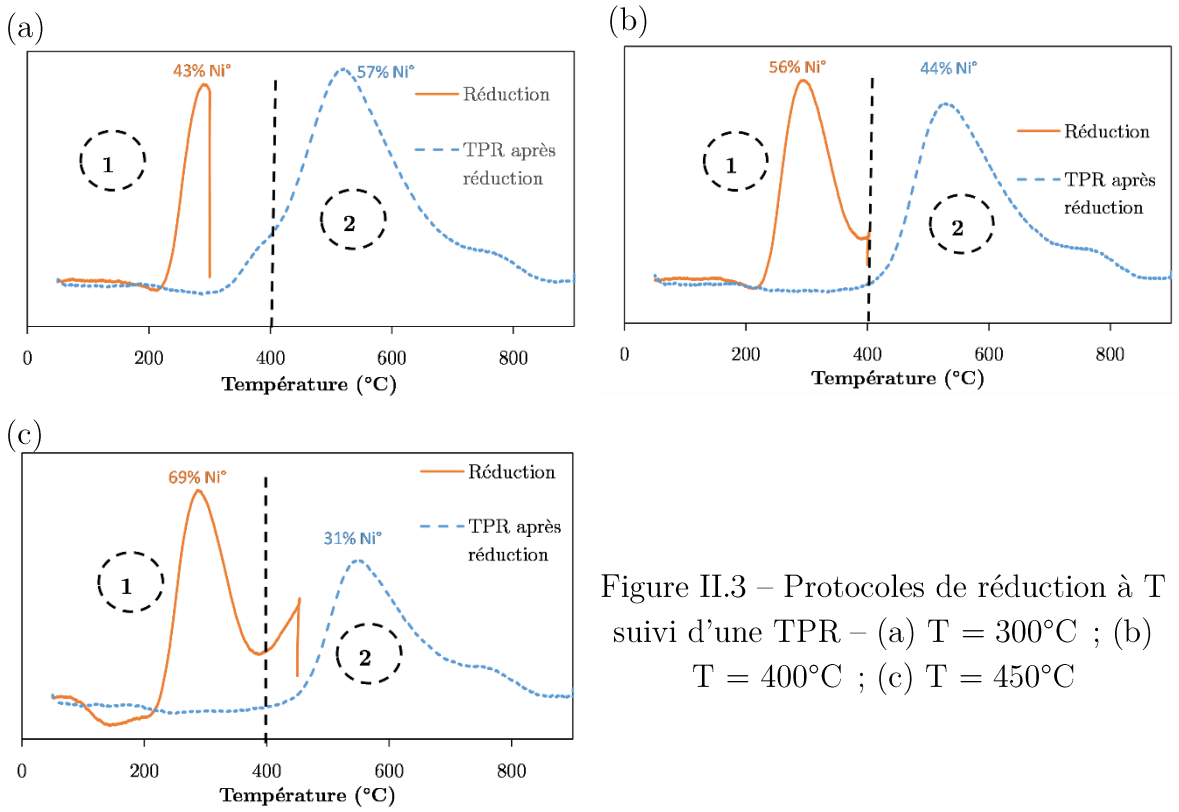


Figure II.3 – Protocoles de réduction à T suivi d'une TPR – (a) T = 300°C ; (b) T = 400°C ; (c) T = 450°C

II.2.2. Stabilisation du catalyseur

Lors des premiers tests de méthanation de CO_2, il a été mis en évidence que le catalyseur n'était pas stable après l'étape d'activation *in situ* sous flux H_2/N_2 précédemment décrite. La Figure II.4 présente l'évolution du taux de conversion de CO_2 pour un flux total $H_2/CO_2/N_2/Ar$ égal à 82,5 NmL min^{-1}, à 475°C et à la pression atmosphérique, pour une masse de catalyseur de 1,5 mg. Une perte de 8,5% du taux de conversion est observée en 3 h sous flux.

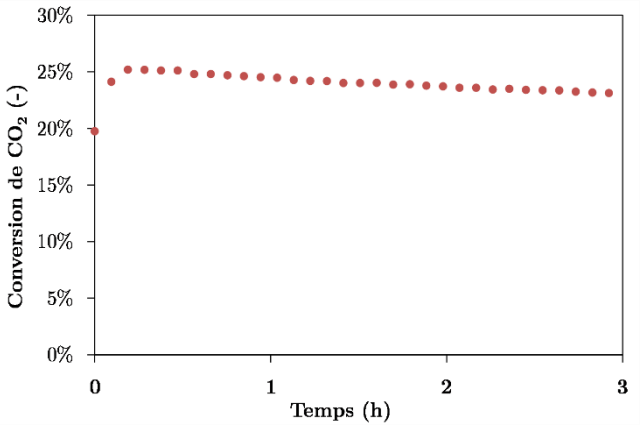


Figure II.4 – Mise en évidence de la non-stabilité du catalyseur après l'étape de réduction *in situ* – T = 475°C ; P_{atm} ; $Q_{N,\,tot}$ = 82,5 NmL min^{-1} ; x_{H2} = 0,30 ; x_{CO2} = 0,20 ; x_{N2} = 0,08 ; x_{Ar} = 0,42 ; m_{cata} = 1,5 mg

Pour stabiliser l'activité catalytique, des paliers de température successifs ont été imposés avec un flux total $H_2/CO_2/N_2$ égal à 82,5 NmL min^{-1}. Le protocole est représenté Figure II.5 (a). Tout d'abord, le catalyseur est réduit sous un flux H_2/N_2 égal à 16 NmL min^{-1} jusqu'à 400°C + 1 h de palier à 400 °C. La température est ensuite abaissée à 250 ou 300°C et les débits réactifs de $H_2/CO_2/N_2$ sont imposés avec un débit total de 82,5 NmL min^{-1} en proportions 73/18/9. Après 1 h de palier à 300°C, la température est augmentée à 350°C pendant 1 h, puis 400°C pendant 1 h, 450°C pendant 1 h, et enfin 475°C pendant une nuit (15 h). Ce cycle est appelé cycle 1.

Le cycle 2 démarre ensuite avec une diminution de la température à 250°C ou 300°C pendant 1 h, 350°C pendant 1 h, 400°C pendant 1h, 450°C pendant 1 h et enfin 475°C pendant une nuit (Figure II.5 (a)). Il est clairement mis en évidence Figure II.5 (b) que les taux de conversion de CO_2 obtenus à la fin de chaque palier de température ne sont pas stables entre les cycles 1 et 2. Les cycles 3 et 4 permettent alors de vérifier la stabilité du taux de conversion de CO_2 lors de l'augmentation de température de 350°C à 475°C (palier de 1 h à chaque température testée), puis lors de la diminution de température de 475°C à 350°C (palier de 1 h à chaque température testée) comme présenté en Figure II.5 (a). Les taux de conversion de CO_2 obtenus à la fin de chaque palier de température à 350°C, 400°C et 450°C sont identiques entre les cycles 3 et 4, le catalyseur présente donc une activité stable.

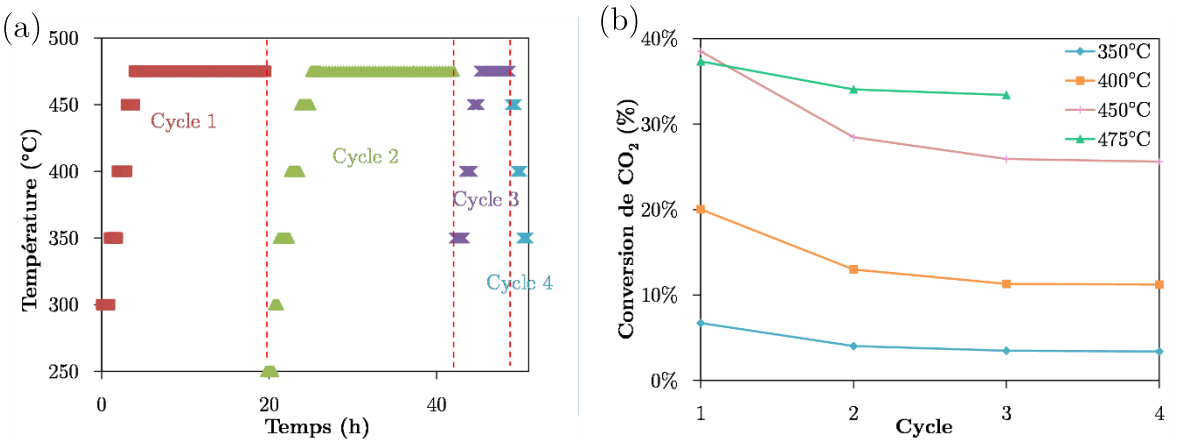


Figure II.5 – (a) Paliers de température imposés sur chaque cycle ; (b) Conversion de CO_2 obtenu à la fin de chaque palier de température pour chaque cycle – $Q_{N,\,tot}$ = 82,5 NmL min^{-1} ; x_{H2} = 0,74 ; x_{CO2} = 0,18 ; x_{N2} = 0,08 ; m_{cata} = 1,5 mg

II.2.3. Conclusion de l'étude

Le catalyseur commercial Ni/Al_2O_3 se présente sous la forme d'une poudre constituée de nanoparticules de nickel dispersées sur un support de type aluminate de nickel. Une étape d'activation est nécessaire pour réduire la phase NiO en Ni°. Une étude de la réductibilité du catalyseur a été mise en œuvre grâce à des analyses de réduction en température programmée (TPR). Un protocole de réduction est alors déterminé, permettant l'activation du catalyseur en réacteur. Une étape de stabilisation de l'activité catalytique est alors nécessaire au préalable à l'étude de la cinétique de réaction sur ce catalyseur. Pour cela, le catalyseur est mis en régime *via* des paliers de température successifs (1 h) de 300°C à 450°C puis 15 h à 475°C. Deux cycles complets sont nécessaires pour stabiliser l'activité catalytique. Suite à la stabilisation du catalyseur, un « point retour » est effectué quotidiennement de manière à vérifier que le catalyseur ne se désactive pas au cours des tests de cinétique. De plus, cela permet de vérifier la répétabilité des essais.

II.3. Vérification de l'absence de limitations diffusionnelles

D'après l'étude bibliographique (cf. I.2.1.1), et dans le but déterminer la cinétique intrinsèque de réaction, il est nécessaire de se placer dans le régime de cinétique chimique. Pour cela, l'absence de limitations diffusionnelles externes et internes a été vérifiée expérimentalement et théoriquement pour établir la cinétique intrinsèque de méthanation de CO_2, sur le catalyseur commercial Ni/Al_2O_3, à la pression atmosphérique, à 350, 400 et 450°C.

Expérimentalement, il s'agit de faire varier les facteurs régissant la cinétique physique tout en conservant ceux régissant la cinétique chimique. Pour cela, une variation du flux de réactifs en entrée, à GHSV et réacteurs constants, donc accompagnée d'une variation de masse de catalyseur dans les mêmes proportions, permet de vérifier l'absence de résistance aux transferts externes. En effet, l'augmentation de la vitesse de gaz favorise la diffusion externe du gaz sur le catalyseur par diminution de l'épaisseur de la couche limite. Si des conversions de CO_2 similaires sont obtenues en passant d'un débit Q_N et d'une masse m à un débit $2Q_N$ et une masse 2m, l'absence de limitations diffusionnelles externes est validée pour un débit supérieur à Q_N.

Les résultats de conversion de CO_2, en conditions stœchiométriques, pour un débit $Q_{N,1} = 27{,}5$ NmL min^{-1}, $Q_{N,2} = 41{,}3$ NmL min^{-1}, et une masse de catalyseur $m = 1{,}5$ mg ($\Psi = 35$) sont présentés en Figure II.6 (a).

Pour un GHSV égal à 9,60 10^5 h^{-1}, à 400 et 450°C, les taux de conversion obtenus pour le couple de conditions ($Q_{N,1}$; m ; T) sont très proches des taux de conversions obtenus pour le couple de conditions (2 $Q_{N,1}$; 2 m ; T) et relativement loin de la limite thermodynamique à T. De la même manière, pour un GHSV égal à 1,44 10^6 h^{-1}, à 450°C, les taux de conversion obtenus avec les couples (m ; $Q_{N,2}$) et (2 m ; 2 $Q_{N,2}$) sont très proches et assez loin de l'équilibre thermodynamique à 450°C. Il est alors possible de conclure que, pour une température inférieure à 450°C, les résistances aux transferts de matière et thermique entre le gaz et le grain de catalyseur ne sont pas limitantes pour un débit total supérieur à $Q_{N,1} = 27{,}5$ NmL min^{-1} et une masse de catalyseur égale à $m = 1{,}5$ mg.

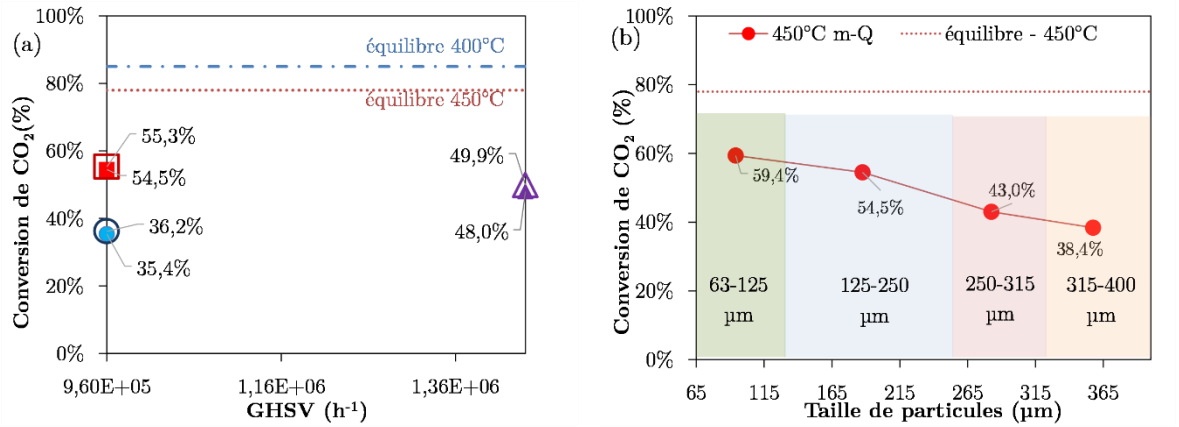


Figure II.6 – (a) Vérification de absence de limitations diffusionnelles externes pour une granulométrie de particules comprise entre 125 et 250 µm; m = 1,5 mg et $Q_{N,1}$ = 27,5 NmL min^{-1} ● à 400°C ■ à 450°C ; m = 1,5 mg et $Q_{N,2}$ = 41,3 NmL min^{-1} ▲ à 450°C comparé respectivement à 2 m et 2 Q_N (○, □, △) ; (b) vérification de l'absence de limitations diffusionnelles internes à 450°C ; m = 1,5 mg ; $Q_{N,1}$ = 27,5 NmL min^{-1}

Pour vérifier l'absence de résistance aux transferts internes aux grains catalytiques, la granulométrie des particules a été modifiée par broyage et tamisage. Plusieurs gammes de granulométrie ont été testées : 63-125 µm, 125-250 µm, 250-315 µm et 315-400 µm. La diminution de la taille des particules entraîne la diminution de la longueur de diffusion moyenne des molécules jusqu'aux sites actifs. Si des conversions de CO_2 similaires sont obtenues en passant d'une granulométrie 125-250 µm à une granulométrie 63-125 µm, l'absence de limitations diffusionnelles interne est validée pour la gamme de granulométrie 125-250 µm.

Les résultats de conversion de CO_2, en conditions stœchiométriques, pour un débit $Q_{N,1}$ = 27,5 NmL min^{-1}, et une masse de catalyseur m = 1,5 mg ($\Psi = 35 - 38$ selon la granulométrie des particules) en fonction des différentes gammes de granulométrie sont présentés en Figure II.6 (b). Les limitations diffusionnelles internes sont mises en évidence entre les gammes de granulométrie 315 – 400 µm et 63 – 125 µm puisqu'un taux de conversion de CO_2 plus élevé est obtenu pour la gamme 63 – 125 µm que celui obtenu dans la gamme 315 – 400 µm. Cependant, les pertes de charge engendrées par le lit catalytique de granulométrie 63 – 125 µm ne sont pas négligeables ($\Delta P/P_{amont} > 10\%$). De plus, l'écart relatif du taux de conversion de CO_2 entre les gammes de granulométrie 63 – 125 µm et 125 – 250 µm est inférieur à 8%. Il a donc été conclu que les résistances aux transferts thermique et de matière, bien qu'existantes à l'intérieur du grain catalytique dans la gamme 125-250 µm, ne sont pas limitantes et

peuvent être négligées.

L'absence de limitations aux transferts de masse et thermique a été vérifiée numériquement selon les critères d'Anderson-Weisz-Prater (cf. Annexe 3 – Vérification de l'absence de limitations diffusionnelles).

La cinétique intrinsèque est établie sur un catalyseur broyé et tamisé entre 125 et 250 µm, avec une masse de catalyseur minimale m = 1,5 mg dilué dans du SiC et un débit minimal $Q_{N,1}$ = 27,5 NmL min^{-1}.

II.4. Détermination des modèles cinétiques

L'étude cinétique a pour but de déterminer les vitesses intrinsèques de trois réactions (Equations I.1, I.2 et I.3) susceptibles d'intervenir dans les gammes de températures étudiées, pour une composition stœchiométrique H_2/CO_2 : 4/1 en entrée de réacteur, en présence du catalyseur commercial Ni/Al_2O_3.

Pour cela, une méthodologie en deux étapes est adoptée. Premièrement, la forme de la loi cinétique est identifiée sur des tests à faible conversion de tous les réactifs ($X < 20\,\%$) et une estimation des paramètres numériques est proposée. Ces derniers sont ensuite ajustés dans une seconde étape, sur toute la gamme de conversion des réactifs.

II.4.1. Tests à faible conversion de réactifs

II.4.1.1. Méthodologie

Le but des tests à faible conversion est d'établir l'effet des pressions partielles de chaque composé sur chaque vitesse, à différentes températures. Pour cela, la pression partielle d'un composé est variée, tout en maintenant constantes les pressions partielles des autres composés. Pour conserver un temps de séjour moyen identique pour tous les tests, un débit d'argon est utilisé pour compenser la variation de débit. Un taux de conversion maximal de 20% est toléré pour supposer une vitesse de réaction constante le long du lit catalytique. Les hypothèses suivantes peuvent donc être émises :

- La pression partielle des réactifs est constante le long du lit catalytique et égale à la pression partielle en entrée du réacteur.

- Les réactions inverses sont négligeables puisque les conversions atteintes sont éloignées des conversions à l'équilibre thermodynamique.
- L'effet des produits formés par les réactions (CO, H_2O, CH_4) sont négligés, compte tenu de leurs faibles proportions dans le mélange, ils n'interviennent pas dans des réactions en chaîne et n'inhibent pas les réactions.

Selon ces hypothèses, il est alors possible d'écrire, pour un mélange H_2/CO_2 en entrée de réacteur, que la cinétique intrinsèque de méthanation de CO_2 est égale à la vitesse de formation de CH_4 et que la cinétique intrinsèque de RWGS est égale à la vitesse de formation de CO :

$$r_{meth\,CO_2} = r_{CH_4} \quad \text{II.2}$$

$$r_{RWGS} = r_{CO} \quad \text{II.3}$$

Avec un flux H_2/CO en entrée de réacteur, la cinétique intrinsèque de méthanation de CO est égale à la vitesse de formation de CH_4 :

$$r_{meth\,CO} = r_{CH_4} \quad \text{II.4}$$

Pour étudier l'influence des produits sur les cinétiques de réaction, des tests ont été menés en introduisant l'un des produits en entrée de réacteur (par exemple H_2O ou CH_4). Pour considérer la pression partielle du produit étudié constante le long du lit catalytique et égale à la pression partielle en entrée de réacteur, une pression partielle relativement élevée est imposée en entrée de réacteur :

$$F^{e}_{produits} \gg F^{formé}_{produits} \quad \text{II.5}$$

II.4.1.2. Résultats expérimentaux

II.4.1.2.1.Méthanation de CO_2

L'effet des pressions partielles des réactifs et produits sur la cinétique intrinsèque de méthanation de CO_2 a été étudié entre 350 et 450°C, à pression atmosphérique, avec 1,5 mg de catalyseur dilué dans du SiC ($\Psi = 35$). La vitesse de formation de CH_4 est fortement dépendante de la pression partielle de H_2 (Figure II.7 (a) à 22 kPa CO_2) et

plus faiblement dépendante de la pression partielle de CO_2 (Figure II.7 (b) à 55 kPa H_2). Aucune influence de la pression partielle de CH_4 n'a été mise en évidence (Figure II.7 (c) à 22 kPa CO_2 et 55 kPa H_2). Une inhibition par H_2O a été observée (Figure II.7 (d) à 22 kPa CO_2 et 55 kPa H_2).

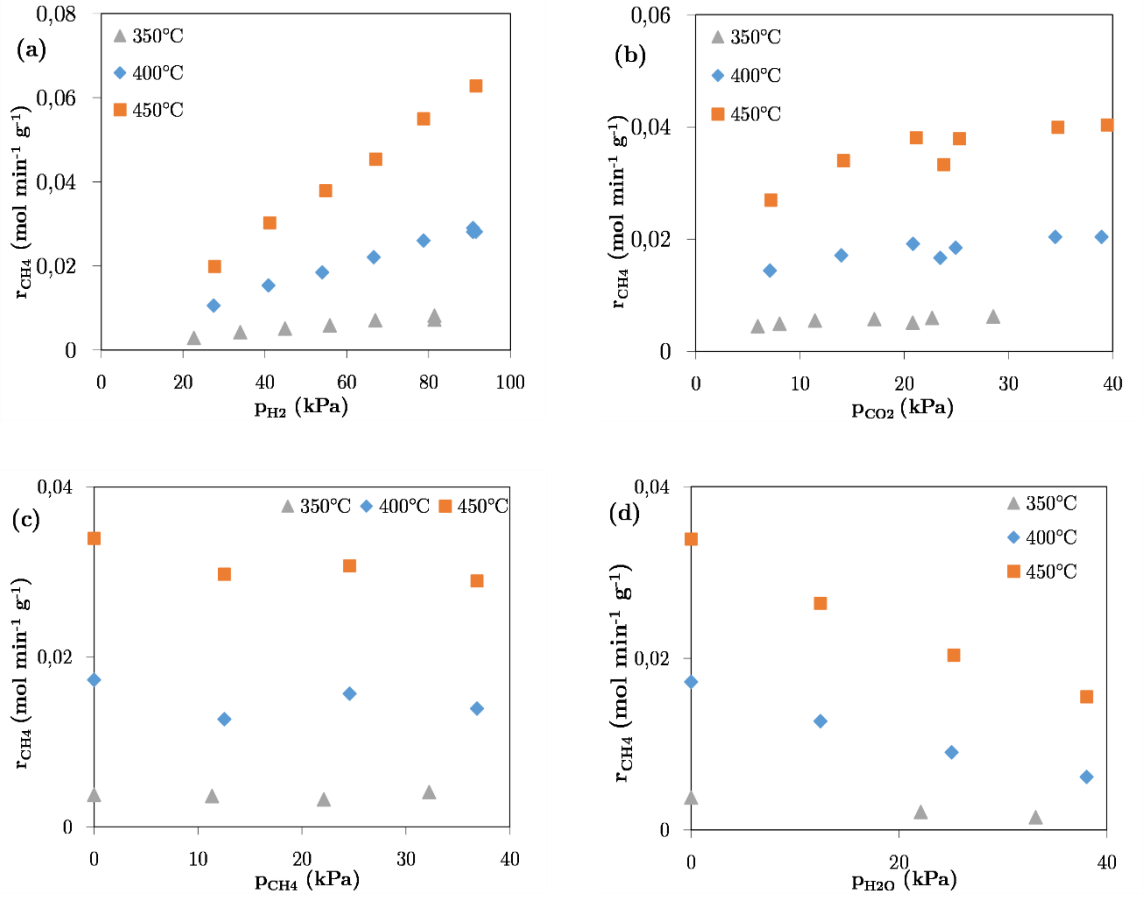


Figure II.7 – Influence des pressions partielles sur la cinétique de méthanation de CO_2 – 1,5 mg Ni/Al_2O_3 dilué dans du SiC, pour une pression totale de 115 kPa et un GHSV de $1{,}06.10^6$ h^{-1} à 350 °C et 130 kPa, $3{,}16.10^6$ h^{-1} à 400 et 450 °C : (a) H_2 à 22 kPa CO_2, (b) CO_2 à 55 kPa H_2, (c) CH_4 et (d) H_2O à 55 kPa H_2 et 22 kPa CO_2

II.4.1.2.2.RWGS

L'effet des pressions partielles de H_2, CO_2, CH_4, H_2O et CO sur la cinétique intrinsèque de la réaction de RWGS a été étudié entre 350 et 450°C, à pression atmosphérique, avec 1,5 mg de catalyseur dilué dans du SiC ($\Psi = 35$). La vitesse de formation de CO est indépendante de la pression partielle de H_2 (Figure II.8 (a) à 22 kPa CO_2) et fortement dépendante de la pression partielle de CO_2 (Figure II.8 (b) à 55

kPa H_2). Aucune influence de la pression partielle de CH_4 n'a été mise en évidence (Figure II.8 (c) à 22 kPa CO_2 et 55 kPa H_2). Une inhibition par H_2O a été observée (Figure II.8 (d) à 22 kPa CO_2 et 55 kPa H_2).

L'effet de la pression partielle de CO a été étudié en réaction de Water Gas Shift (WGS - réaction inverse de l'Equation I.2), pour s'affranchir de la compétition entre les réactions de méthanation et RWGS en mélange $H_2/CO_2/CO$ en entrée de réacteur. Un flux de H_2O/CO a donc été imposé en entrée de réacteur et la vitesse de formation de CO_2 est prise égale à la cinétique de WGS. La vitesse de formation de CO_2 est modérément dépendante de la pression partielle de CO (Figure II.9 à 20 kPa H_2O).

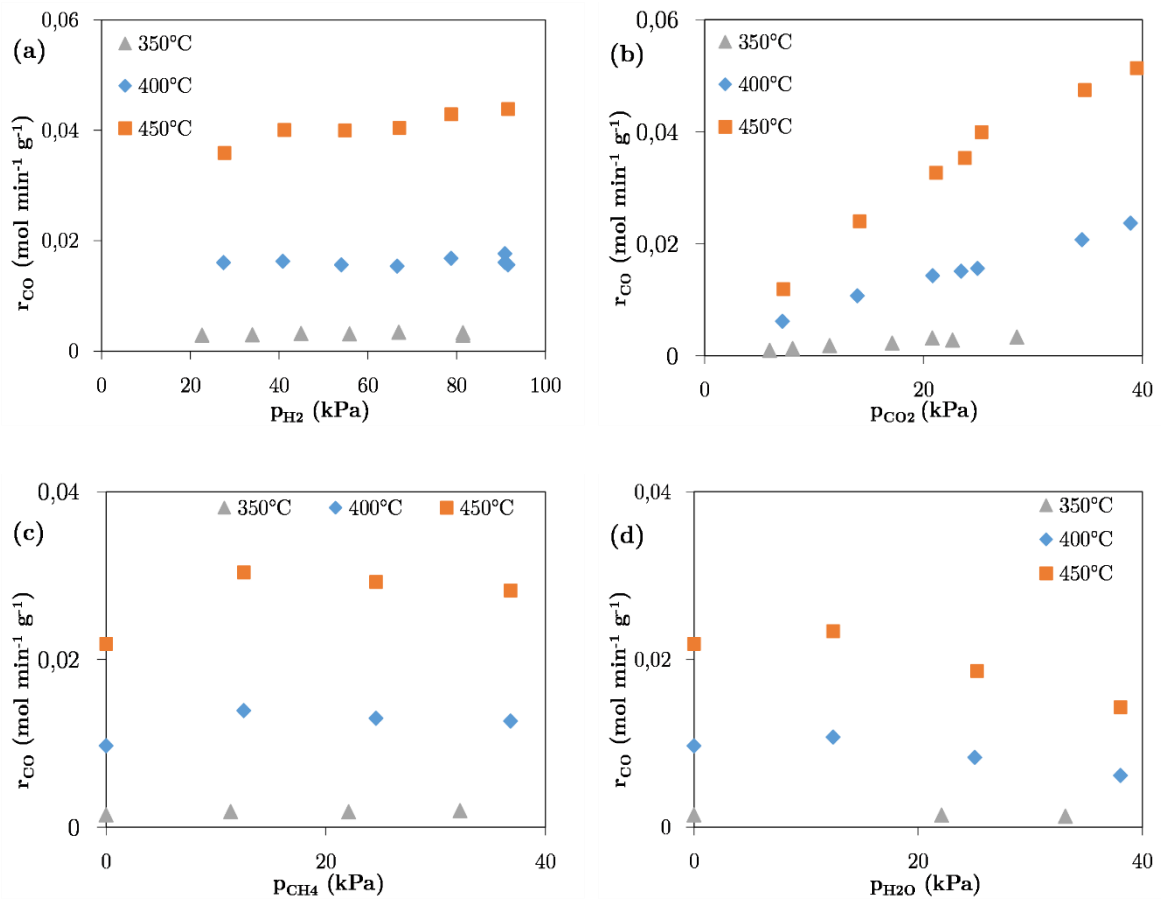


Figure II.8 – Influence des pressions partielles sur la cinétique de RWGS –1,5 mg Ni/Al_2O_3 dilué dans du SiC, pour une pression totale de 115 kPa et un GHSV de 1,06.10^6 h^{-1} à 350 °C et 130 kPa, 3,16.10^6 h^{-1} à 400 et 450 °C : (a) H_2 à 22 kPa CO_2, (b) CO_2 à 55 kPa H_2, (c) CH_4 et (d) H_2O à 55 kPa H_2 et 22 kPa CO_2

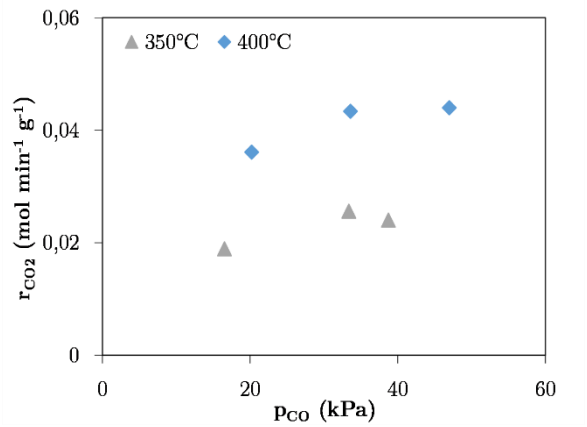


Figure II.9 – Influence de la pression partielle de CO en WGS à 20 kPa H_2O – 1,5 mg Ni/Al_2O_3 dilué dans du SiC, pour une pression totale de 115 kPa et un GHSV de 1,06.10^6 h^{-1} à 350 °C et 140 kPa, 3,16.10^6 h^{-1} à 400°C

II.4.1.2.3.Méthanation de CO

L'effet des pressions partielles des réactifs sur la cinétique intrinsèque de méthanation de CO a été étudié entre 350 et 450°C, à pression atmosphérique, avec 1,5 mg de catalyseur dilué dans du SiC ($\Psi = 35$). Une dépendance quasi linéaire de la pression partielle de H_2 est observée (Figure II.10 (a) à 25 kPa CO), tandis que la dépendance en CO est plus faible (Figure II.10 (b) à 40 kPa H_2). En faisant l'hypothèse que les sites actifs sont identiques en méthanation de CO et en méthanation de CO_2, l'étude de l'influence de CH_4 et H_2O n'a pas été effectuée.

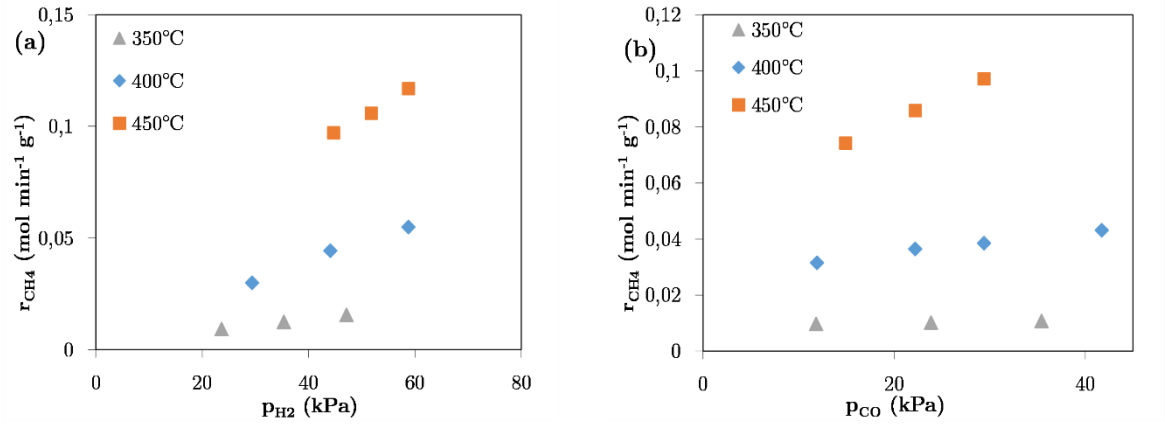


Figure II.10 – Influence des pressions partielles sur la cinétique de méthanation de CO – 1,5 mg Ni/Al_2O_3 dilué dans du SiC pour une pression totale de 118 kPa et un GHSV de 1,66.10^6 h^{-1} à 350 °C et 148 kPa 5,0.10^6 h^{-1} à 400 et 450 °C : (a) H_2 à 25 kPa de CO et (b) CO à 40 kPa d'H_2

II.4.1.3. Evaluation des modèles de la littérature

Des modèles de la littérature (cf. paragraphe I.2.2) ont été évalués et comparés aux résultats expérimentaux dans le cas de faibles conversions des réactifs. Dans certains cas, les modèles ont été adaptés pour mieux s'ajuster aux résultats expérimentaux. Finalement, lorsqu'une bonne correspondance est obtenue entre un modèle et les résultats expérimentaux, une première estimation des paramètres du modèle peut être proposée. Un tableau récapitulatif des paramètres identifiés dans la gamme des faibles conversions de réactifs est proposé page 111.

II.4.1.3.1.Méthanation de CO_2

Modèle de Xu et Froment

A faible conversion des réactifs, avec un flux H_2/CO_2 en entrée de réacteur, les pressions partielles des produits CO, CH_4 et H_2O sont considérées négligeables. Ainsi, le modèle de Xu et Froment (Equation I.21 (1989)) en méthanation de CO_2 se simplifie comme suit :

$$r_{CO_2\ meth} = \frac{k_{CO_2\ meth} p_{CO_2} p_{H_2}^{0,5}}{\left(1 + K_{H_2} p_{H_2}\right)^2} \qquad \text{II.6}$$

La proportionnalité entre la vitesse de formation de méthane et la pression partielle de CO_2 n'est pas observée expérimentalement à pression partielle d'H_2 fixée (Figure II.11 à 55 kPa H_2). Le modèle est par conséquent rejeté.

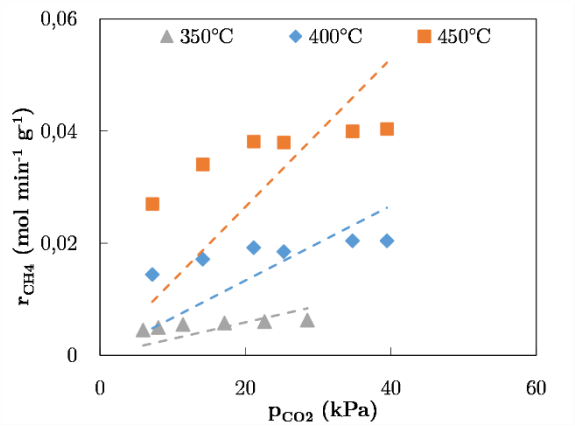


Figure II.11 – Comparaison de la loi cinétique de Xu et Froment (à faible conversion) en méthanation de CO_2 et de la vitesse de formation de méthane – p_{H2} = 55 kPa ; 350, 400 et 450°C

Modèle de Weatherbee et Bartholomew

Les mêmes simplifications s'appliquent à faible conversion pour le modèle de Weatherbee et Bartholomew (Equation I.22 (1982)) et conduisent à l'expression suivante pour un mélange H_2/CO_2 :

$$r_{CO_2\,meth} = \frac{k_{CO_2\,meth} p_{CO_2}^{0,5} p_{H_2}^{1,5}}{\left(p_{H_2}^{0,5} + K_1 p_{CO_2}^{0,5} + K_2 p_{H_2} p_{CO_2}^{0,5}\right)^2} \qquad \text{II.7}$$

La validité du modèle est vérifiée par linéarisation de l'Equation II.7, c'est-à-dire en traçant $(p_{CO_2}^{0,25}/r_{CO_2\,meth}^{0,5})$ en fonction de $(p_{CO_2})^{0,5}$ à pression partielle d'H_2 fixée et en traçant $(p_{H_2}^{0,75}/r_{CO_2\,meth}^{0,5})$ en fonction de $(p_{H_2})^{0,5}$ à pression partielle de CO_2 fixée (linéarisation d'ordre 2). Dans le premier cas, pour une pression d'H_2 égale à 55 kPa (Figure II.12 (a)), des droites sont obtenues à 350, 400 et 450°C. Cependant dans le second cas, pour une pression de CO_2 égale à 22 kPa (Figure II.12 (b)), les modélisations des points expérimentaux à 350, 400 et 450°C par des courbes polynomiales d'ordre 2 engendrent des termes négatifs qui n'ont aucun sens physique théoriquement. Le modèle est donc rejeté.

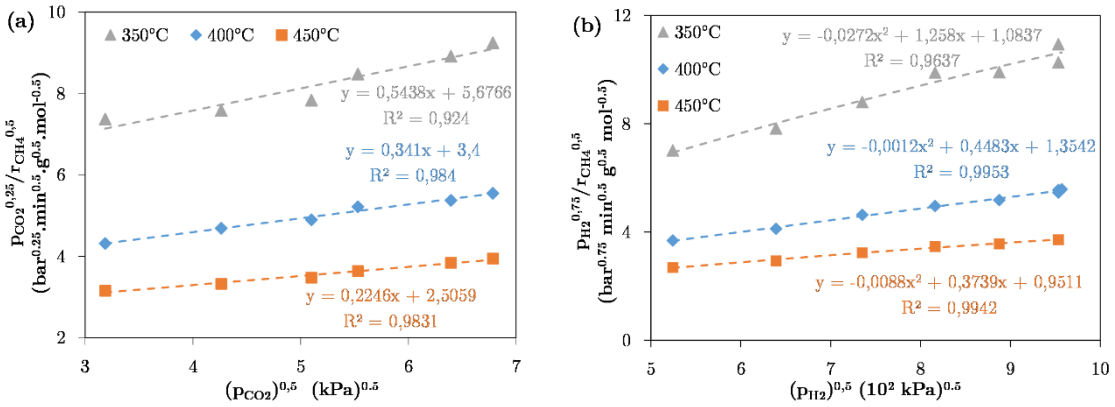


Figure II.12 : Comparaison du modèle linéaire de Bartholomew (à faible conversion) et des résultats expérimentaux en méthanation de CO_2 à 350, 400 et 450°C : (a) en fonction de p_{CO2}, p_{H2} = 55 kPa et (b) en fonction de p_{H2}, p_{CO2} = 22 kPa

Adaptation du modèle de Wheeler

Le modèle proposé par Wheeler *et al.* (Equation I.30 (2004)) et identifié pour la réaction de Water-Gas-Shift (WGS) a été adapté pour la réaction de méthanation de CO_2. Dans le cas d'un flux H_2/CO_2 en entrée de réacteur, à faible conversion des réactifs, l'Equation I.30 devient :

$$r_{CO_2\ meth} = \frac{k_{CO_2\ meth} K_{CO_2} p_{CO_2} K_{H_2} p_{H_2}}{\left(1 + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2} p_{H_2}\right)^2} \qquad \text{II.8}$$

La linéarisation de l'Equation II.8 conduit à tracer $\left(p_{CO_2}/r_{CO_2\ meth}\right)^{0,5}$ en fonction de p_{CO_2} à pression partielle d'H_2 fixée et $\left(p_{H_2}/r_{CO_2\ meth}\right)^{0,5}$ en fonction de p_{H_2} à pression partielle de CO_2 fixée. Des droites sont obtenues, ce qui permet de valider le modèle cinétique à 350°C, 400°C et 450°C (Figure II.13). Le mécanisme sous-jacent suppose une étape limitante bimoléculaire entre le CO_2 et l'hydrogène adsorbés.

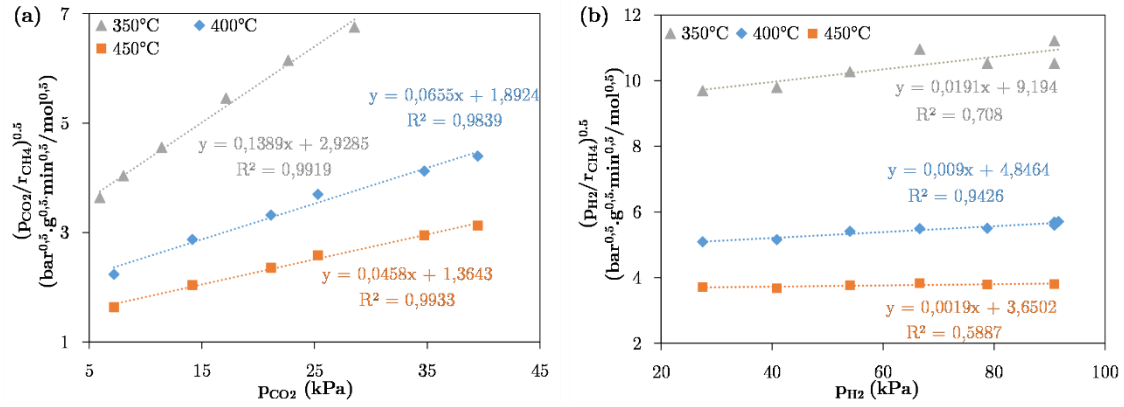


Figure II.13 : Comparaison du modèle linéaire adapté en méthanation de CO_2 (à faible conversion) et des résultats expérimentaux à 350°C – 400°C – 450°C : (a) effet de p_{CO2} pour p_{H2} = 55 kPa et (b) effet de p_{H2} pour p_{CO2} = 22 kPa

Les constantes d'adsorption de CO_2 et H_2 ainsi que la constante cinétique de méthanation de CO_2 sont ensuite identifiées à chaque température T (T = 350, 400 et 450°C) à partir des pentes et ordonnées à l'origine des droites de régression à T obtenues Figure II.13 (cf. Tableau II.1 page 111.). Le modèle identifié permet de représenter correctement les vitesses de formation de méthane expérimentales aux trois températures (Figure II.14 (a) à 55 kPa H_2 et (b) à 22 kPa CO_2).

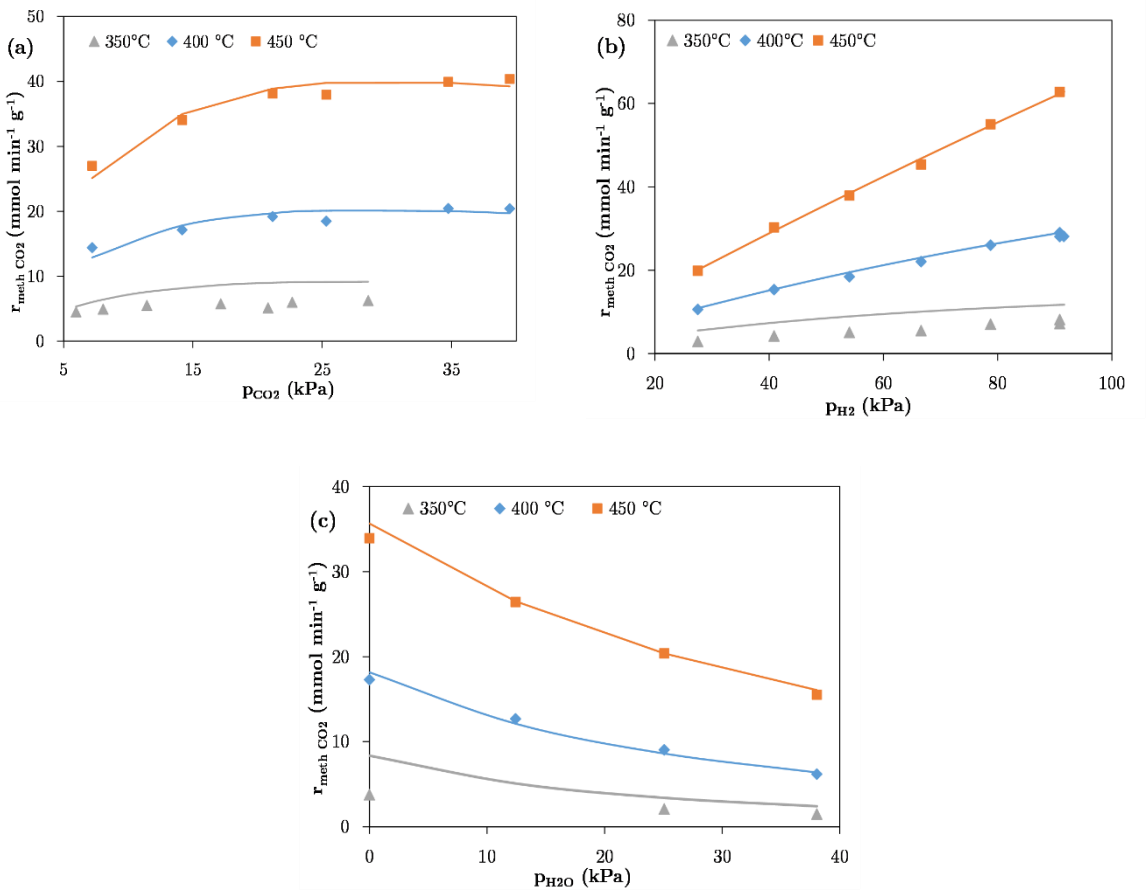


Figure II.14 : Comparaison entre la vitesse de formation de CH_4 expérimentale (points) et la cinétique prédite par le modèle de méthanation de CO_2 adapté (ligne continue) à 350, 400 et 450°C : (a) effet de p_{CO2} pour p_{H2} = 55 kPa ; (b) effet de p_{H2} pour p_{CO2} = 22 kPa ; (c) effet de p_{H2O} pour p_{H2} = 55 kPa et p_{CO2} = 22 kPa

Inhibition par la vapeur d'eau

L'inhibition par la vapeur d'eau, mise en évidence Figure II.7 (d), est prise en compte en ajoutant, au terme d'adsorption (dénominateur de l'Equation II.8), la pression partielle d'H_2O modulée par une constante d'adsorption d'H_2O. Ceci traduit une compétition d'adsorption de l'eau avec CO_2 et H_2 sur les sites actifs. L'expression de la cinétique de méthanation de CO_2, en mélange $H_2/CO_2/H_2O$ en entrée de réacteur et à basse conversion, s'exprime alors par :

$$r_{CO_2\,meth} = \frac{k_{CO_2\,meth} K_{CO_2} p_{CO_2} K_{H_2} p_{H_2}}{\left(1 + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}\right)^2} \qquad \text{II.9}$$

La constante d'adsorption de l'eau est identifiée à 350°C, 400°C et 450°C, à partir des résultats expérimentaux Figure II.7 (d) par linéarisation de l'Equation II.9, c'est-à-dire en traçant $\left(1/r_{CO_2\,meth}\right)^{0,5}$ en fonction de p_{H_2O} (cf. Tableau II.1 page 111.). Le modèle identifié permet de représenter correctement les vitesses de formation de méthane expérimentales aux trois températures (Figure II.14 (c) à 55 kPa H_2 et 22 kPa CO_2).

II.4.1.3.2.Méthanation de CO

Modèle de Xu et Froment

A faible conversion des réactifs, avec un flux H_2/CO en entrée de réacteur, les pressions partielles des produits CH_4 et H_2O sont considérées négligeables. Ainsi, le modèle de Xu et Froment (Equation I.26 (1989)) en méthanation de CO se simplifie comme suit :

$$r_{CO\,meth} = \frac{k_{CO\,meth} p_{CO} p_{H_2}^{0,5}}{\left(1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO} p_{CO}\right)^2} \qquad \text{II.10}$$

La linéarisation de l'Equation II.10 conduit à tracer $(p_{CO}/r_{CO\,meth})^{0,5}$ en fonction de p_{CO} à pression partielle d'H_2 fixée et $(p_{H_2}^{0,25}/r_{CO\,meth}^{0,5})$ en fonction de p_{H_2} à pression partielle de CO fixée. Dans le premier cas, pour une pression d'hydrogène égale à 45 kPa (Figure II.15 (a)), et dans le second cas, pour une pression de CO égale à 29 kPa (Figure II.15 (b)), des droites sont obtenues à 350°C, 400°C et 450°C. Cependant dans le second cas, la linéarité est accompagnée de coefficients négatifs sans signification physique, ce qui nous a conduit à rejeter ce modèle.

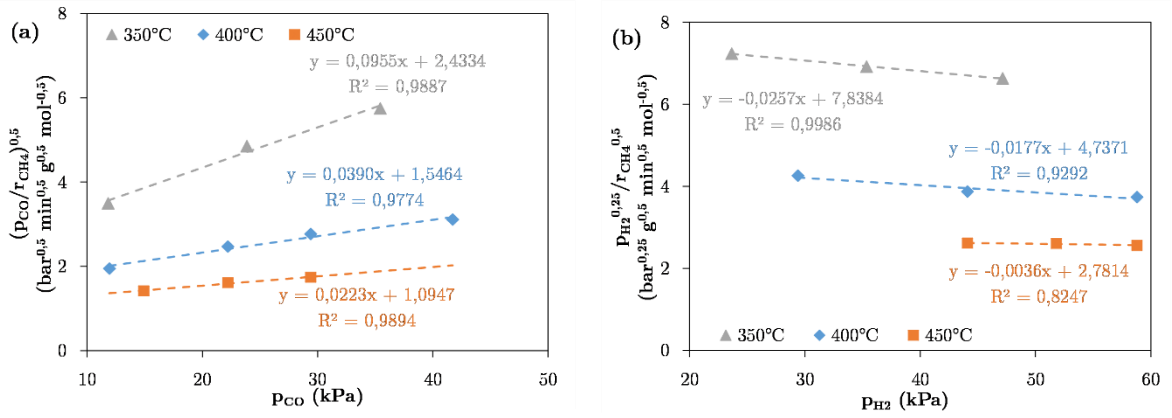


Figure II.15 – Comparaison du modèle linéaire de Xu et Froment (à faible conversion) en méthanation de CO et des résultats expérimentaux à 350, 400 et 450°C : (a) effet de p_{CO} pour $p_{H2} = 45$ kPa ; (b) effet de p_{H2} pour $p_{CO} = 29$ kPa

Modèle adapté

Une adaptation du modèle de Xu et Froment est proposé ci-dessous, en supposant une adsorption non dissociative de l'hydrogène, précédemment validée en méthanation de CO_2. Une loi cinétique de forme similaire à l'Equation II.8 est alors proposée, dans le cas de faibles conversions de réactifs, avec un mélange H_2/CO en entrée de réacteur :

$$r_{CO\ meth} = \frac{k_{CO\ meth} K_{CO} p_{CO} K_{H_2} p_{H_2}}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2}\right)^2} \qquad \text{II.11}$$

La linéarisation de l'Equation II.11 conduit à tracer $(p_{CO}/r_{CO\ meth})^{0,5}$ en fonction de p_{CO} à pression partielle d'H_2 fixée et $\left(p_{H_2}/r_{CO\ meth}\right)^{0,5}$ en fonction de p_{H_2} à pression partielle de CO fixée. Des droites sont obtenues, ce qui permet de valider le modèle cinétique à 350, 400 et 450°C (Figure II.16).

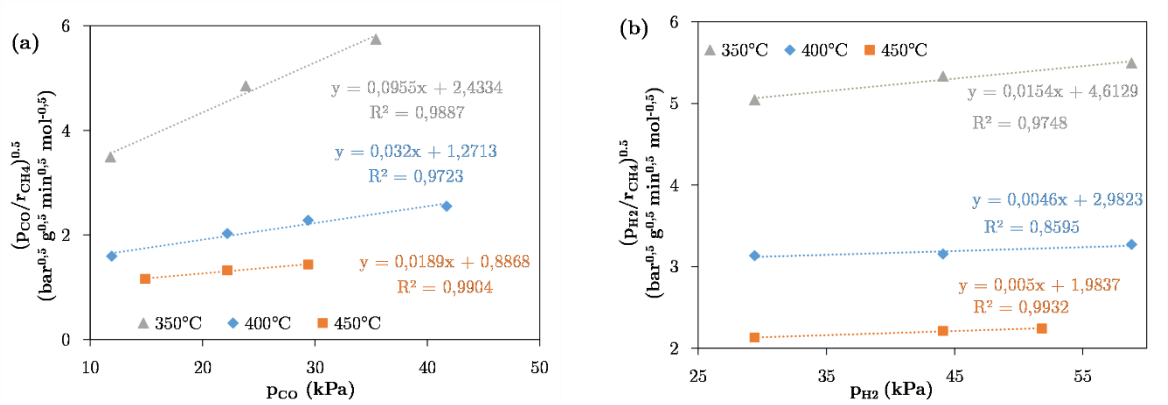


Figure II.16 : Comparaison du modèle linéaire adapté en méthanation de CO (à faible conversion) et des résultats expérimentaux à 350, 400 et 450°C : (a) effet de p_{CO} pour p_{H2} = 40 kPa et (b) effet de p_{H2} pour p_{CO} = 25 kPa

La constante d'adsorption de CO et la constante cinétique de méthanation de CO sont ensuite identifiées à chaque température T (T = 350, 400 et 450°C) à partir des pentes et ordonnées à l'origine des droites de régression à T obtenues Figure II.16 (cf. Tableau II.1 page 111.). Le modèle identifié permet de représenter correctement les vitesses de formation de méthane expérimentales aux trois températures (Figure II.20 (a) à 40 kPa H_2 et (b) à 25 kPa CO_2).

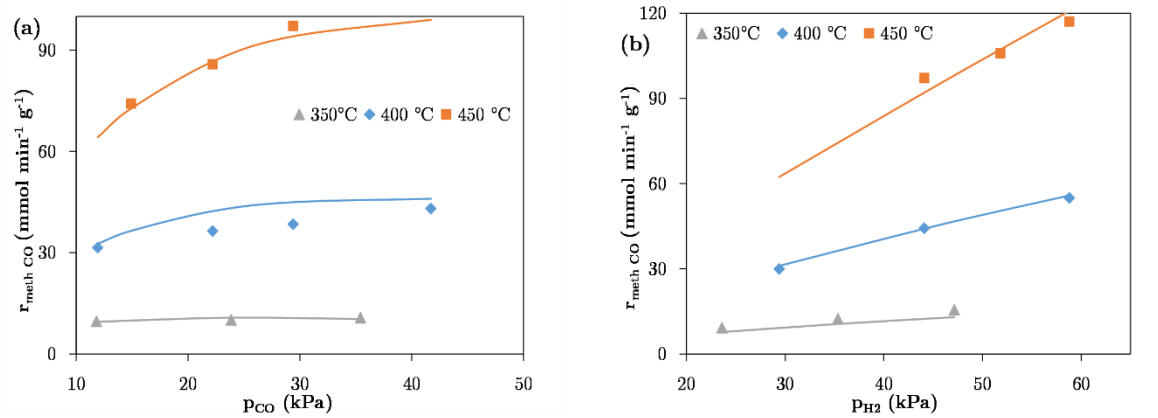


Figure II.17 : Comparaison entre la vitesse de formation de CH_4 expérimentale (points) et la cinétique prédite par le modèle de méthanation de CO adapté (ligne continue) à 350, 400 et 450°C : (a) effet de p_{CO} pour p_{H2} = 40 kPa ; (b) effet de p_{H2} pour p_{CO} = 25 kPa

II.4.1.3.3.RWGS

Selon les résultats expérimentaux obtenus en RWGS (paragraphe II.4.1.2.2), il n'y a aucun effet de la pression partielle d'H_2 sur la vitesse de formation de CO à faible conversion des réactifs (Figure II.8 (a) à 22 kPa CO_2). Le modèle de Xu et Froment semble être approprié pour décrire la cinétique de RWGS puisque dans ce modèle la pression partielle de H_2 n'intervient pas au numérateur et une constante d'adsorption d'hydrogène relativement faible pourrait expliquer une quasi non dépendance de la vitesse de réaction à la pression partielle d'hydrogène.

Modèle de Xu et Froment

A faible conversion des réactifs, avec un flux H_2/CO_2 en entrée de réacteur, les pressions partielles des produits CO, CH_4 et H_2O sont considérées négligeables. Ainsi, le modèle de Xu et Froment (Equation I.29 (1989)) se simplifie comme suit en RWGS :

$$r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} p_{CO_2}}{\left(1 + K_{H_2} p_{H_2}\right)^2} \qquad \text{II.12}$$

La proportionnalité entre la vitesse de formation de CO et la pression partielle de CO_2 est observée expérimentalement à pression partielle d'H_2 fixée (Figure II.18 (a)). De plus, le modèle prévoit correctement une quasi non dépendance en pression partielle de H_2 à pression partielle de CO_2 fixée (Figure II.18 (b)).

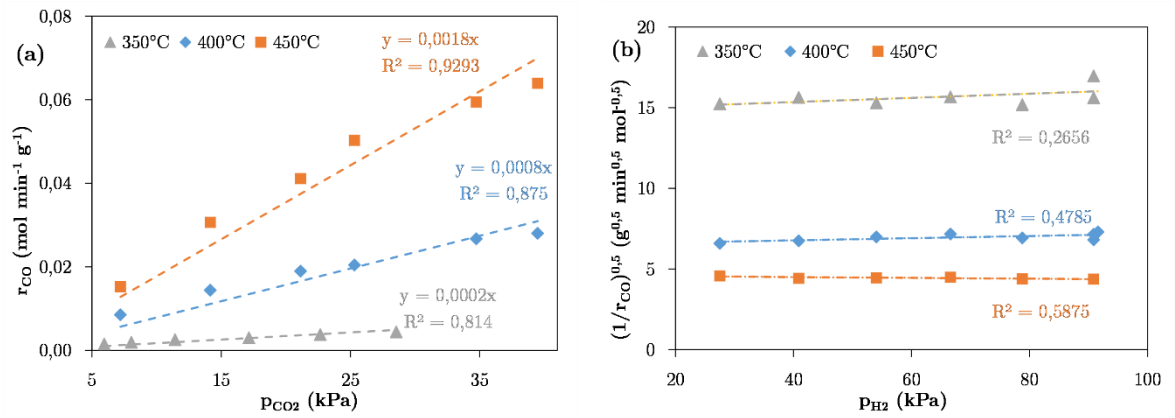


Figure II.18 – Comparaison de la loi cinétique de Xu et Froment linéarisée (à faible conversion) en RWGS et des résultats expérimentaux à 350, 400 et 450°C : (a) effet de p_{CO2} pour p_{H2} = 40 kPa ; (b) effet de p_{H2} pour p_{CO2} = 25 kPa

Modèle de Xu et Froment adapté

Comme les espèces susceptibles de s'adsorber sur les sites actifs en méthanation de CO_2 et en RWGS sont supposées être les mêmes, il semble nécessaire de prendre en compte une compétition d'adsorption de CO_2 avec H_2 au dénominateur. Le modèle de Xu et Froment est alors adapté comme suit :

$$r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} K_{CO_2} p_{CO_2}}{1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2}} \qquad \text{II.13}$$

L'étape cinétiquement déterminante supposée est celle de dissociation de CO_2 (Fornero *et al.*, 2017; Spencer, 1995) : $CO_2 + X \rightarrow CO + OX$, X représentant un site actif à la surface du métal. L'exposant au dénominateur est alors égal 1 puisque l'étape limitante est monomoléculaire. L'intervention de l'hydrogène dans le mécanisme de RWGS n'est alors pas identique à celle proposée par Xu et Froment. L'hydrogène sert à hydrogéner l'oxygène adsorbé, formé lors de l'étape limitante : $H_2 + OX \rightarrow H_2O + X$.

La validité du modèle proposé est vérifiée par linéarisation de l'Equation II.13, c'est-à-dire en traçant (p_{CO_2}/r_{RWGS}) en fonction de (p_{CO_2}) à pression partielle d'H_2 fixée et en traçant $(1/r_{RWGS})$ en fonction de (p_{H_2}) à pression partielle de CO_2 fixée. Des droites sont obtenues à 350, 400 et 450°C, ce qui permet de valider le modèle cinétique (Figure II.19).

La constante cinétique de RWGS est identifiée à chaque température T (T = 350, 400 et 450°C) à partir des pentes et ordonnées à l'origine des droites de régression obtenues Figure II.19 (a) (cf. Tableau II.1 page 111.). Les constantes d'adsorption de CO_2 et H_2 sont reprises de l'identification du modèle de Wheeler adapté en méthanation de CO_2. Le modèle identifié permet de représenter correctement les vitesses de formation de CO expérimentales aux trois températures (Figure II.20 (a) à 55 kPa H_2 et (b) à 22 kPa CO_2).

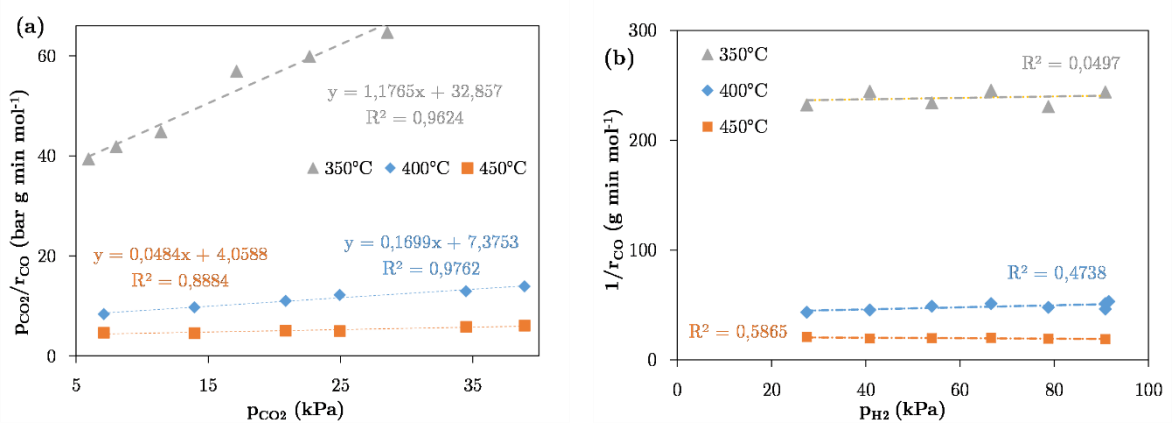


Figure II.19 – Comparaison du modèle linéaire adapté en RWGS (à faible conversion) et des résultats expérimentaux à 350, 400 et 450°C : (a) effet de p_{CO2} pour p_{H2} = 55 kPa ; (b) effet de p_{H2} pour p_{CO2} = 22 kPa

L'inhibition par la vapeur d'eau, mise en évidence Figure II.8 (d), est prise en compte en ajoutant, au terme d'adsorption (dénominateur de l'Equation II.13), la pression partielle d'H_2O modulée par une constante d'adsorption d'H_2O, et signifiant une compétition d'adsorption de l'eau avec CO_2 et H_2 sur les sites actifs. L'expression de la cinétique de RWGS, en mélange $H_2/CO_2/H_2O$ en entrée de réacteur, s'exprime alors par :

$$r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} K_{CO_2} p_{CO_2}}{1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2O} p_{H_2O}} \qquad \text{II.14}$$

La constante d'adsorption d'H_2O, identifiée avec les résultats expérimentaux de méthanation de CO_2, permet de représenter relativement correctement la tendance des vitesses de formation de CO expérimentales aux trois températures (Figure II.20 (c) à 55 kPa H_2 et 22 kPa CO_2).

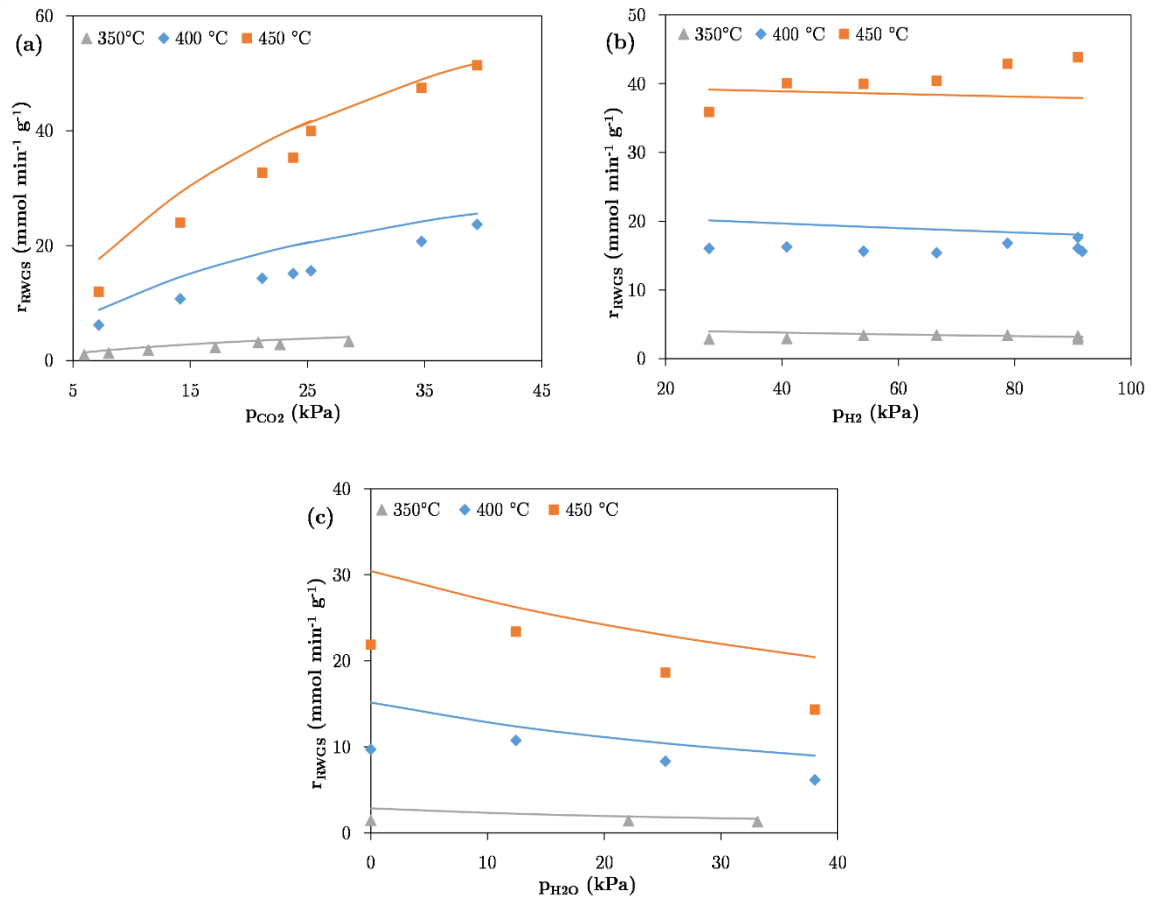


Figure II.20 : Comparaison entre la vitesse de formation de CO expérimentale (points) et la cinétique prédite par le modèle de RWGS adapté (ligne continue) à 350, 400 et 450°C : (a) effet de p_{CO2} pour p_{H2} = 55 kPa ; (b) effet de p_{H2} pour p_{CO2} = 22 kPa ; (c) effet de p_{H2O} pour p_{H2} = 55 kPa et p_{CO2} = 22 kPa

Un effet modéré de la pression partielle de CO a été mis en évidence expérimentalement (cf. Figure II.9) sur des tests en WGS (mélange H_2O/CO en entrée de réacteur). Il est alors nécessaire de prendre en compte une compétition d'adsorption de CO avec H_2 et CO_2, en RWGS, en ajoutant au terme d'adsorption (dénominateur de l'Equation II.13), la pression partielle de CO modulée par une constante d'adsorption de CO :

$$r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} K_{CO_2} p_{CO_2}}{1 + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{CO} p_{CO}} \qquad \text{II.15}$$

La cinétique de WGS est alors obtenue par la formule suivante :

$$r_{WGS} = r_{RWGS}\frac{Q_r}{K_{eq}} = \frac{k_{RWGS}K_{CO_2}p_{CO}p_{H_2O}}{p_{H_2}\left(1 + K_{H_2}p_{H_2} + K_{CO_2}p_{CO_2} + K_{CO}p_{CO}\right)K_{eq,RWGS}} \quad \text{II.16}$$

Il aurait été nécessaire d'utiliser un flux $H_2/H_2O/CO$ en entrée de réacteur de manière à comparer la cinétique de WGS et les résultats expérimentaux de vitesse de formation de CO_2. Cependant, les tests de WGS ont été menés avec un flux H_2O/CO en entrée. Il n'est donc pas possible d'exploiter les résultats de vitesses de formation de CO_2 pour valider l'identification de la constante d'adsorption de CO en méthanation de CO.

Tableau II.1 – Tableau récapitulatif des paramètres identifiés à faible conversion des réactifs

T °C	K_{CO_2} bar^{-1}	K_{H_2} bar^{-1}	K_{H_2O} bar^{-1}	K_{CO} bar^{-1}	$k_{CO_2\,meth}$ mol min^{-1} g^{-1}	$k_{CO\,meth}$ mol min^{-1} g^{-1}	k_{RWGS} mol min^{-1} g^{-1}
350	5,63	1,01	5,43	5,70	1,03 10^{-1}	1,62 10^{-1}	8,11 10^{-3}
400	4,16	3,66 10^{-1}	3,29	2,93	4,81 10^{-1}	1,30	4,43 10^{-2}
450	3,53	9,20 10^{-2}	2,03	2,22	3,33	10,0	9,09 10^{-2}

II.4.2. Ajustement des paramètres des lois cinétiques

II.4.2.1. Méthodologie

Les essais menés à faible conversion des réactifs ($X < 20\%$) ont permis de déterminer la forme des lois cinétiques associées aux trois réactions considérées (Equations I.1, I.2 et I.3) ainsi qu'une première estimation des paramètres de chaque loi. L'étape suivante consiste à ajuster les paramètres cinétiques et d'adsorption précédemment estimés sur une plus large gamme de conversion des réactifs. Pour cela, une nouvelle étude expérimentale est menée afin de reproduire la gamme de conversion d'un réacteur piston isotherme en faisant varier la masse de catalyseur et les débits

réactifs aux trois températures étudiées. En parallèle, un réacteur piston isotherme est modélisé et les paramètres cinétiques et d'adsorption sont ajustés de manière à minimiser l'écart entre les conversions de CO_2 et les sélectivités en CH_4 et CO modélisées et expérimentales.

II.4.2.1.1.Prise en compte de l'équilibre thermodynamique

Dans le but de modéliser les lois cinétiques sur toute la gamme de conversion de CO_2, les limitations thermodynamiques sont ajoutées aux lois cinétiques pour considérer les réactions globales :

$$r_{globale} = r^+ - r^- = r^+\left(1 - \frac{Q_R}{K_{eq}}\right) \qquad \text{II.17}$$

De plus, l'adsorption de toutes les espèces susceptibles de s'adsorber significativement sur les sites est prise en compte au dénominateur de chaque loi, de manière à obtenir le même terme d'adsorption pour les trois lois proposées. Les trois lois cinétiques sont exprimées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 – Tableau récapitulatif des lois cinétiques identifiés

Cinétique de méthanation de CO_2

$$r_{CO_2\,meth} = \frac{k_{CO_2\,meth} K_{H_2} K_{CO_2} p_{H_2} p_{CO_2}\left(1 - \frac{p_{CH_4} p_{H_2O}^2 p^{\circ 2}}{p_{H_2}^4\, p_{CO_2} K_{eq,CO_2\,meth}}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO} p_{CO}\right)^2} \qquad \text{II.18}$$

Cinétique de RWGS

$$r_{RWGS} = \frac{k_{RWGS} K_{CO_2} p_{CO_2}\left(1 - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{p_{H_2}\, p_{CO_2} K_{eq,RWGS}}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO} p_{CO}\right)} \qquad \text{II.19}$$

Cinétique de méthanation de CO

$$r_{CO\,meth} = \frac{k_{CO\,meth} K_{H_2} K_{CO} p_{H_2} p_{CO}\left(1 - \frac{p_{CH_4} p_{H_2O} p^{\circ 2}}{p_{H_2}^3\, p_{CO} K_{eq,CO\,meth}}\right)}{\left(1 + K_{CO_2} p_{CO_2} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{H_2O} p_{H_2O} + K_{CO} p_{CO}\right)^2} \qquad \text{II.20}$$

II.4.2.1.2.Etude expérimentale

Des GHSV compris entre 2,88 10^6 h^{-1} et 1,46 10^5 h^{-1} ont été testés à 350, 400 et 450°C et pression atmosphérique en conditions de méthanation de CO_2 stœchiométriques (H_2/CO_2 : 4/1) et en présence d'un étalon interne, N_2, de composition molaire égale à 10% de la composition totale des réactifs :

- Lot 1 : 1,5 mg de catalyseur dilué dans du SiC ($\Psi = 35$), Q_N = 82,5 NmL min^{-1}
- Lot 2 : 2,0 mg de catalyseur dilué dans du SiC ($\Psi = 25$), Q_N = (82,5 – 55,0 – 27,5) NmL min^{-1}
- Lot 3 : 10,0 mg de catalyseur dilué dans du SiC ($\Psi = 5$), Q_N = (82,5 – 55,0 – 27,5) NmL min^{-1}

II.4.2.1.3.Etude numérique

Numériquement, un réacteur piston isotherme est modélisé par 100 CSTR en série, chacun ayant une masse identique de catalyseur. La discrétisation du domaine n'a pas fait l'étude d'une distribution de temps de séjour. Cependant, au vu des GHSV très élevés considérés, une discrétisation du domaine en 100 éléments semble être cohérente. Les lois cinétiques identifiées dans la première étape sont employées pour évaluer les débits partiels le long du lit catalytique. Le débit partiel d'un constituant en sortie du $n^{ième}$ CSTR est calculé en fonction du débit partiel du constituant du $(n-1)^{ième}$ CSTR, de la masse de catalyseur au sein du CSTR ainsi que des vitesses globales de formation et disparition du constituant dans le $(n-1)^{ième}$ CSTR modulées par les coefficients stœchiométriques adaptés.

Les constantes d'équilibre sont calculées à partir des Equations I.8 et I.9.

La pression totale est calculée en supposant une perte de charge linéaire entre l'entrée et la sortie du réacteur piston, connaissant la pression amont et aval du réacteur.

Les conversions de CO_2 et les sélectivités en CH_4 et CO sont calculées à partir du modèle piston isotherme (Equations I.10 et I.11).

De manière à comparer les taux de conversion de CO_2 et les sélectivités en CH_4 et CO modélisés aux valeurs expérimentales (réalisées à différents débits réactifs, masses de catalyseur), les résultats sont tracés à la température T des essais, en fonction d'une masse équivalente de catalyseur, calculée par :

$$masse\ équivalente = masse\ réelle\ \frac{Débit\ équivalent}{Débit\ réel} \quad \text{II.21}$$

Le débit équivalent est arbitrairement fixé à 100 NmL min^{-1}.

II.4.2.1.4. Réduction des paramètres lors de l'ajustement

Dans un premier temps, une constante cinétique apparente est introduite pour chaque loi cinétique, de manière à s'affranchir de l'effet des constantes d'adsorption au numérateur lors de l'ajustement des constantes d'adsorption. Les constantes cinétiques apparentes s'expriment par :

$$k'_{CO_2\ meth} = k_{CO_2\ meth} K_{CO_2} K_{H_2} \quad \text{II.22}$$

$$k'_{RWGS} = k_{RWGS} K_{CO_2} \quad \text{II.23}$$

$$k'_{CO\ meth} = k_{CO\ meth} K_{CO} K_{H_2} \quad \text{II.24}$$

Le modèle identifié est ainsi constitué de trois constantes cinétiques apparentes et 4 constantes d'adsorption. En considérant que les constantes cinétiques suivent une loi d'Arrhénius (Equation I.19) et les constantes d'adsorption une loi de Van't Hoff (Equation I.20), 14 paramètres sont impliqués dans les lois cinétiques.

Les ajustements ont tout d'abord été effectués sur les paramètres déterminés à la température de 400°C, ce qui permet de réduire le nombre de paramètres à 7 au lieu de 14, tout en conservant un caractère physique lors de l'ajustement des paramètres.

II.4.2.1.5.Ajustement des constantes cinétiques apparentes

En mélange H_2/CO_2 en entrée de réacteur, les réactions de méthanation de CO_2 et RWGS sont toutes deux des réactions primaires. Il est possible d'extrapoler, à masse de catalyseur nulle, le rapport des sélectivités CH_4 et CO comme étant le rapport des vitesses initiales de méthanation de CO_2 et RWGS. La constante cinétique apparente de méthanation de CO_2 est ainsi déduite de la constante cinétique apparente de RWGS à la température T = 400°C. Le nombre de paramètres est ainsi réduit à 6.

$$k'_{CO_2\,meth} = k'_{RWGS}\frac{S^e_{CH_4,}}{S^e_{CO}}\frac{(1 + K_{CO_2}p^{entrée}_{CO_2} + K_{H_2}p^{entrée}_{H_2} + K_{H_2O}p^{entrée}_{H_2O} + K_{CO}p^{entrée}_{CO})}{p_{H_2}} \quad \text{II.25}$$

La réaction de méthanation de CO est quant à elle une réaction secondaire en mélange H_2/CO_2 en entrée de réacteur. A faible masse équivalente de catalyseur, les conversions de CO_2, en sortie de chaque CSTR, sont très peu influencées par la réaction secondaire. La constante cinétique apparente de RWGS est alors ajustée (et celle de méthanation de CO_2 par déduction) de manière à faire correspondre les valeurs de conversions de CO_2 modélisées aux résultats expérimentaux obtenus à faible masse équivalente. Il est vérifié que les valeurs numériques obtenues sont du même ordre de grandeur que les valeurs estimées dans la partie précédente.

La constante cinétique de méthanation de CO est par la suite ajustée de manière à faire correspondre les sélectivités en CO expérimentales et modélisées sur toute la gamme du réacteur piston. La même vérification d'ordre de grandeur est également effectuée.

II.4.2.1.6.Ajustement des constantes d'adsorption

Les constantes d'adsorption ont alors été modifiées pour inhiber plus ou moins les réactions. Visuellement, il s'agit d'adapter la forme des courbes de conversion et sélectivités tracées en fonction de la masse équivalente de catalyseur, pour minimiser l'écart entre les résultats modélisés et expérimentaux. En se basant sur les paramètres d'adsorption estimés dans la première étape, l'effet de la constante d'adsorption de CO est très faible par rapport à l'effet des constantes d'adsorption des autres constituants (CO_2, H_2, H_2O). La constante d'adsorption de CO n'a donc pas été modifiée.

Une fois les paramètres d'adsorption modifiés, la séquence est répétée itérativement jusqu'à ce que l'écart obtenu entre les valeurs expérimentales et modélisées à la température T = 400°C soit satisfaisant.

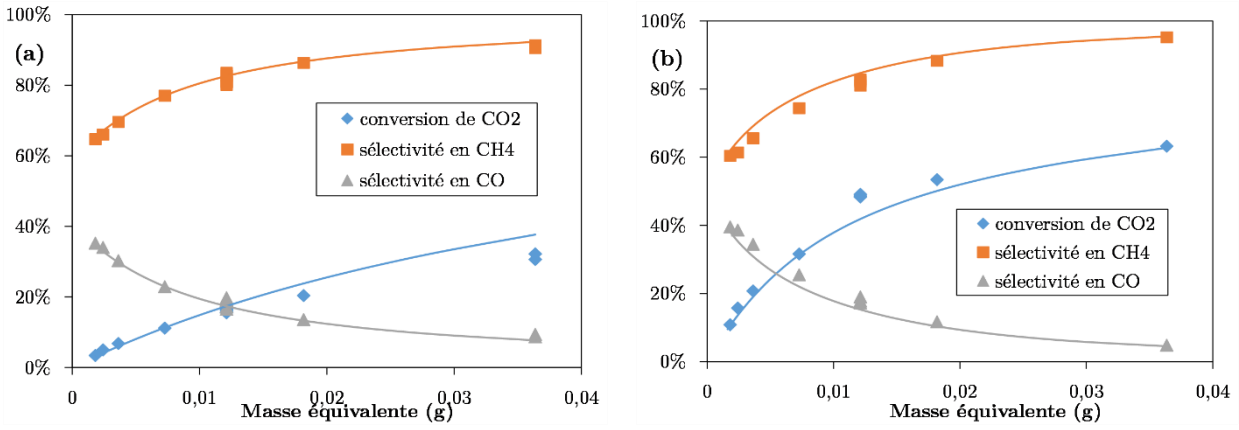
La procédure est alors répétée aux deux autres températures, en considérant la contrainte de linéarité des lois d'Arrhenius et de Van't Hoff pour chacun des 7 paramètres cinétiques et d'adsorption.

II.4.2.2. Résultats

La comparaison des conversions de CO_2 et des sélectivités en CH_4 et CO expérimentales et modélisées avec les paramètres ajustés le long du réacteur piston isotherme, est présentée en Figure II.21 ((a) à 350°C – (b) à 400C – (c) à 450°C). Les conversions et sélectivités prédites avec les paramètres cinétiques et d'adsorption ajustés sont très proches des résultats expérimentaux obtenus aux trois températures.

De plus, les droites d'Arrhenius et de de Van't Hoff, représentées en Figure II.21 (d), sont bien respectées pour chaque paramètre cinétique et d'adsorption, respectivement. Il est alors possible de revenir aux constantes cinétiques réelles à partir des constantes cinétiques apparentes et de calculer les facteurs pré-exponentiels et les énergies d'activation des lois d'Arrhenius à partir des pentes et ordonnées à l'origine des droites de la Figure II.21 (d). De même, pour les paramètres d'adsorption, les facteurs pré-exponentiels et les chaleurs d'adsorption des lois de Van't Hoff sont calculés à partir des pentes et ordonnées à l'origine des droites de la Figure II.21 (d).

. Les paramètres finaux sont résumés dans le Tableau II.3 et permettent une prédiction de l'activité catalytique à +/-20% entre 350, 400 et 450°C dans la gamme de conversion comprise entre 5% et 75% (Figure II.22).



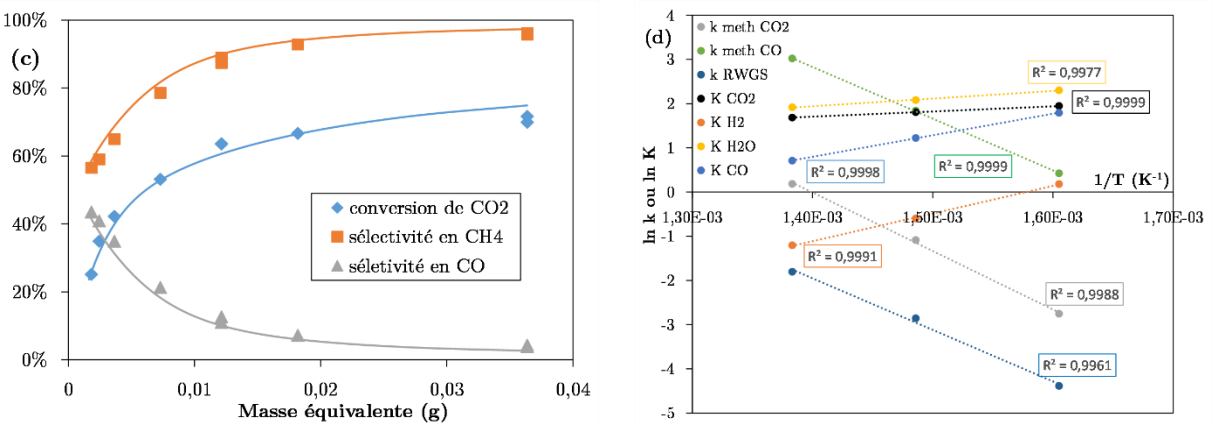


Figure II.21 – Comparaison des conversions de CO_2 et sélectivités en CH_4 et CO expérimentales (points) et modélisées (ligne continue) par un réacteur piston isotherme – $H_2/CO_2/N_2$ = 73/18/9, $Q_{N,\,réel}$ = 27,5ml (STP) min^{-1} – $m_{réelle}$ = 10 mg : (a) 350°C, (b) 400°C et (c) 450°C – (d) Droites d'Arrhenius obtenus pour chaque paramètres cinétique et d'adsorption ajustés

Tableau II.3 – Valeurs des paramètres cinétiques et d'adsorption après ajustement

Adsorption	K_{CO}	K_{H_2O}	K_{CO_2}	K_{H_2}	Cinétique	k_{CO_2meth}	k_{RWGS}	$k_{CO\,meth}$
Q_{ad} (kJ mol^{-1})	40,6	14,5	9,72	52,0	Ea (kJ mol^{-1})	110	97	97
K_0 (bar^{-1})	2,39 10^{-3}	6,09 10^{-1}	1,07	5,20 10^{-5}	k_0 (mol min^{-1} g^{-1})	1,14 10^{8}	1,78 10^{6}	2,23 10^{8}

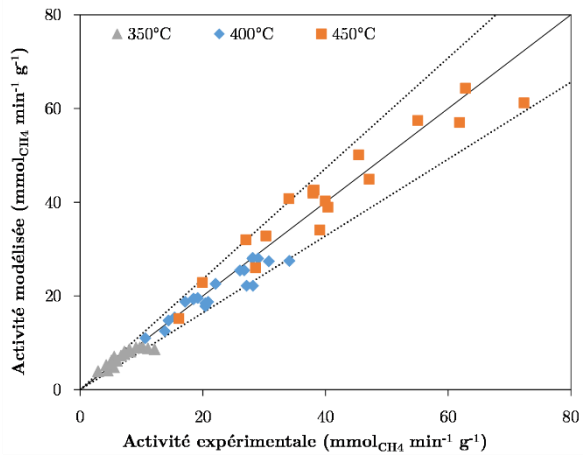


Figure II.22 – Courbe de parité de l'activité catalytique expérimentale et modélisée à 350, 400 et 450°C en mélange $H_2/CO_2/N_2$ (résultats issus des tests à faible conversion et des tests pour l'ajustement des paramètres – précision à +/- 20%)

II.5. Conclusion du deuxième chapitre

Un modèle de cinétique intrinsèque est proposé avec un catalyseur commercial Ni/Al_2O_3 activé *in situ* dans les conditions suivantes : une rampe de température de 5°C/min jusqu'à 400°C et un palier de 1 h à 400°C, sous un flux H_2/N_2 égal à 16 NmL/min. Le catalyseur est par la suite mis en régime en condition de méthanation de CO_2, à l'aide de cycles en température de manière à présenter une activité catalytique stable lors de l'étude cinétique.

Une étude de régime a ensuite été réalisée pour s'affranchir des limitations diffusionnelles externes et internes à la particule, qui interviennent en régime physique. Des conditions de débit de réactifs, de masse de catalyseur et de granulométrie des particules ont ainsi pu être déterminées pour se placer en régime chimique, c'est-à-dire un régime où les résistances aux transferts de matière et thermiques externes et internes ne sont pas limitantes.

Une fois ces conditions déterminées, l'étude cinétique en elle-même est réalisée en deux étapes. Dans la première étape, le taux de conversion des réactifs est limité à de faibles valeurs ($X < 20\%$) de manière à considérer les vitesses de réactions constantes le long du lit catalytique. L'effet des réactifs et produits de chaque réaction est quantifié en faisant varier la pression partielle de l'un des constituants, les autres étant maintenues constantes (et en conservant un temps de séjour moyen constant dans le réacteur). Une forme de loi cinétique peut alors être établie par évaluation/adaptation de lois cinétiques proposées dans la littérature et comparaison avec les résultats expérimentaux. Finalement, lorsqu'une bonne correspondance est obtenue entre la loi cinétique et les résultats expérimentaux, une première estimation des paramètres du modèle est proposée.

Dans la seconde étape, les paramètres du modèle précédemment estimés sont ajustés par minimisation de l'erreur entre les conversions de CO_2 et les sélectivités en CH_4 et CO prédites par un modèle piston isotherme et celles obtenues expérimentalement sur plusieurs tests entre 5 et 75% de conversion de CO_2. Le modèle cinétique identifié permet de prédire, avec une précision de 20%, l'activité catalytique du catalyseur commercial Ni/Al_2O_3.

Ce modèle cinétique permet de modéliser l'activité initiale du catalyseur et ainsi de prédire les performances d'un réacteur catalytique de méthanation de CO_2 en régime permanent et isotherme. Une validation de ce modèle dans une configuration réacteur,

c'est-à-dire en présence de gradients de température et de concentration fait l'objet du chapitre 5 (page 208).

Le chapitre suivant se concentre sur une étude de la désactivation hydrothermale du catalyseur à effets séparés. L'objectif est de modéliser les effets de la température et de l'atmosphère de vieillissement sur la perte de surface des particules métalliques ainsi que de traiter les conséquences du frittage sur les performances catalytiques en réalisant des tests catalytiques sur les échantillons de catalyseur vieillis en conditions hydrothermales.

III.1 Description des bancs d'essais 123
III.1.1 Le banc d'essais à l'ICPEES 123
III.1.2 Le banc d'essais au CEA 124
III.1.3 Mesure de surfaces métalliques par chimisorption d'hydrogène et TPD-H_2 ...125
III.1.3.1. Réduction 125
III.1.3.2 Principe de la chimisorption 126
III.1.3.3 Principe de la TPD 127
III.2 Présentation et résultats des essais de vieillissement hydrothermal 131
III.2.1 Comparaison des deux bancs d'essais 131
III.2.2 Essais de vieillissement thermique en atmosphère réductrice 132
III.2.3 Essais de vieillissement hydrothermal 133
III.2.3.1 Analyse par chimisorption d'hydrogène 134
III.2.3.2 Analyse des isothermes d'adsorption et désorption d'azote 135
III.2.3.3Analyse par Diffraction des Rayons X (DRX) 136
III.2.3.4 Analyse par Microscopie Electronique en Transmission 138
III.2.3.5 Conclusion de l'étude 140
III.3 Détermination d'une loi de décroissance de surface métallique 141
III.4 Tests catalytiques sur des échantillons de catalyseur *post mortem* 144
III.4.1 Présentation des essais catalytiques 145
III.4.2 Modélisation d'un réacteur piston isotherme 145
III.4.3. Etablissement de lois d'activité pour chaque réaction étudiée 150
III.5 Conclusion du troisième chapitre 152

Chapitre III
Caractérisation du frittage des particules métalliques en conditions de vieillissement hydrothermal et impact sur les performances catalytiques

D'après l'étude bibliographique et au vu des conditions de méthanation de CO_2 testées en réacteur (relativement haute température atteinte localement et présence de vapeur d'eau), il est fortement probable que le frittage des particules métalliques soit une voie importante de désactivation du catalyseur commercial Ni/Al_2O_3. Une étude approfondie du frittage des particules métalliques de nickel en conditions de vieillissement hydrothermal est présentée dans le but d'identifier une loi d'évolution de la surface de Ni° au cours du temps. Les effets du frittage des particules métalliques sur les performances catalytiques sont étudiés à travers des tests catalytiques sur des échantillons de catalyseur *post mortem* afin de modéliser l'activité catalytique au cours du temps sous flux réactionnel.

Dans un premier temps, des essais sont réalisés en atmosphère contrôlée et en l'absence d'oxydes de carbone afin d'écarter les autres causes de désactivation comme les dépôts de carbone par exemple. L'objectif de ces essais est de quantifier d'une part l'influence de la température et d'autre part l'influence de l'atmosphère réactive (rapport H_2O/H_2) sur la dégradation hydrothermale des particules métalliques. Les échantillons de catalyseur ayant subi un vieillissement sont qualifiés de « vieillis » ou « *post mortem* » et opposés aux échantillons de catalyseur « frais », c'est-à-dire n'ayant pas subi de vieillissement.

Le frittage des particules métalliques est quantifié par des mesures de surfaces métalliques par chimisorption d'hydrogène et Désorption en Température Programmée (TPD-H_2) sur les échantillons *post mortem*. Des analyses de Diffraction des Rayons X (DRX) ainsi que de Microscopie Electronique en Transmission (MET) sont réalisées et les tailles moyennes de particules obtenues par ces deux techniques sont confrontées à celles obtenues par la technique de chimisorption.

Enfin, l'activité catalytique d'échantillons de catalyseur *post mortem* est mesurée

dans les conditions de l'étude cinétique. Le but est de définir des paramètres d'activité, en fonction du temps de vieillissement, par comparaison entre les vitesses globales de méthanation de CO_2, de méthanation de CO et RWGS obtenues sur les échantillons vieillis et celles obtenues dans les mêmes conditions de température, pression et composition sur le catalyseur « frais » stabilisé. Pour établir des lois de désactivation, une relation est recherchée entre l'évolution des surfaces métalliques au cours du temps et l'évolution des paramètres d'activité pour chaque réaction.

III.1. Description des bancs d'essais

Deux bancs d'essais ont été utilisés pour l'étude du vieillissement hydrothermal du catalyseur commercial Ni/Al_2O_3 à pression atmosphérique. Le premier est situé à l'ICPEES à Strasbourg, tandis que le second est situé au CEA Grenoble. Les essais de vieillissement hydrothermaux ont été répartis sur les deux sites géographiques, puisque le travail expérimental de la thèse était lui-même réparti entre les deux sites.

III.1.1. Le banc d'essais à l'ICPEES

Le banc d'essais à l'ICPEES, présenté Figure III.1, est constitué d'une zone d'alimentation en hydrogène et en azote régulée par des débitmètres massiques (MFC). De l'eau est injectée à l'aide d'une micro pompe (GILSON - Model 321322350) et est mélangée aux gaz réactifs dans une chambre de vaporisation. Toutes les lignes de gaz sont chauffées après la chambre de vaporisation pour éviter la condensation de la vapeur d'eau.

Les débits maximaux sont : 50 µL min^{-1} pour la micro-pompe, 60 NmL min^{-1} pour le débitmètre d'hydrogène et 30 NmL min^{-1} pour le débitmètre d'azote. Le débit d'eau doit être suffisant pour que la pompe ne se désamorce pas. Les débits d'hydrogène et d'azote sont ensuite fixés pour correspondre aux ratios H_2O/H_2 souhaités, avec un débit total constant.

La zone de vieillissement est constituée d'un four tubulaire, permettant de chauffer un réacteur à la température voulue. Le réacteur utilisé est un réacteur tubulaire en quartz de longueur 30 cm et de diamètre interne d'un quart de pouce (6,35 mm). Le lit catalytique ($h_{lit} = 1{,}5\ cm$) est constitué de particules de catalyseur, sous forme de poudre, tamisées entre 300 et 400 µm. Il est maintenu par de la laine de quartz et localisé dans la zone isotherme du four.

Trois thermocouples sont utilisés dans ce procédé : un premier thermocouple permet de contrôler la température du four, un deuxième thermocouple permet de mesurer la température à l'intérieur du réacteur (à environ 0,5 cm du lit catalytique), et un troisième thermocouple est utilisé pour contrôler la température de la chambre de vaporisation (200°C).

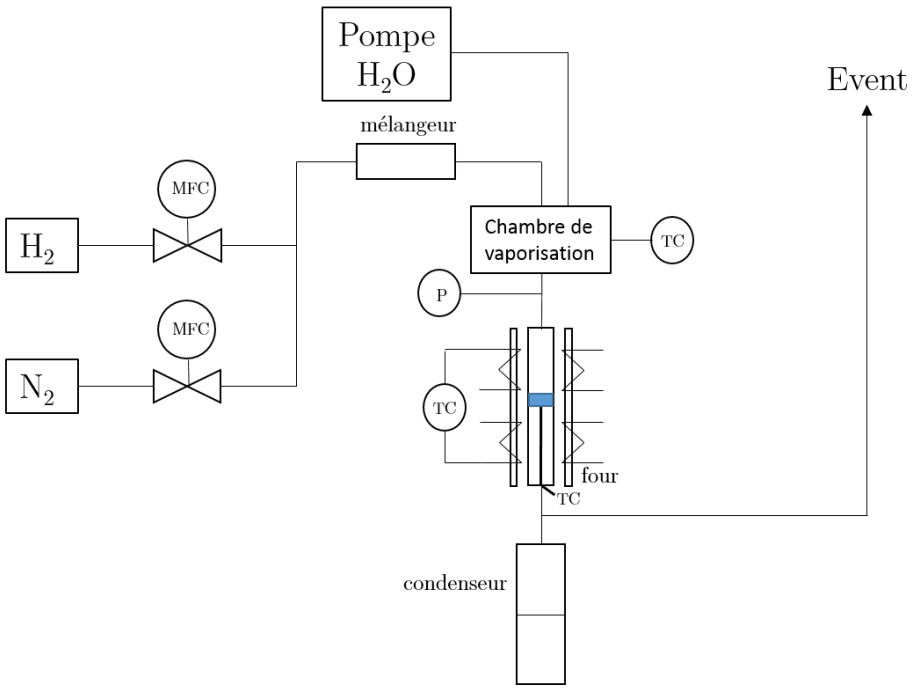


Figure III.1 – Schéma du banc d'essais de vieillissement hydrothermal à Strasbourg

III.1.2. Le banc d'essais au CEA

Le banc d'essais au CEA Grenoble est très similaire et est présenté Figure III.2. L'hydrogène est alimenté par un débitmètre massique de débit maximal 10 NL min^{-1}. L'injection d'eau est réalisée à l'aide d'un vaporisateur-mélangeur OMICRON de débit maximal 120 g h^{-1}.

La zone de vieillissement, quant à elle, est constituée de réacteurs en parallèle, permettant le vieillissement de trois échantillons de catalyseur à trois températures différentes. Chaque réacteur est chauffé à l'aide d'un collier chauffant et régulé à l'aide d'un boitier de régulation. Des demi-coquilles en acier inoxydable permettent d'adapter le diamètre des colliers chauffants (30 mm) à celui des réacteurs tubulaires en acier inoxydable (8 mm). Le diamètre interne des réacteurs est de 6,35 mm. Le lit catalytique ($h_{lit} = 1{,}5\ cm$) est constitué de particules de catalyseur, sous forme de poudre, tamisées entre 300 et 400 µm.

En plus des trois thermocouples utilisés pour la régulation des colliers chauffants, un thermocouple est utilisé pour mesurer la température au sein de chaque lit

catalytique. Un septième thermocouple permet de réguler la température de la chambre de vaporisation (200°C).

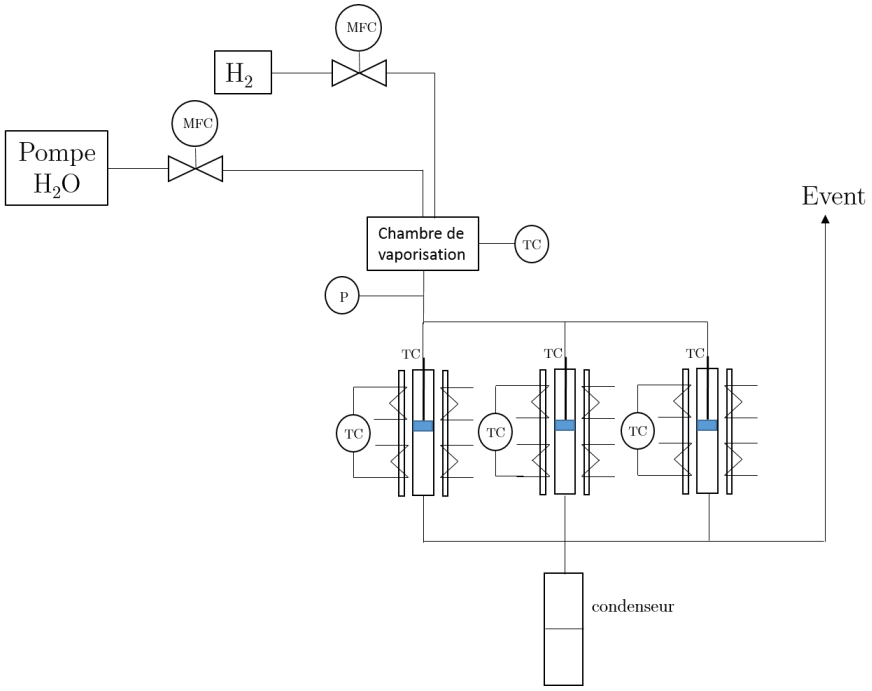


Figure III.2 – Schéma du banc d'essais de vieillissement hydrothermal au CEA Grenoble

III.1.3. Mesures de surfaces métalliques par chimisorption d'hydrogène et TPD-H_2

La chimisorption d'H_2 et la TPD-H_2 sont deux techniques couplées permettant de mesurer des surfaces métalliques. Dans ce travail, des échantillons de catalyseur *post mortem* sont caractérisés par chimisorption d'hydrogène et TPD-H_2 dans le but de confronter les deux valeurs de surfaces métalliques obtenues. L'appareil utilisé est un Micromeritics AutoChem II.

III.1.3.1. Réduction

L'échantillon de catalyseur est dans un premier temps réduit selon le protocole de réduction habituellement suivi, c'est-à-dire avec une rampe de température égale à 5°C min^{-1} jusqu'à 300°C et maintenu 5 h à 300°C, en mélange 10% H_2/Ar (cf. page 162).

Comme ce protocole est long à mettre en œuvre, une étape d'activation optimisée du catalyseur est proposée. Elle consiste à réduire l'échantillon de catalyseur avec une rampe de 5°C min^{-1} jusqu'à 300°C puis 30 min à 300°C, en mélange 10% H_2/Ar. Les deux protocoles d'activation ont été comparés en réalisant l'étape d'activation suivie d'une TPR. Le Tableau III.1 présente une comparaison de la consommation d'hydrogène lors des deux protocoles d'activation avec un palier de 5 h et avec un palier de 30 min, ainsi que la consommation d'hydrogène lors de la TPR post-réduction. Ainsi, il est possible de calculer la quantité de nickel réduit par l'étape d'activation, soit 42% de nickel réduit avec un palier de 5 h contre 40% de nickel réduit avec un palier de 30 min. Comme les deux valeurs obtenues sont très proches, les échantillons de catalyseur sont par la suite activés avec une rampe de 5°C min^{-1} jusqu'à 300°C puis 30 min à 300°C, en mélange 10% H_2/N_2 ou 10% H_2/Ar.

Tableau III.1 – Comparaison des deux protocoles d'activation du catalyseur

	Réduction avec un palier de 5 h	Réduction avec un palier de 30 min
N_{H2} réduction (mmol g^{-1})	0,73	0,77
N_{H2} TPR post réduction (mmol g^{-1})	0,97	1,08
% massique Ni° réduit	42%	40%

Il faut cependant noter que ce protocole d'activation ne permet pas de réduire la même quantité de nickel que l'étape d'activation proposée lors de l'étude cinétique. En effet, seulement 40% du nickel métallique est réduit dans ces conditions, contre 55% lors de l'activation proposée lors de l'étude cinétique, puisque la température est maintenue 1 h à 400°C lors du protocole d'activation avant l'étude cinétique. Néanmoins, pour l'étude cinétique, le catalyseur est stabilisé par des cycles en température après l'étape d'activation, ce qui engendre une modification de l'état de surface du catalyseur qui est alors différent de l'état de surface post réduction à 400°C.

III.1.3.2. Principe de la chimisorption

La chimisorption d'H_2 consiste à soumettre, à température fixée, un échantillon de catalyseur réduit, de masse connue, à des pulses d'H_2 de volume d'injection connu et

à suivre la consommation d'hydrogène. L'échantillon de catalyseur (m = 150 mg) est tout d'abord réduit avec une rampe de température égale à 5°C min^{-1} jusqu'à 300°C et maintenu 30 min à 300°C, en mélange 10% H_2/Ar à 50 NmL min^{-1}. Les pulses de 10% H_2/Ar sont ensuite injectés toutes les 4,5 minutes sur l'échantillon maintenu à 50°C. 45 pulses sont dosés avec une boucle d'injection de 500 µL, équivalent à 1,59 µmol d'hydrogène (0,03558 cm^3 STP d'hydrogène).

Au fur et à mesure des injections de gaz, l'hydrogène se chimisorbe sur les sites actifs jusqu'à saturer les surfaces métalliques de l'échantillon. La quantité d'hydrogène mesurée par le TCD lors de chaque injection est alors égale à la quantité d'hydrogène qui n'a pas réagi avec les surfaces métalliques. Lorsque tous les sites actifs ont réagi avec l'hydrogène injecté, la quantité d'hydrogène mesurée par le TCD lors de chaque injection est stable et égale à la quantité d'H_2 contenue dans la boucle d'injection (cf. Figure III.3 (a)). La quantité d'hydrogène chimisorbée est alors déduite par différence entre la quantité totale d'hydrogène injectée et la quantité qui n'a pas réagi avec les sites actifs de l'échantillon (Figure III.3 (b)).

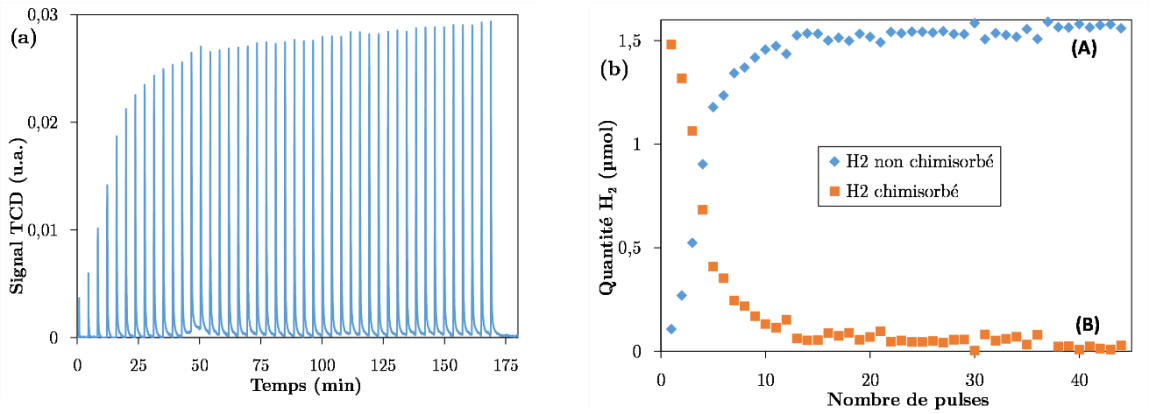


Figure III.3 – (a) Signal TCD des pulses d'H_2 obtenu lors de la chimisorption d'H_2 - (b) Quantité d'hydrogène non chimisorbée sur les sites actifs (A) et chimisorbée sur les sites (B)

III.1.3.3. Principe de la TPD

La TPD-H_2 est réalisée à la suite de la chimisorption d'hydrogène. Elle permet de mesurer la quantité d'hydrogène qui désorbe sous flux d'argon lorsque l'échantillon est soumis à une rampe de température. A une certaine température, la liaison entre l'adsorbat (H_2) et l'adsorbant (les sites actifs métalliques) va être rompue. L'hydrogène

va alors désorber, se mélanger au gaz inerte et être envoyé au détecteur (TCD) qui mesure la concentration du mélange de gaz (Figure III.4 (a)). La succession de la chimisorption d'H_2 et de la TPD-H_2 permet de confronter les deux valeurs de surfaces métalliques déduites des quantités d'H_2 adsorbées dans le premier cas et désorbées dans le deuxième cas.

En ce qui concerne le catalyseur commercial Ni/Al_2O_3 « frais », la quantité d'espèces qui désorbe lors de la TPD-H_2, issue de la Figure III.4 (a) est égale à 1,31 mmol g^{-1} d'hydrogène, contre 0,092 mmol g^{-1} d'hydrogène adsorbé lors de la chimisorption d'hydrogène présentée en Figure III.3 (a). Comme aucune information n'est connue sur la méthode de préparation de ce catalyseur, il est difficile de savoir *a priori* son comportement sous flux d'inerte à haute température, mais il semblerait que des espèces autres que de l'hydrogène adsorbé désorbent à haute température.

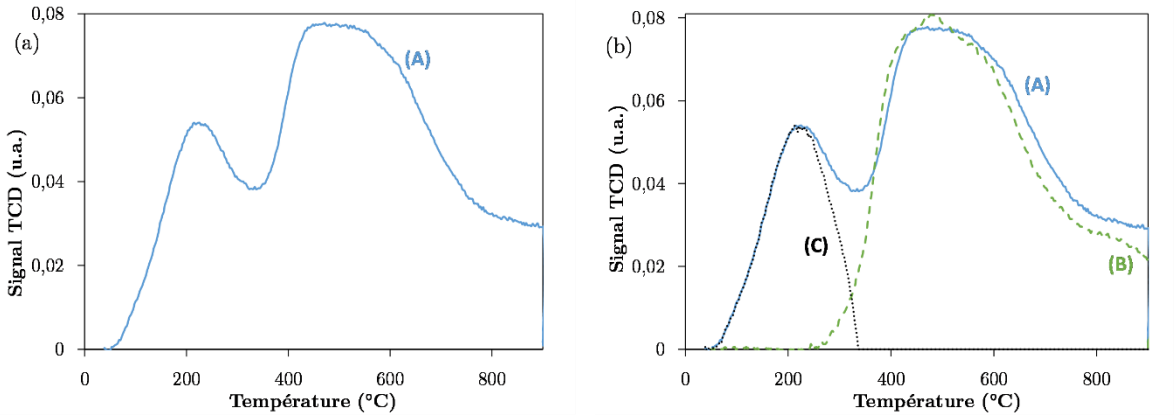


Figure III.4 – (a) Profil de TPD-H_2 du catalyseur commercial Ni/Al_2O_3 – (b) Comparaison du profil de TPD-H_2 du catalyseur commercial (A) et de la désorption sous argon après prétraitement sous argon à 300°C (B : ligne de base à 300°C) – (C) : signal TCD retraité

Un protocole a alors été mis en place pour vérifier la désorption d'espèces à haute température. Il consiste à caractériser un échantillon de catalyseur commercial « frais » (de masse m = 150 mg). En premier lieu, l'échantillon est soumis à une étape de prétraitement sous flux d'inerte avec une rampe de température identique à la rampe de l'étape de réduction (5°C min^{-1} jusqu'à 300°C puis 30 min à 300°C). S'ensuit l'étape de pulses d'H_2, sur un échantillon de catalyseur qui n'a donc pas été réduit. Le nickel présent dans l'échantillon de catalyseur se présente donc sous sa forme oxydée et l'hydrogène injecté lors des pulses à la température de 50°C ne se chimisorbe pas. Enfin, l'échantillon est chauffé sous flux d'inerte avec la même rampe en température que lors

de la TPD-H_2. Le signal TCD obtenu permet de décrire la désorption d'espèces autres que l'hydrogène, à haute température (> 300°C). Le signal de désorption est ensuite normalisé à la masse de l'échantillon (Figure III.4 (b) courbe (B)). Enfin, il est utilisé comme « ligne de base » : ce signal est soustrait au signal de désorption obtenu lors de la TPD-H_2 normalisée à la masse sur l'échantillon de catalyseur frais réduit à 300°C (Figure III.4 (b) courbe (A)). Ainsi, un signal retraité de TPD-H_2 est obtenu (Figure III.4 (b) courbe (C)).

La quantité d'hydrogène désorbée, après retraitement du signal TPD, est alors comparable à la quantité adsorbée lors des pulses : 0,10 mmol g^{-1} contre 0,092 mmol g^{-1} respectivement ce qui permet de calculer les surfaces métalliques (Ertl *et al.*, 2008) associées aux deux méthodes (Tableau III.2) :

$$S_{Ni^\circ} = n\, N_{H_2}\, N_A\, a_m \qquad (m^2\, g^{-1}) \qquad \text{III.1}$$

n est la stœchiométrie de la réaction de chimisorption, égale à 2 dans le cas étudié ici d'une chimisorption dissociative de H_2 sur Ni°, N_{H_2} est la quantité d'hydrogène adsorbée (désorbée), N_A est le nombre d'Avogadro, a_m correspond à la surface moyenne occupée par un atome de Ni en structure cubique face centrée pour une exposition équivalente des plans (111), (100) et (110), soit $6{,}51.10^{-20}$ m^2 (Ertl *et al.*, 2008).

Une taille moyenne de particule peut ensuite être déduite, en supposant des particules de forme sphérique :

$$\frac{6}{d} = \frac{S}{V} \rightleftharpoons d = \frac{6V}{S} = \frac{6\left(wt/100\right)(m/\rho)}{S} \qquad \text{III.2}$$

wt est le pourcentage massique de métal présent dans l'échantillon égal à 5,2% après réduction.

Tableau III.2 – Surface de nickel et diamètre des particules du catalyseur commercial Ni/Al_2O_3 « frais » réduit à 300°C, calculés par chimisorption d'H_2 et TPD-H_2

	Chimisorption d'H_2	TPD-H_2 retraitée
N_{H_2} (mmol g^{-1})	0,092	0,10
S_{Ni° (m^2 g^{-1})	7,2	8,0
d (nm)	5,3	4,7

La méthode de retraitement du signal de TPD-H_2 est donc validée et mise en œuvre sur chaque échantillon catalytique *post mortem*. Selon les températures de vieillissement hydrothermal auxquelles les échantillons catalytiques ont été soumis, différentes « ligne de base » sont utilisées pour retraiter le signal de désorption issu des TPD-H_2 (Figure III.5). Par exemple, pour un vieillissement hydrothermal à 600°C, l'échantillon *post mortem* est analysé en TPD-H_2 : il est tout d'abord réduit à 300°C, soumis aux pulses d'hydrogène puis à la TPD-H_2. Le signal de désorption obtenu est, par la suite, retraité avec une « ligne de base à 600°C » : un échantillon de catalyseur « frais » est soumis à une étape de prétraitement sous argon à 600°C, puis aux pulses d'hydrogène, et enfin à une désorption sous argon (cf. Figure III.5 courbe (D)).

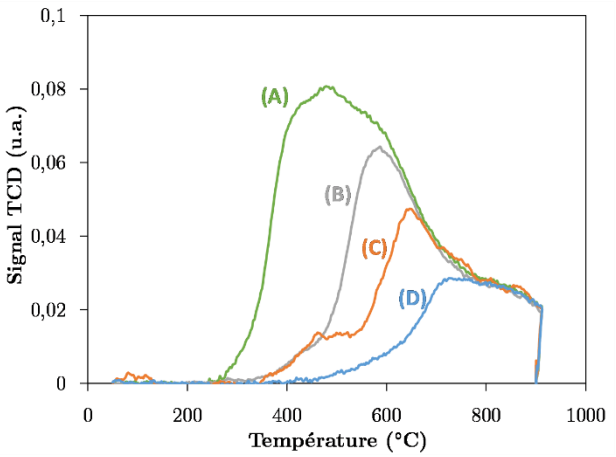


Figure III.5 – Différents signaux de « ligne de base » utilisés dans la suite pour le retraitement des signaux de TPD-H_2 – (A) ligne de base à 300°C, (B) ligne de base à 450°C, (C) ligne de base à 525°C et (D) ligne de base à 600°C

Cette méthode de retraitement du signal de TPD-H_2 permet donc de vérifier les valeurs de surfaces métalliques obtenues par la méthode de chimisorption d'H_2. En effet, il existe toujours un écart entre les surfaces métalliques calculées par les deux méthodes. Comme la précision de la méthode de retraitement du signal de TPD-H_2 est plus faible que celle de la méthode de chimisorption d'hydrogène, les valeurs de surface métalliques présentées dans la suite sont issues de calculs à partir des quantités d'H_2 adsorbées en chimisorption d'H_2.

III.2. Présentation et résultats des essais de vieillissement hydrothermal

Les essais de vieillissement hydrothermal ont pour objectif de quantifier l'influence de la température et de l'atmosphère réactive (rapport H_2O/H_2) sur la structure et la taille des particules métalliques dans le but d'identifier une loi d'évolution de la surface de Ni° au cours du temps.

III.2.1. Comparaison des deux bancs d'essais

Comme les essais de vieillissement hydrothermal ont été réalisés sur deux bancs d'essais différents, des conditions de vieillissement identiques ont été mises en place sur les deux bancs d'essais de manière à comparer les échantillons de catalyseur *post mortem* issus des deux bancs d'essais.

Les conditions opératoires testées sur les deux bancs sont les suivantes : des vieillissements de 100 h, avec un rapport des compositions H_2O/H_2 égal à 0,25 à 450, 525 et 600°C. Le vieillissement, aux trois températures, a été mis en œuvre en parallèle sur le banc d'essais au CEA Grenoble, et successivement sur le banc d'essais à l'ICPEES de Strasbourg.

Après vieillissement, les surfaces métalliques ont été mesurées par chimisorption d'hydrogène et les surfaces spécifiques ont été mesurées par des isothermes d'adsorption/désorption d'azote. Les caractéristiques des échantillons vieillis dans des conditions identiques, sur les deux bancs d'essais, ont été comparées. Les résultats sont présentés Figure III.6. Pour chaque température, l'écart entre les valeurs de surfaces métalliques obtenues sur l'échantillon vieilli au CEA et sur celui vieilli à l'ICPEES est inférieur à la précision de la mesure de surface qui est de 0,5 $m^2\ g^{-1}$. Par exemple, pour le vieillissement hydrothermal à la température de 600°C, une surface métallique égale à 2,3 $m^2\ g^{-1}$ a été mesurée après vieillissement sur le banc d'essais au CEA contre 1,9 $m^2\ g^{-1}$ pour le banc d'essais à l'ICPEES (cf. Figure III.6 (a)). Concernant les valeurs de surfaces spécifiques, une surface égale à 127 $m^2\ g^{-1}$ a été mesurée par un Micromeritics ASAP 2420 sur l'échantillon vieilli au CEA, contre 126 $m^2\ g^{-1}$ sur l'échantillon vieilli à l'ICPEES. De plus, les hystérésis des deux échantillons, qui renseignent sur la forme des pores sont très similaires (cf. Figure III.6 (b). Ainsi, il est possible de valider la répétabilité du vieillissement sur les deux bancs d'essais.

Les principales différences des deux bancs d'essais sont les gaz utilisés ($H_2/N_2/H_2O$ ou H_2/H_2O), le débit total utilisé et les pertes de charges relatives au banc d'essais. Il en résulte des temps de séjour différents dans le réacteur de vieillissement d'un banc d'essais à l'autre. Il semble donc que le temps de séjour n'a pas d'influence sur le frittage des particules métalliques et que seuls interviennent les effets de la température et du rapport H_2O/H_2. Dans la suite, les résultats sont présentés indépendamment du banc d'essais utilisé.

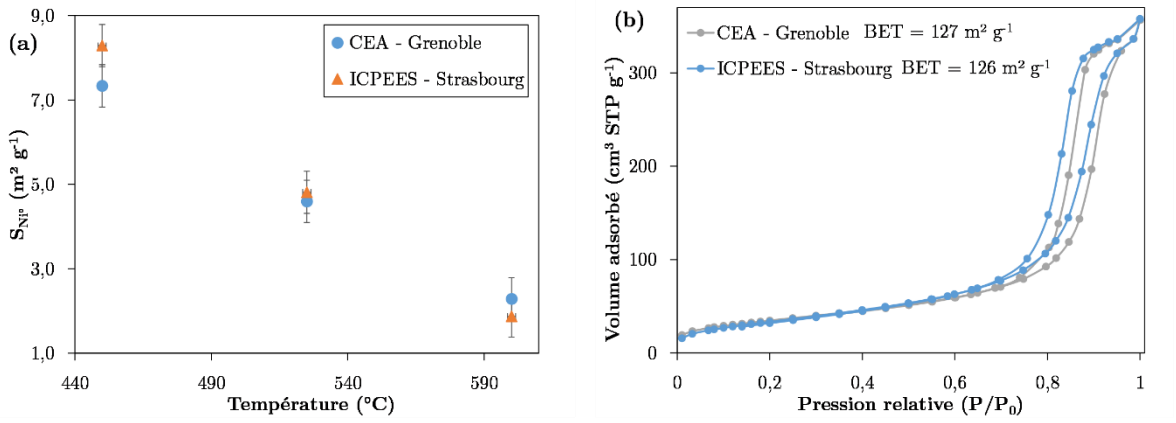


Figure III.6 – Comparaison du vieillissement hydrothermal de 100 h (H_2O/H_2 = 0,25) sur les deux bancs d'essais (a) Mesure des surfaces métalliques de nickel des échantillons vieillis à 450, 525 et 600°C par chimisorption d'H_2 – (b) Suivi des isothermes d'adsorption/désorption de diazote et de la surface BET de l'échantillon vieilli à 600°C

III.2.2. Essais de vieillissement thermique en atmosphère réductrice

Dans un premier temps, l'influence de la température sur le frittage des particules métalliques a été mesurée sur une période de 200 h à 450 et 600°C en atmosphère réductrice (67% H_2/33% N_2). La Figure III.7 (a) présente les évolutions de surfaces métalliques au cours du temps pour les deux températures de vieillissement. Aucune évolution de la surface métallique n'est constatée en 200 h de vieillissement thermique à 450°C. Le catalyseur commercial Ni/Al_2O_3 est donc stable thermiquement dans ces conditions. De même, la surface métallique est stable pendant 100 h de vieillissement à 600°C en atmosphère réductrice. Cependant, une perte de surface métallique est observée entre 100 et 200 h de vieillissement thermique à 600°C.

Après réduction du catalyseur commercial « frais » à 300°C, une surface métallique de 7,2 m^2 g^{-1} a été mesurée (cf. Tableau III.2). Il semble alors que la surface métallique augmente entre l'étape de réduction à 300°C et 20 h de vieillissement thermique à 450 ou 600°C (cf. Figure III.7 (b)). Ceci est tout à fait probable puisque l'atmosphère de vieillissement thermique est la même que l'atmosphère de réduction. L'échantillon de catalyseur continue donc de s'activer pendant les premières heures de vieillissement thermique. La vitesse d'activation est cependant inconnue, puisqu'aucune mesure de surface métallique n'a été réalisée avant 20 h de vieillissement.

La surface métallique mesurée sur l'échantillon vieilli 20 h à 450°C est supérieure à celle mesurée sur l'échantillon vieilli 20 h à 600°C. En effet, à 450°C, les conditions sont favorables à une activation importante du nickel. Au contraire, à 600°C, il est possible que le frittage des particules intervienne et ralentisse l'activation du catalyseur. Une plus faible surface est alors mesurée sur l'échantillon vieilli 20 h à 600°C.

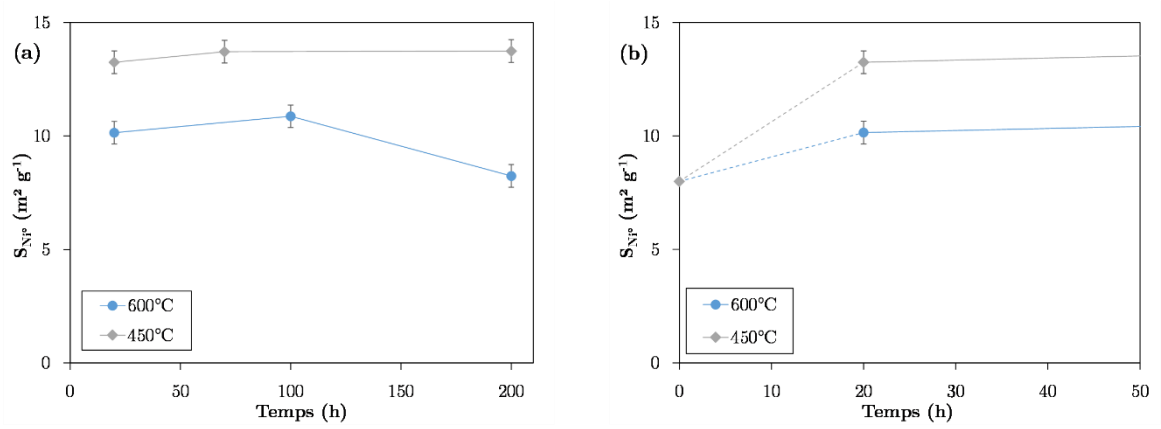


Figure III.7 – Evolution des surfaces métalliques de nickel (a) au cours de 200 h de vieillissement thermique ; (b) entre l'étape de réduction à 300°C et 20 h de vieillissement thermique – à 450 et 600°C en atmosphère réductrice (67% H_2/33% N_2) – pression atmosphérique – Q = 75 NmL min^{-1}

III.2.3. Essais de vieillissement hydrothermal

Des essais de vieillissement hydrothermal ont été mis en place sur une période de 300 h de manière à noter l'effet du temps et de la température sur le frittage des particules métalliques en présence d'eau (ratio $H_2O/H_2 = 0{,}25$).

Pour ces essais, les mesures de surfaces métalliques, à l'état initial (t = 0), à 450 et 600°C, sont prises égales à celles en vieillissement thermique en atmosphère réductrice sur les cent premières heures de vieillissement.

III.2.3.1. Analyses par chimisorption d'hydrogène

La Figure III.8 (a) présente la perte de surface métallique au cours de vieillissements hydrothermaux de 300 h, à 450, 525 et 600°C, pour un rapport des compositions H_2O/H_2 est égal à 0,25. Il apparait, quelle que soit la température, que la perte de surface est très abrupte entre 0 et 20 h, modérée entre 20 et 100 h et plus faible entre 100 et 300 h. De plus, un effet très marqué de la température de vieillissement sur le frittage des particules métalliques est mis en évidence. En effet, la perte de surface métallique est de 66% pour 20 h de vieillissement à 600°C contre 40% à 450°C.

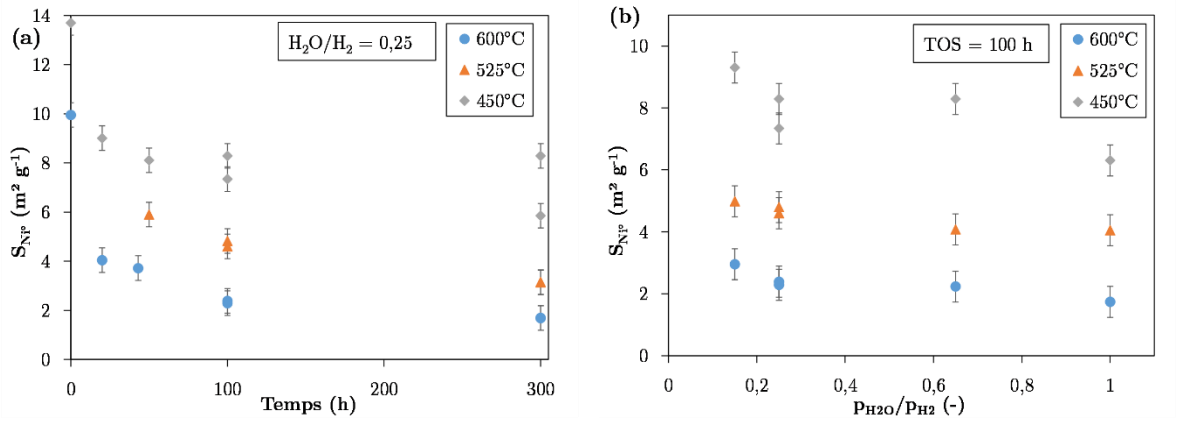


Figure III.8 - Evolution des surfaces métalliques de nickel à 450, 525 et 600°C – à pression atmosphérique – (a) Effet de la température au cours du vieillissement hydrothermal sur une période de 300 h – H_2O/H_2 = 0,25 et (b) Effet du rapport des compositions H_2O/H_2 pour un vieillissement hydrothermal de 100 h

D'autre part, la Figure III.8 (b) montre l'effet de la composition de l'atmosphère de vieillissement, et plus précisément le rapport H_2O/H_2, à la pression atmosphérique, pour des vieillissements de 100 h à 450, 525 et 600°C dans la gamme [0,15 – 1]. Là encore, l'effet très marqué de la température est mis en évidence, tandis que l'effet du ratio H_2O/H_2 est moins marqué.

La Figure III.9 présente quant à elle l'effet du rapport H_2O/H_2 pour un

vieillissement de 20 h à 600°C dans la gamme [0,25 – 3,20]. Une loi puissance semble pouvoir décrire l'évolution de la surface métallique.

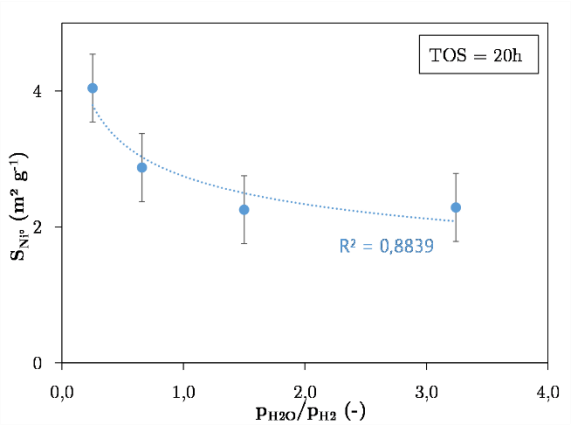


Figure III.9 – Effet du rapport des compositions H_2O/H_2 pour un vieillissement hydrothermal de 20 h à 600°C – Comparaison avec une tendance en loi puissance

III.2.3.2. Analyse des isothermes d'adsorption et désorption d'azote

Au cours du frittage, les évolutions de surfaces spécifiques ont été mesurées avec des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote sur les échantillons de catalyseur *post mortem*. La surface BET est calculée par le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (Brunauer *et al.*, 1938) et la taille moyenne de pores est calculée grâce à la théorie BJH (Barrett, Joyner et Halenda (1951)). L'appareil utilisé est un Micromeritics ASAP 2420.

La Figure III.10 (a) présente une comparaison des tendances de perte de surfaces métallique et spécifique pour les échantillons vieillis à 600°C, en conditions hydrothermales (H_2O/H_2 = 0,25). Une perte de surface spécifique de 40% est mise en évidence entre 0 et 20 h de vieillissement à 600°C, tandis que la surface est stable à 50% de la valeur initiale entre 100 et 300 h de vieillissement. Il semblerait que les tendances de perte de surfaces métallique et spécifique soient liées. Néanmoins, la perte de surface métallique au cours du temps ne suffit pas à expliquer la tendance de perte de surface spécifique. Ainsi, en plus d'observer un frittage des particules métalliques, on assiste à un frittage du support au cours du vieillissement hydrothermal qui peut être lié par exemple à la fermeture de certains pores.

La Figure III.10 (b) présente une comparaison entre les évolutions de taille

moyenne des particules métalliques et de taille moyenne de pores pour les échantillons vieillis à 600°C, en conditions hydrothermales (H_2O/H_2 = 0,25). Il apparait que la croissance de la taille des pores est similaire à celle des particules métalliques. Cela suppose que les pores du catalyseur ont tendance à s'agrandir dans les mêmes proportions que les particules métalliques. Néanmoins, ces résultats sont à relativiser puisque les tailles de particules métalliques sont estimées à partir des mesures de surfaces obtenues par chimisorption d'hydrogène en faisant l'hypothèse de particules sphériques.

Les incertitudes de mesure sont les suivantes : 0,5 nm pour les tailles moyennes de particules métalliques et tailles moyennes de pores ; 0,5 $m^2\ g^{-1}$ pour les mesures de surfaces métalliques et 1 $m^2\ g^{-1}$ pour les mesures de surface BET.

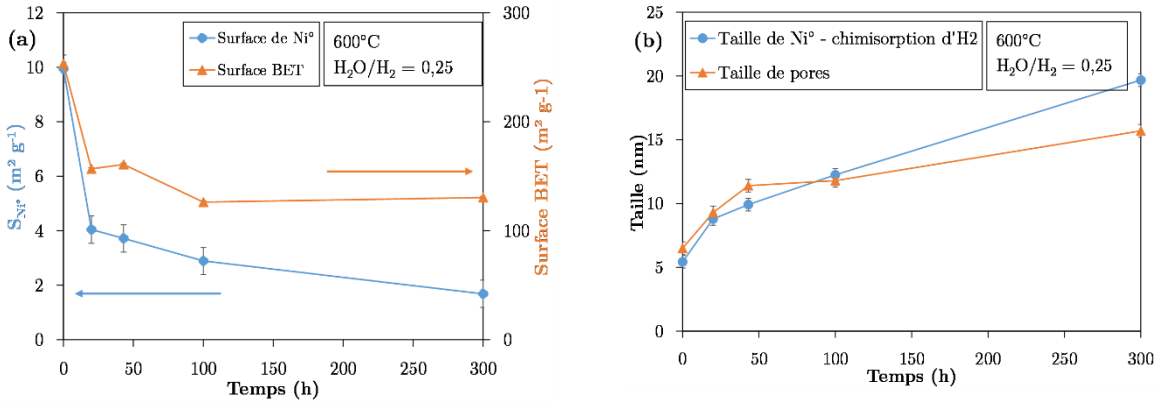


Figure III.10 – (a) Comparaison des évolutions de surfaces métalliques et surfaces BET ; (b) Comparaison des évolutions de tailles moyennes de particules métalliques et de tailles moyennes de pores au cours du vieillissement hydrothermal à 600°C – H_2O/H_2 = 0,25

III.2.3.3. Analyses par Diffraction des Rayons X (DRX)

Des analyses de diffraction des rayons X (DRX) ont été réalisées sur un appareil Bruker D8 Advance équipé d'une source au cuivre et muni d'un détecteur à photodiode Lynxeye.

Les phases cristallines constituant l'échantillon ont pu être mises en évidence en Figure III.11. Les phases présentes sont le nickel métallique cfc (Fiche 03-065-2865), par les trois raies de diffraction correspondant aux plans cristallographiques (111), (200) et

(220) ; l'alumine γ cfc (Fiche 00-010-0425) par les raies de diffraction correspondant aux plans cristallographiques (400) et (440) et le spinelle $NiAl_2O_4$ cfc (Fiche 00-010-0339), par la raie de diffraction du plan cristallographique (400) qui se superpose à celle de l'alumine.

La croissance des cristallites de nickel au cours du vieillissement à 600°C est visible en Figure III.11 (a) sur les trois raies de diffraction correspondant aux plans cristallographiques du nickel. Cependant, cette croissance reste assez faible.

L'augmentation du rapport des compositions H_2O/H_2, pour une durée de vieillissement de 20 h à 600°C, semble favoriser la croissance des cristallites (cf. Figure III.11 (b)). Là encore cependant, cette croissance est assez faible.

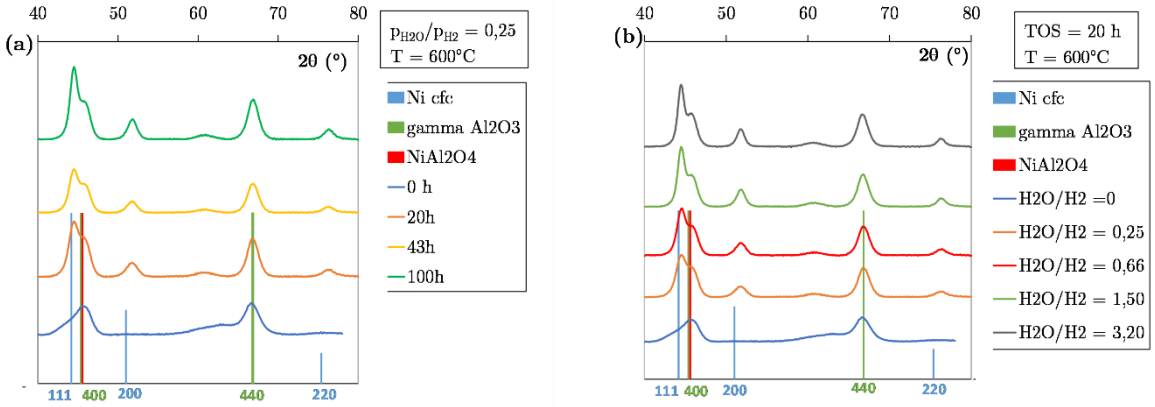


Figure III.11 – Evolution des diffractogrammes obtenus par analyse DRX des catalyseurs vieillis en conditions hydrothermales à 600°C – (a) avec la durée de vieillissement pour un rapport des compositions H_2O/H_2 égal à 0,25 ; (b) lors de l'augmentation du rapport H_2O/H_2 pour un vieillissement de 20 h

Un diamètre moyen de cristallites est calculé par la formule de Debye-Scherrer, à partir du plan cristallographique du nickel métallique (200) :

$$d_c = \frac{k\lambda}{\beta cos\theta} \qquad \text{III.3}$$

k est un facteur adimensionnel égal à 0,89 ; λ est la longueur d'onde du faisceau incident égale à 1,5406 Å ; β est la largeur à mi-hauteur de la raie de diffraction (exprimée en radian) et θ est l'angle de Bragg (la position angulaire du maximum de la raie de diffraction est repérée par la position 2θ).

Peu de variation de la taille des cristallites est observée en Figure III.12 par comparaison avec l'évolution des tailles moyennes de particules métalliques prédites par la chimisorption d'H_2. De plus, les valeurs de taille des cristallites de nickel calculées par la formule de Debye-Scherrer sont proches de la limite de validité de la formule (environ 5 nm). Il est probable qu'aucune évolution notable de la taille des cristallites ne se produise entre 0 et 100 h de vieillissement à 600°C.

Les résultats de DRX obtenus peuvent tout de même être utilisés pour supposer un mécanisme de frittage. Le mécanisme de vieillissement d'Ostwald supposerait une croissance des cristallites similaire à celle observée pour les tailles moyennes de particules métalliques puisque la croissance intervient au niveau atomique. Au contraire, un mécanisme de migration des petites particules et coalescence peut supposer que la taille des cristallites n'évolue pas, et que seule évolue la taille de l'agglomérat de cristallites, au détriment de la dispersion métallique. Il est alors possible de supposer que le mécanisme de frittage qui intervient dans les conditions testées ici (vieillissement hydrothermal de 100 h à 600°C avec $H_2O/H_2 = 0{,}25$) est un frittage par migration des particules et coalescence.

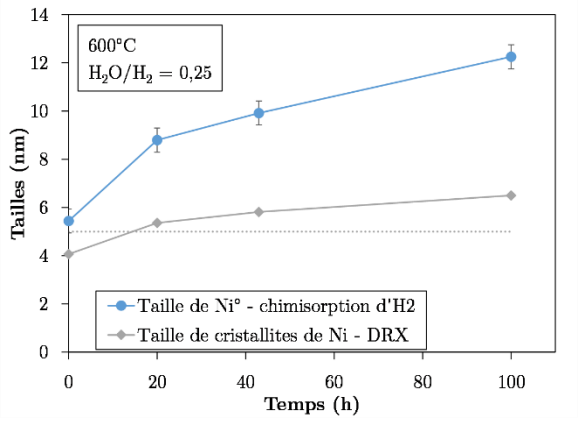


Figure III.12 – Comparaison de l'évolution des tailles moyennes de particules métalliques et des tailles de cristallites au cours du vieillissement hydrothermal à 600°C – $H_2O/H_2 = 0{,}25$

III.2.3.4. Analyses par Microscopie Electronique en Transmission

Des images de Microscopie Electronique en Transmission (MET) sont effectuées de manière à établir une distribution de tailles de particules métalliques pour quelques échantillons de catalyseur *post mortem* issus du vieillissement hydrothermal. Pour chaque image de microscopie, la taille d'une particule métallique est moyennée à partir

des mesures de sa taille dans deux directions orthogonales. Un échantillonnage d'une trentaine de particules est compté pour obtenir une distribution de tailles.

Les catalyseurs *post mortem* concernés sont issus du vieillissement hydrothermal à 600°C, avec un rapport des compositions H_2O/H_2 égal à 0,25 à différentes durées de vieillissement : 20 ; 43 ; 100 et 300 h (cf. Figure III.13). Le comptage est représenté en histogramme tandis qu'une distribution de taille log-normale est tracée pour comparaison. Une assez bonne adéquation avec la loi log-normale est mise en évidence pour 20 et 100 h de vieillissement (cf. Figure III.13 (a) et (c)). L'image de microscopie en transmission de l'échantillon de catalyseur vieilli 43 h manque légèrement de contraste (Figure III.13 (b)), tandis que l'image de celui vieilli 300 h (cf. Figure III.13 (d)) est moins nette que les trois autres images, ce qui a pu fausser les mesures de tailles.

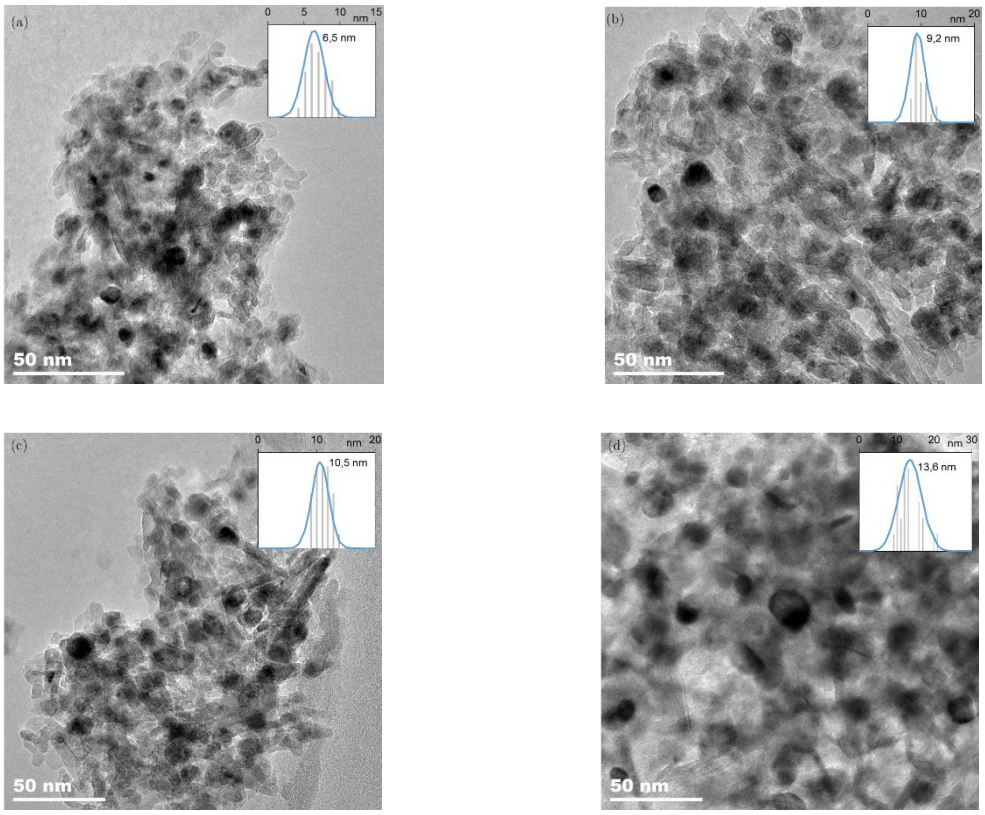


Figure III.13 – Images de Microscopie Electronique en Transmission et distributions de tailles de particules associées – comparaison d'une représentation en histogramme issue du comptage et loi log-normale associée aux mesures de tailles– échantillons de catalyseur vieillis à 600°C, $H_2O/H_2 = 0{,}25$: (a) 20 h ; (b) 43 h ; (c) 100 h et (d) 300 h

Les résultats obtenus sont confrontés aux tailles moyennes de particules métalliques déduites des analyses par chimisorption d'H_2 (Figure III.14). Les incertitudes de mesure sont de 0,5 nm. Une bonne correspondance est obtenue entre les tailles moyennes déduites des analyses par chimisorption d'H_2 et les tailles moyennes mesurées sur les images de microscopie en transmission entre 20 et 100 h de vieillissement hydrothermal. Cela permet de valider l'hypothèse de particules sphériques émises lors du calcul de la taille moyenne de particules à partir des mesures de surfaces métalliques. Il est cependant constaté que les tailles moyennes de particules mesurées par microscopie en transmission sont sous-estimées par rapport à celles calculées par chimisorption d'hydrogène. Il semble aussi que l'écart entre les deux mesures s'accentue avec la durée de vieillissement.

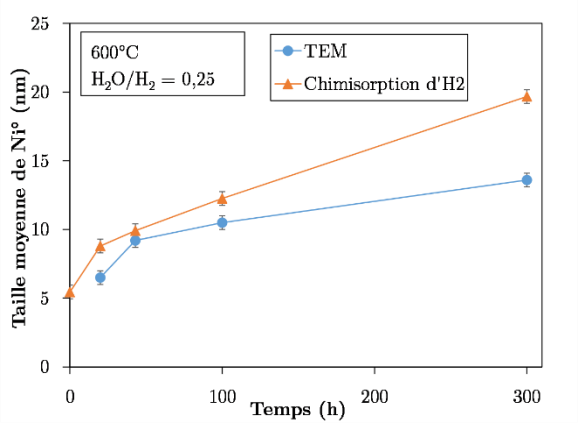


Figure III.14 – Comparaison des tailles moyennes de particules métalliques calculées à partir des analyses par chimisorption d'H_2 et estimées à partir des images TEM pour un vieillissement hydrothermal de 300 h à 600 °C – $H_2O/H_2 = 0{,}25$

III.2.3.5. Conclusion de l'étude

Les mesures de chimisorption d'H_2 permettent d'estimer une surface métallique sur un échantillon de catalyseur supporté. Une taille moyenne de particules peut être déduite de la mesure de la surface métallique en faisant une hypothèse sur la forme de la particule (une forme sphérique dans le cas présenté).

Les surfaces métalliques calculées à partir de la chimisorption d'hydrogène sur le nickel, sont confrontées aux surfaces métalliques calculées à partir de la TPD-H_2. La perte de surface métallique au cours du vieillissement hydrothermal s'accompagne d'une perte de surface spécifique liée au frittage du support.

Des analyses par DRX ont mis en évidence une certaine stabilité de la taille des cristallites au cours du frittage qui peut être signe d'un frittage par migration des particules et coalescence. Une perte de surface et de dispersion métallique est alors observée tout en conservant la même taille de cristallites de nickel au cours du temps.

Enfin des images de microscopie en transmission permettent de vérifier les tailles moyennes de particules métalliques calculées à partir des analyses par chimisorption d'hydrogène.

La confrontation des différentes techniques d'analyses permet de s'assurer des mesures de surfaces métalliques réalisées, puisque ces dernières vont être utilisées pour établir une loi de décroissance de surface métallique au cours du temps.

III.3. Détermination d'une loi de décroissance de surface métallique

Dans cette partie, l'expression d'une loi de décroissance de surface métallique au cours du temps est recherchée. D'après l'étude précédente, la perte de surface métallique au cours du temps dépend de la température et du rapport des compositions H_2O/H_2 à la pression atmosphérique.

Différents modèles de frittage des particules métalliques ont été proposés dans la littérature (cf. page 75). Le modèle empirique de loi puissance généralisée (GPLE – Equation I.56), proposé par Fuentes (1985), est largement utilisé dans le cas d'un ordre 2 (m = 2) pour représenter et prédire la désactivation des catalyseurs par frittage (Bartholomew, 1993; Sadeqzadeh *et al.*, 2012; Sehested *et al.*, 2001).

Dans ce travail, une adaptation de cette loi est proposée pour tenir compte de l'effet du rapport H_2O/H_2 de l'atmosphère de vieillissement :

$$-\frac{d\left(S(t)/S_0\right)}{dt} = k_{sint,0}\exp\left(-\frac{Ea_{sint}}{RT}\right)\left(\frac{p_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^p\left(\frac{S(t)}{S_0}-\frac{S_{eq}}{S_0}\right)^2 \qquad \text{III.4}$$

La constante de frittage, $k_{sint,0}$, est définie à partir de la constante de frittage déterminée à la température de référence $k_{sint,ref}$:

$$k_{sint,0} = k_{sint,ref} \exp\left(\frac{Ea_{sint}}{RT_{ref}}\right) \quad \text{III.5}$$

Dans la suite, il est proposé d'identifier, à la température de référence de 600°C, les paramètres de cette loi, c'est-à-dire la constante de frittage $k_{sint,ref}$, l'énergie d'activation, Ea_{sint}, l'exposant p et la surface à l'équilibre S_{eq}. Pour cela, l'équation III.4 est intégrée numériquement puis une minimisation des moindres carrés est effectuée entre les résultats expérimentaux de perte de surfaces métalliques mesurées par chimisorption d'hydrogène et la loi modélisée. Les points expérimentaux utilisés pour l'identification sont les mesures de perte de surfaces métalliques entre 0 et 300 h à 450, 525 et 600°C pour un rapport des compositions H_2O/H_2 égal à 0,25, présentés Figure III.8 (a), et les mesures de perte de surfaces métalliques en fonction du rapport des compositions à 450, 525 et 600°C pour 20 et 100 h de vieillissement présentés Figure III.9 et Figure III.8 (b) respectivement.

Néanmoins, pour identifier cette loi, il est nécessaire de connaître la surface initiale de métal, S_0, qui est indépendante de la température. Il a été mis en évidence précédemment qu'après réduction à 300°C (protocole de réduction habituel en réacteur), le catalyseur continuait de se réduire sous flux H_2-N_2, jusqu'à 13,7 $m^2\ g^{-1}$ en 20 h à 450°C et jusqu'à 10 $m^2\ g^{-1}$ en 20 h à 600°C. De plus, en 20 h sous flux H_2-H_2O à 450°C, avec un rapport des compositions H_2O/H_2 égal à 0,25, la surface métallique de nickel est de 9 $m^2\ g^{-1}$. Une surface initiale supérieure à 9 $m^2\ g^{-1}$ doit donc être utilisée pour la loi de perte de surface métallique, de manière à avoir un rapport $S/S_0 < 1$ après quelques heures de vieillissement.

L'influence de la valeur de la surface métallique initiale sur l'identification des paramètres de la loi a été vérifiée Figure III.15 grâce à une étude de sensibilité de la surface initiale dans la gamme [10,0 – 13,5] $m^2\ g^{-1}$ sur les paramètres $k_{sint,ref}$; Ea_d ; p et S_{eq}/S_0. L'effet de la surface métallique initiale est nulle sur l'identification de S_{eq}/S_0, et très faible sur les valeurs de p, d'énergie d'activation, et de constante cinétique de référence. Une surface métallique initiale égale à 10,0 $m^2\ g^{-1}$ est donc choisie pour l'identification de la loi de frittage.

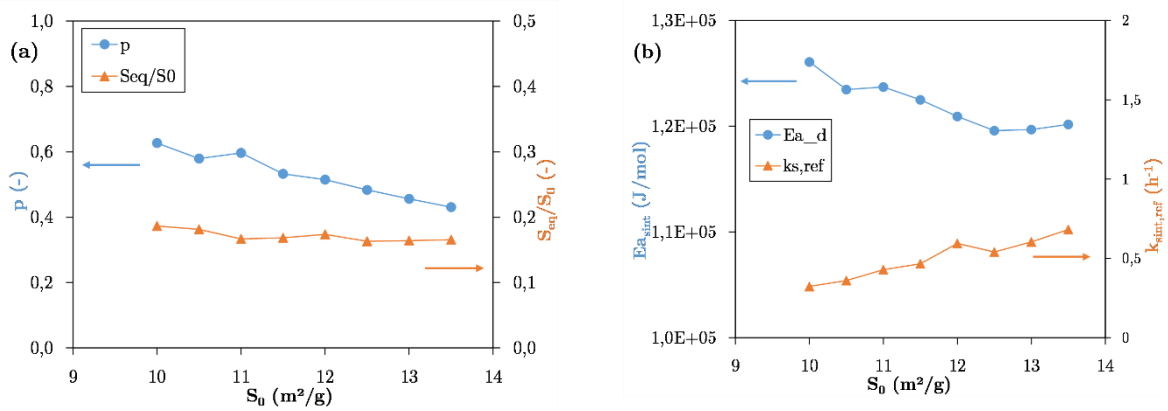


Figure III.15 – Etude de sensibilité de la surface métallique initiale sur la valeur des paramètres identifiés : (a) p et S_{eq}/S_0 ; (b) Ea_d et $k_{s,ref}$

La Figure III.16 expose une comparaison entre les pertes de surfaces métalliques expérimentales et celles modélisées par la loi au cours de 300 h de vieillissement hydrothermal avec un rapport des compositions H_2O/H_2 égal à 0,25 à 450, 525 et 600°C (a) ; ainsi que pour différents rapports de compositions H_2O/H_2 en 100 h de vieillissement hydrothermal à 450, 525 et 600°C (b) et en 20 h de vieillissement hydrothermal à 600°C (c). Une très bonne adéquation est obtenue aux trois températures. De plus, la constante cinétique est correctement modélisée par une loi d'Arrhenius (cf. Figure III.16 (d)). Les paramètres identifiés de la loi de perte de surface métallique sont présentés en Tableau III.3.

Tableau III.3 – Identification des paramètres de la loi de frittage pour une surface métallique initiale de 10 $m^2\ g^{-1}$

S_0 ($m^2\ g^{-1}$)	p	$k_{sint,ref}$ (h^{-1})	Ea_{sint} (kJ mol^{-1})	S_{eq}/S_0
10	0,63	0,32	126	0,19

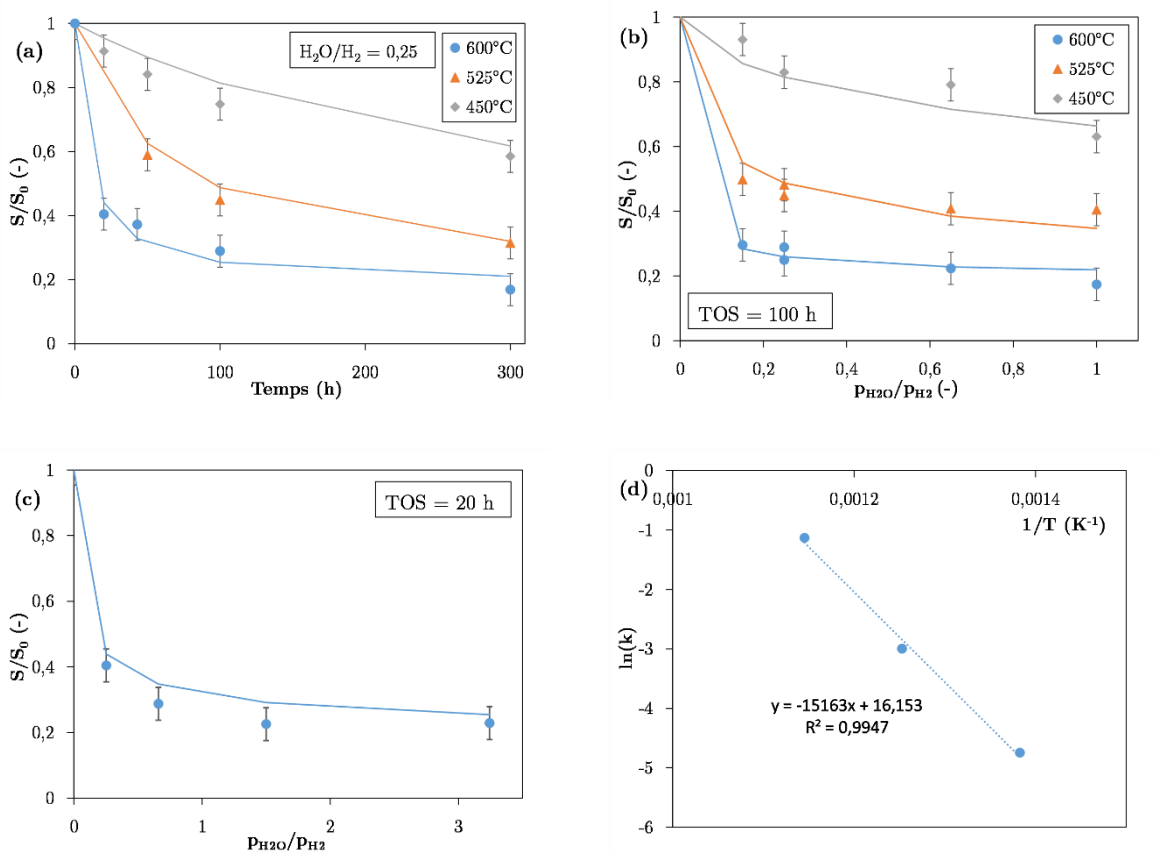


Figure III.16 – Comparaison entre les pertes de surfaces métalliques expérimentales (points) et modélisées (lignes continues) – incertitude sur la mesure de S/S_0 = +/- 0,05 m g^{-1} : (a) au cours de 300 h de vieillissement hydrothermal – H_2O/H_2 = 0,25 à 450, 525 et 600°C ; (b) en 100 h de vieillissement hydrothermal avec différents rapports H_2O/H_2 à 450, 525 et 600 ; (c) en 20 h de vieillissement hydrothermal à 600°C avec différents rapports H_2O/H_2 – (d) Modélisation de la constante cinétique de frittage par une loi d'Arrhenius

III.4. Tests catalytiques des échantillons de catalyseur post mortem

Une loi de frittage est établie et caractérise la perte de surface métallique au cours de 300 h de vieillissement hydrothermal entre 450 et 600°C pour une gamme de rapports H_2O/H_2 comprise entre 0 et 3,20, à la pression atmosphérique. Dans le but de relier la perte d'activité du catalyseur au cours du temps à sa perte de surface métallique, des essais de performances de catalyseur *post mortem* ont été réalisés.

III.4.1. Présentation des essais catalytiques

Les tests catalytiques mis en place pour caractériser l'activité d'échantillons de catalyseur *post mortem* sont identiques à ceux réalisés pour l'étude cinétique et sont réalisés sur le même banc d'essais (détaillé page 86). Le but est de pouvoir comparer les vitesses globales $r_{CO_2\,meth}$, $r_{CO\,meth}$ et r_{RWGS} de chaque échantillon *post mortem* avec les vitesses globales obtenues sur le catalyseur « frais » dans les mêmes conditions opératoires (température, pression, débit). Les tests catalytiques ont été réalisés sur les échantillons de catalyseur *post mortem*, broyés et tamisés entre 125 et 250 µm, issus du vieillissement thermique de 20 h à 600°C sous flux d'hydrogène et des vieillissements hydrothermaux à 600°C, avec un rapport H_2O/H_2 égal à 0,25 pour des durées de vieillissement de 20 , 43, 100 et 300 h.

Comme les échantillons de catalyseurs *post mortem* se sont partiellement ré-oxydés au contact de l'air à température et pression ambiante après les tests de vieillissement, une étape de réduction est donc réalisée avant les tests catalytiques. Elle consiste en une rampe de température de 5°C min^{-1} jusqu'à 400°C, en mélange H_2/N_2 à 16 NmL min^{-1} (sans palier de température).

Chaque échantillon de catalyseur *post mortem* est ensuite testé entre 2,20 10^6 h^{-1} et 1,46 10^5 h^{-1} à 350 et 400°C, à pression atmosphérique, en conditions de méthanation de CO_2 stœchiométriques (H_2/CO_2 : 4/1) et en présence d'un étalon interne, N_2, de composition molaire égale à 10% de celle du total des réactifs :

- Lot 1 : 2 mg de catalyseur *post mortem* dilué dans du SiC ($\Psi = 25$), Q_N = (82,5 – 55 – 27,5) NmL min^{-1}
- Lot 2 : 10 mg de catalyseur *post mortem* dilué dans du SiC ($\Psi = 5$), Q_N = (82,5 – 55 – 27,5) NmL min^{-1}

III.4.2. Modélisation d'un réacteur piston isotherme

La modélisation d'un réacteur piston isotherme a été réutilisée (cf. page 113) pour déterminer les paramètres d'activité $a_{CO_2\,meth}(t)$, $a_{CO\,meth}(t)$ et $a_{RWGS}(t)$, associés à chaque réaction. Ces paramètres d'activités sont définis comme le rapport entre la vitesse globale au temps t et la vitesse globale initiale du catalyseur frais dans les mêmes conditions de température, pression et compositions. En supposant que seules les constantes cinétiques évoluent au cours du temps, les paramètres d'activité se définissent comme le rapport des constantes cinétiques apparentes à la température T

entre le temps t et l'état initial.

$$a_{CO_2\,meth}(t) = \frac{r_{CO_2meth}\,(t,T,p_i)}{r_{CO_2meth}\,(t=0,T,p_i)} = \frac{k'_{CO_2meth}\,(t,T)}{k'_{CO_2meth}\,(t=0,T)} \qquad \text{III.6}$$

$$a_{CO\,meth}(t) = \frac{r_{CO\,meth}\,(t,T,p_i)}{r_{CO\,meth}\,(t=0,T,p_i)} = \frac{k'_{CO\,meth}\,(t,T)}{k'_{CO\,meth}\,(t=0,T)} \qquad \text{III.7}$$

$$a_{RWGS}(t) = \frac{r_{RWGS}\,(t,T,p_i)}{r_{RWGS}\,(t=0,T,p_i)} = \frac{k'_{RWGS}\,(t,T)}{k'_{RWGS}\,(t=0,T)} \qquad \text{III.8}$$

La méthodologie d'ajustement des constantes cinétiques apparentes est la même que celle explicitée en page 114, avec la contrainte de déterminer chacun des trois paramètres d'activité au temps t indépendamment de la température de l'essai catalytique (350 et 400°C).

La Figure III.17 reproduit les conversions de CO_2 et les sélectivités en CH_4 et CO expérimentales et modélisées pour chaque échantillon de catalyseur *post mortem* testé à 350 et 400°C. Les valeurs modélisées à l'aide du réacteur piston isotherme sont très proches des valeurs expérimentales obtenues, à l'exception de la Figure III.17 (b), (d) et (f) pour les masses équivalentes de catalyseurs élevées ($>$ 10 mg).

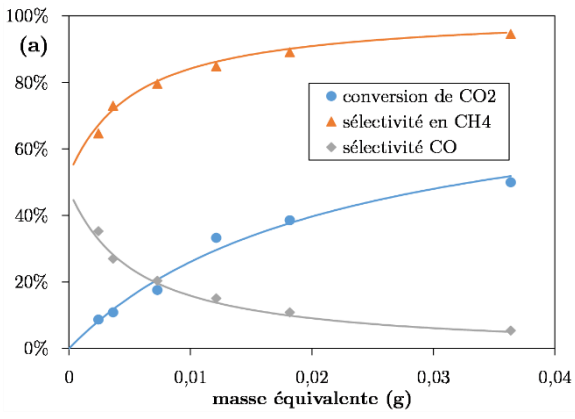
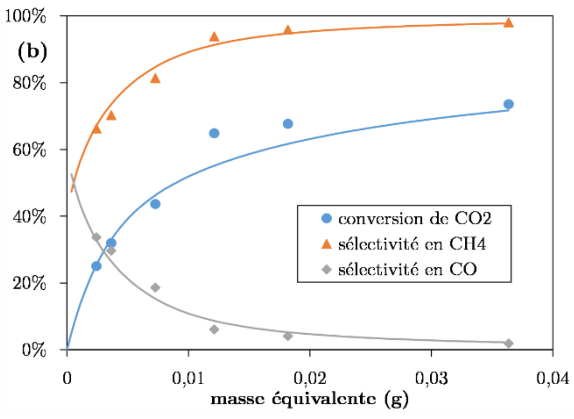
La Figure III.17 (b), (d) et (f) correspond aux résultats des tests catalytiques à 400°C des échantillons de catalyseurs *post mortem* vieillis 20 h sans eau et 20 et 43 h avec un rapport H_2O/H_2 égal à 0,25 respectivement. Concernant les masses équivalentes supérieures à 10 mg, les conversions de CO_2 modélisées sont systématiquement sous estimées par rapport aux valeurs expérimentales. Comme la réaction est exothermique, il est possible que l'hypothèse d'un écoulement piston isotherme ne soit pas valable pour les masses équivalentes importantes et que les écarts de température au sein du lit catalytique ne soient pas négligeables. Les points expérimentaux compris dans la gamme de masse équivalente [12-36] mg à 400°C n'ont donc pas été pris en compte lors de la détermination des paramètres d'activité pour les échantillons vieillis 20 h sans eau et 20 et 43 h avec un rapport H_2O/H_2 égal à 0,25.

Le Tableau III.4 rassemble les paramètres d'activités déterminés pour chaque réaction pour les échantillons de catalyseurs *post mortem* vieillis entre 0 et 300 h à 600°C. Il apparait que les paramètres d'activités sont supérieurs à 1 pour les trois réactions dans le cas de l'échantillon vieilli 20 h sous flux d'hydrogène. En effet, comme il a été vu précédemment (cf. 132) cet échantillon est activé sous hydrogène à la

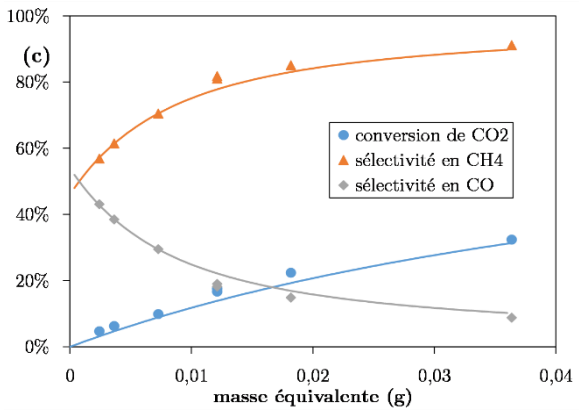
température de 600°C, ce qui permet probablement d'augmenter sa surface métalliques jusqu'à 10 m^2 g^{-1}, et lui confèrerait donc une activité catalytique bien supérieure à l'échantillon frais stabilisé. Il est mis en évidence que la réaction de méthanation de CO_2 est très rapidement affectée par la perte de surface métallique puisque le paramètre d'activité diminue de 60% entre l'état de référence pour lequel la surface métallique est égale à 10 m^2 g^{-1} et 20 h de vieillissement hydrothermal à 600°C. Au contraire, les réactions de méthanation de CO et RWGS ne sont pas si rapidement affectées.

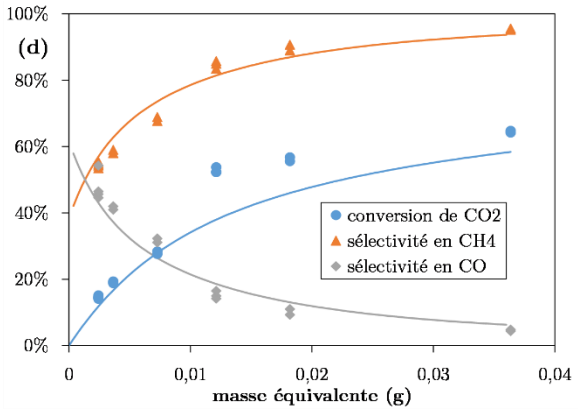
Tableau III.4 – Evolution des paramètres d'activité au cours du vieillissement hydrothermal à 600°C – $H_2O/H_2 = 0,25$

t (h)	$a_{CO_2\ meth}$	$a_{CO\ meth}$	a_{RWGS}	S_{Ni°
20 h (sans eau)	1,65	1,45	1,97	10,0
20 h	0,64	0,97	1,16	4,0
43 h	0,55	0,87	1,07	3,7
100 h	0,33	0,72	0,65	2,9
300 h	0,11	0,45	0,18	1,7

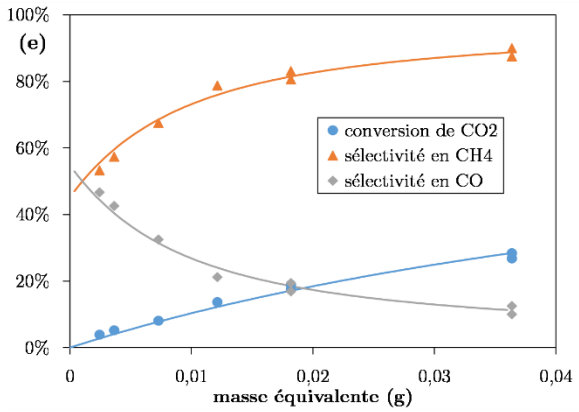
t (h)	350°C	400°C
20 h (sans eau)		

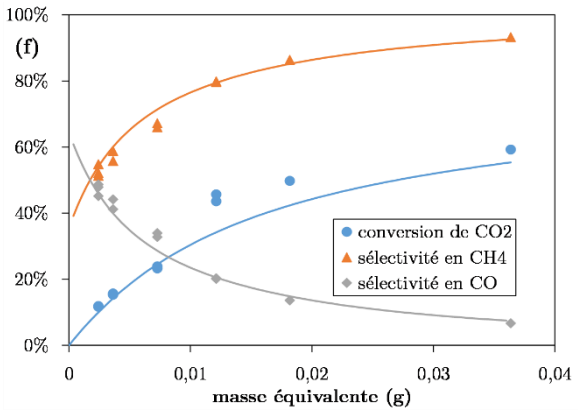
20 h


(c)
100%
80%
60%
40%
20%
0%
0
0,01
0,02
0,03
0,04
masse équivalente (g)
conversion de CO2
sélectivité en CH4
sélectivité en CO

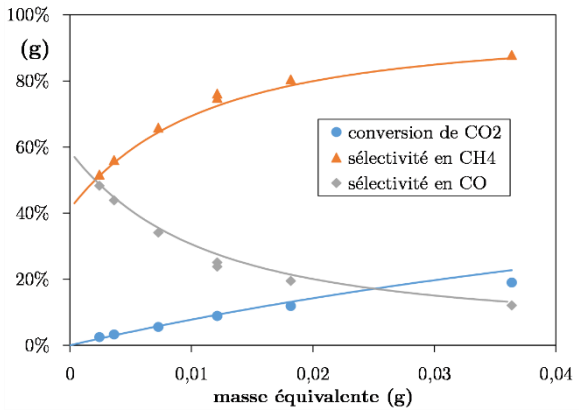

(d)
100%
80%
60%
40%
20%
0%
0
0,01
0,02
0,03
0,04
masse équivalente (g)
conversion de CO2
sélectivité en CH4
sélectivité en CO

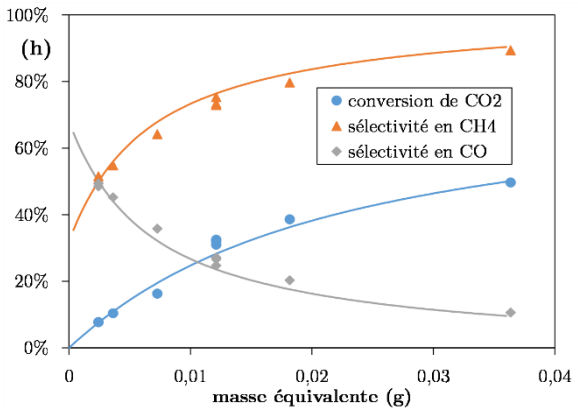
43 h


(e)
100%
80%
60%
40%
20%
0%
0
0,01
0,02
0,03
0,04
masse équivalente (g)
conversion de CO2
sélectivité en CH4
sélectivité en CO


(f)
100%
80%
60%
40%
20%
0%
0
0,01
0,02
0,03
0,04
masse équivalente (g)
conversion de CO2
sélectivité en CH4
sélectivité en CO

100 h


(g)
100%
80%
60%
40%
20%
0%
0
0,01
0,02
0,03
0,04
masse équivalente (g)
conversion de CO2
sélectivité en CH4
sélectivité en CO


(h)
100%
80%
60%
40%
20%
0%
0
0,01
0,02
0,03
0,04
masse équivalente (g)
conversion de CO2
sélectivité en CH4
sélectivité en CO

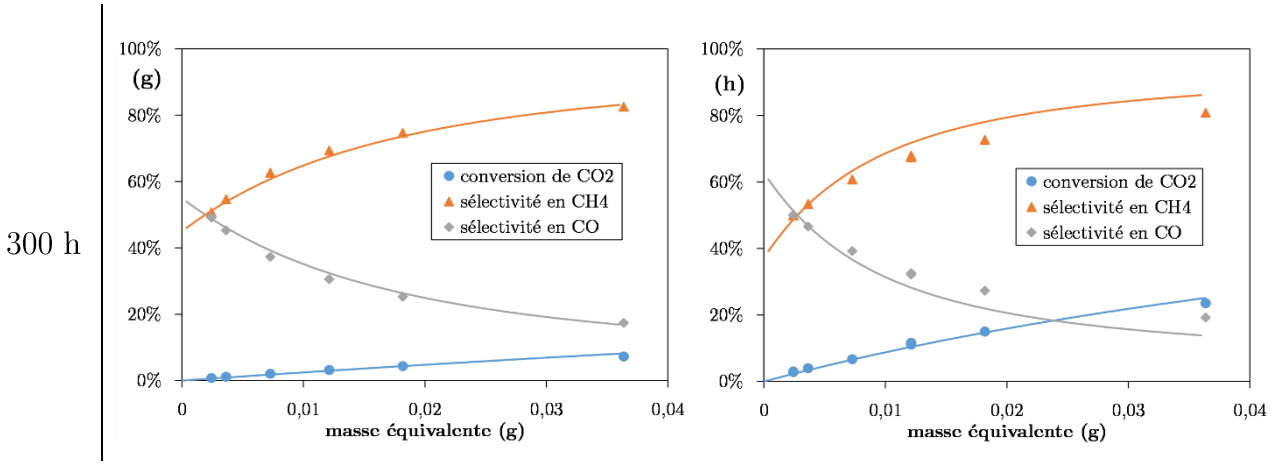


Figure III.17 - Comparaison des conversions de CO_2 et sélectivités en CH_4 et CO expérimentales (points) et modélisées (ligne continue) par un réacteur piston isotherme à 350 et 400°C – $H_2/CO_2/N_2$ = 73/18/9, $Q_{N,\,réel}$ = 27,5ml (STP) min^{-1} – $m_{réelle}$ = 10 mg – pour des échantillons de catalyseurs vieillis en conditions hydrothermales à 600°C H_2O/H_2 = 0 – 20 h et H_2O/H_2 = 0,25 – 20 ; 43 ; 100 et 300 h

Lorsque les paramètres d'activité ont été établis, les réacteurs pistons isothermes des échantillons vieillis à 600°C, pendant 20 h sous flux d'hydrogène et pendant 20 et 43 h avec un rapport H_2O/H_2 égal à 0,25 sont alors modélisés avec des températures plus élevées dans la gamme de masses équivalentes comprises entre 12 et 36 mg. Une température de 430°C est testée numériquement pour l'échantillon vieilli 20 h sous flux d'hydrogène et des températures de 420 et 410°C sont testées numériquement pour les échantillons vieillis 20 et 43 h respectivement avec un rapport H_2O/H_2 égal à 0,25. Les écarts entre les valeurs de conversion expérimentales et celles modélisées sont alors très faibles (cf. Figure III.18).

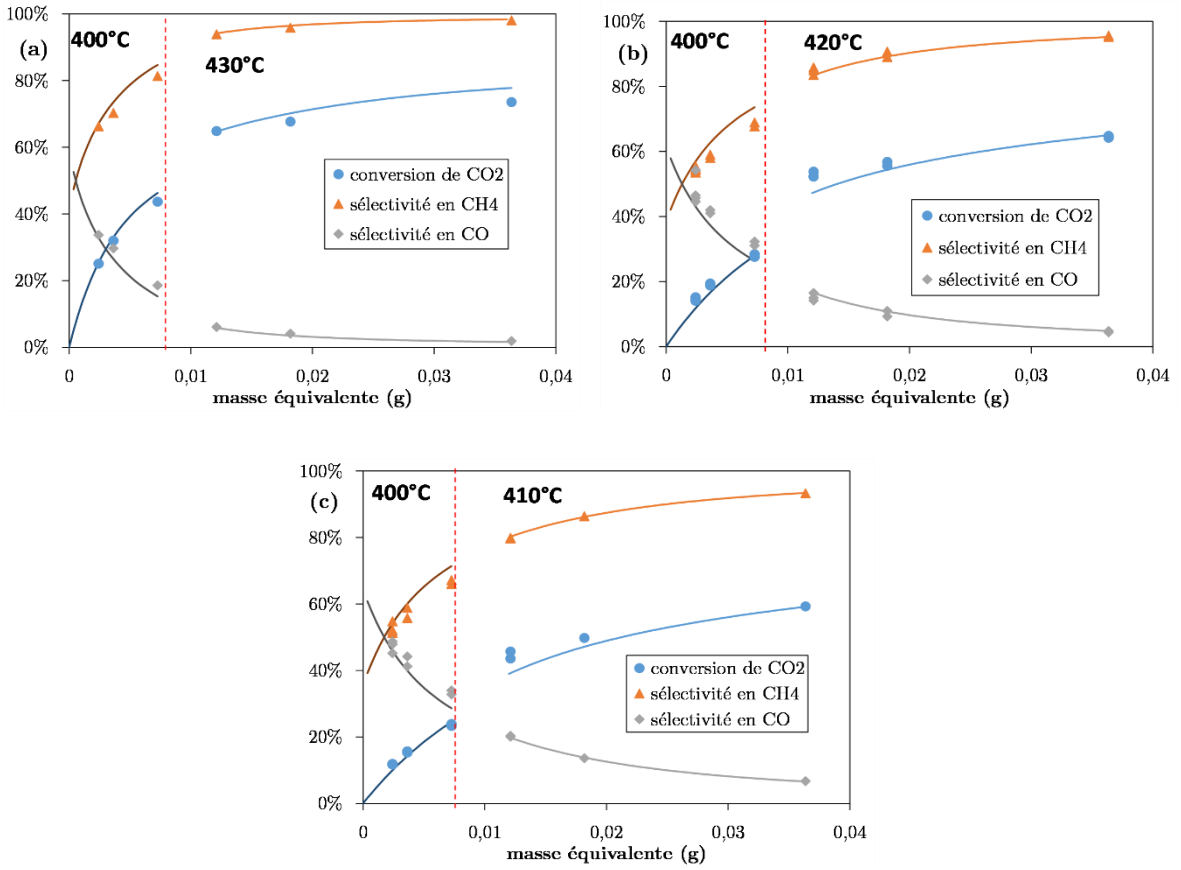


Figure III.18 – Comparaison des conversions de CO_2 et sélectivités en CH_4 et CO expérimentales (points) et modélisées (ligne continue) par un réacteur piston isotherme : (a) à 400 et 430°C ; (b) à 400 et 420°C et (c) à 400 et 410°C – $H_2/CO_2/N_2$ = 73/18/9, $Q_{N,\,réel}$ = 27,5ml (STP) min^{-1} – $m_{réelle}$ = 10 mg – pour des échantillons de catalyseurs vieillis en conditions hydrothermales à 600°C – (a) 20 h avec H_2O/H_2 = 0 ; (b) 20 h et (c) 43 h avec H_2O/H_2 = 0,25

III.4.3. Etablissement de lois d'activité pour chaque réaction étudiée

L'objectif est de relier l'évolution de l'activité catalytique déterminée précédemment sur les échantillons de catalyseurs *post mortem* issus du vieillissement thermique de 20 h sous hydrogène et des vieillissements hydrothermaux de 20 – 300 h à 600°C avec un rapport des compostions H_2O/H_2 égal à 0,25 à l'évolution des surfaces métalliques au cours du vieillissement. Pour cela, il est nécessaire que les échantillons

se situent dans le même état d'activation, que ce soit avant la mesure de surface métallique ou avant les tests catalytiques.

Or, les mesures de surfaces métalliques par chimisorption d'hydrogène et TPD-H_2 ont été réalisés sur des échantillons de catalyseur *post mortem* réactivés avec une rampe de température de 5°C min^{-1} jusqu'à 300°C et maintenu pendant 30 min à 300°C, tandis que les échantillons (vieillis dans les mêmes conditions) ont été réactivés *in situ* avant les tests catalytiques avec une rampe de 5°C min^{-1} jusqu'à 400°C sans palier de température.

La surface métallique d'un échantillon *post mortem* (vieilli 100 h à 600°C) est alors mesurée après une étape de réduction avec une rampe de température de 5°C min^{-1} jusqu'à 400°C sans palier de température et comparée à la mesure de surface obtenue avec une réduction du même échantillon à 300°C et un maintien de la température à 300°C pendante 30 min. Le Tableau III.5 résume les informations obtenues dans le cas des deux réductions. Les surfaces métalliques mesurées sont très proches. Il est alors admis dans la suite que les deux protocoles de réduction conduisent bien à générer la même surface métallique.

Tableau III.5 – Mesure de surface métallique d'un échantillon post mortem vieilli 100 h à 600°C avec un rapport des compostions H_2O/H_2 égal à 0,25 après deux étapes de réduction

	Réduction 300°C + 30 min palier	Réduction 400°C (sans palier)
Quantité H_2 consommée en réduction (mmol g^{-1})	0,415	0,408
Quantité H_2 consommée en pulses (mmol g^{-1})	0,0292	0,0286
S_{Ni° (m^2 g^{-1})	2,3	2,2

La Figure III.19 présente l'évolution des paramètres d'activité déterminés pour les trois réactions en fonction de l'évolution des surfaces métalliques rapportées à la surface initiale de nickel métallique égale à 10 m^2 g^{-1}. Des relations linéaires sont obtenues entre les paramètres d'activité et le rapport S/S_0. Une rupture de pente est visible pour une surface métallique égale à 4 m^2 g^{-1}. Néanmoins, la zone de surface métallique d'intérêt se situe dans la gamme [5-10] m^2 g^{-1}, puisque c'est dans cette gamme qu'évoluent les surfaces métalliques au sein du réacteur de méthanation. Il est donc possible d'établir des lois d'activité, s'exprimant comme des relations linéaires pour les trois réactions, fonctions des surfaces métalliques et valables dans la gamme de surface métallique [5-10] m^2 g^{-1}.

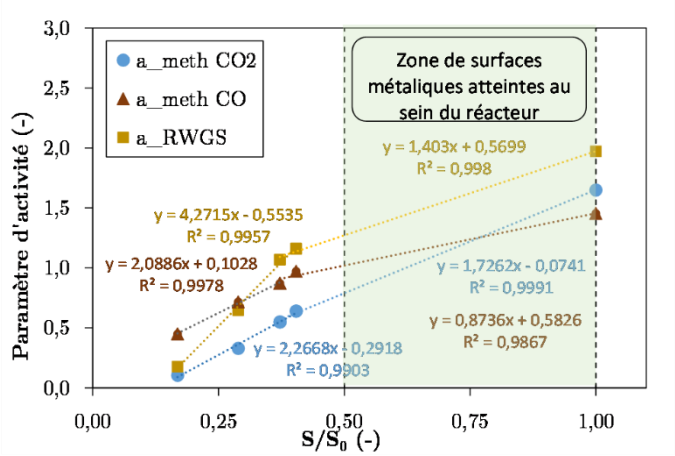


Figure III.19 – Evolution des paramètres d'activité de chaque réaction avec le rapport des surfaces S/S_0

Dans la zone de surface métallique d'intérêt, les lois d'activité sont les suivantes :

$$a_{CO_2 meth}(t) = 1{,}72\ S(t)/S_0 - 0{,}0741 \qquad \text{III.9}$$

$$a_{CO\ meth}(t) = 0{,}874\ S(t)/S_0 + 0{,}583 \qquad \text{III.10}$$

$$a_{RWGS}(t) = 1{,}40\ S(t)/S_0 + 0{,}570 \qquad \text{III.11}$$

En raison des ruptures de pente apparaissant dans le cas de la méthanation de CO et RWGS, seulement trois points expérimentaux sont utilisés pour la détermination des lois d'activité de ces réactions. Il aurait été intéressant de réaliser des tests d'activité sur des échantillons de catalyseurs *post mortem* vieillis à 450°C, puisque les surfaces métalliques associées évoluent entre 9 et 6 $m^2\ g^{-1}$ entre 20 et 300 h de vieillissement avec un rapport de composition $H_2O/H_2 = 0{,}25$.

III.5. Conclusion du troisième chapitre

Le frittage des particules métalliques est caractérisé expérimentalement dans ce chapitre sur des essais découplés de tout autre type de désactivation du catalyseur. Des tests à effets séparés permettent de noter d'une part l'influence de la température et d'autre part l'influence de l'atmosphère réactive (*via* le rapport des compositions H_2O/H_2 à pression atmosphérique) sur la dégradation hydrothermale des particules métalliques.

Des mesures de surfaces métalliques permettent de suivre l'évolution du frittage de Ni°. Ces mesures sont effectuées par chimisorption d'hydrogène, et vérifiées par TPD-H_2. Les tailles moyennes de particules déduites des mesures de surfaces métalliques (en supposant des particules de forme sphérique) sont du même ordre de grandeur que les tailles moyennes estimées par microscopie électronique en transmission. L'évolution des surfaces métalliques au cours du temps est similaire à celle de la surface spécifique mesurée par des isothermes d'adsorption/désorption de diazote.

Les mesures de DRX ne permettent pas de mettre en évidence une croissance des cristallites de nickel au cours du temps. En effet, les tailles des cristallites de nickel, calculées par la formule de Debye-Scherrer, restent relativement proches de la limite de validité de la formule (environ 5 nm). Il est alors possible de supposer que le mécanisme de frittage n'est pas celui d'un vieillissement d'Ostwald. Ce dernier suppose la croissance des cristallites par migration d'atomes d'une petite cristallite vers une plus grosse. Un mécanisme de frittage par migration des petites particules et coalescence de celles-ci parait plus probable. La formation d'agglomérats de cristallites engendre alors une perte de surface métallique sans que la taille des cristallites n'augmente.

Une loi d'évolution de la surface de Ni° est identifiée au cours du temps. Cette loi dépend de la température et des compositions de l'atmosphère locales. Grâce à des mesures d'activité catalytique sur des échantillons de catalyseur *post mortem*, des paramètres d'activité sont exprimés au cours du temps, pour chaque réaction étudiée. Ils sont obtenus par comparaison entre les vitesses globales de méthanation de CO_2, de méthanation de CO et de RWGS de chaque échantillon *post mortem* et celles obtenues dans les mêmes conditions opératoires (température, pression, débit) avec le catalyseur « frais » stabilisé. Une relation linéaire est alors proposée entre chaque paramètre d'activité précédemment déterminé au temps t et la surface métallique mesurée à t, valable dans la gamme de surface métallique [5 – 10] $m^2\ g^{-1}$.

Une étude expérimentale de la désactivation en réacteur milli-structuré à lit fixe est proposée dans le chapitre suivant. L'objectif est de quantifier la perte d'activité catalytique en fonction des conditions opératoires testées. De plus, des prélèvements d'échantillons catalytiques, le long de l'axe du réacteur, pour différentes durées de vieillissement, permettent de caractériser le vieillissement dans deux dimensions (axiale et temporelle).

IV.1 Description des bancs d'essais et des réacteurs milli-structurés 156
IV.1.1 Le banc d'essais BANJO 156
IV.1.2 Le banc d'essais SYDGAHR 158
IV.1.3 Les réacteurs milli-structurés 159
IV.1.3.1. Réacteur monocanal - Version A 160
IV.1.3.2 Réacteur monocanal - Version B 161
IV.2 Essais de vieillissement 162
IV.2.1 Effets des conditions opératoires sur la perte d'activité du catalyseur 162
IV.2.1.1 Influence de la température opératoire sur la désactivation 163
IV.2.1.2 Influence de la pression opératoire sur la désactivation 166
IV.2.2 Evolution du profil de température le long du réacteur au cours du temps 166
IV.2.3 Comparaison des deux versions de réacteurs 169
IV.3 Prélèvements d'échantillons de catalyseur et analyses *post mortem* 171
IV.3.1 Prélèvements des échantillons de matériau catalytique 172
IV.3.2 Analyses des échantillons *post mortem* 173
IV.3.2.1 Analyses des surfaces métalliques et spécifiques 173
IV.3.2.2 Analyses thermogravimétriques 175
IV.3.3 Tests catalytiques des échantillons de catalyseur *post mortem* 180
IV.3.3.1 Présentation des tests catalytiques 180
IV.3.3.2 Perte d'activité catalytique et perte de surface métallique 181
IV.3.3.1 Vérification de la validité des lois d'activité 183
IV.3.3.1.1. Echantillon prélevé en zone n°5 183
IV.3.3.1.2. Echantillons prélevés en zone n°1 185
IV.3.3.1.3. Echantillons prélevés en zone n°2 187
IV.3.3.1.4. Echantillon prélevé en zone n°3 188
IV.4 Conclusion du quatrième chapitre 190

Chapitre IV
Etude expérimentale de la désactivation du catalyseur à l'échelle d'un réacteur milli-structuré à lit fixe

Ce chapitre présente les résultats de l'étude expérimentale de la désactivation du catalyseur commercial à l'échelle d'un réacteur milli-structuré à lit fixe. Dans un premier temps, le but de l'étude du vieillissement du catalyseur en conditions réactives est de connaître la perte d'activité du catalyseur, sur plusieurs centaines d'heures, en termes de taux de conversion de CO_2 pour différentes conditions opératoires. En effet, au cours du vieillissement, la sélectivité en méthane n'évolue pas et reste proche de 100%.

L'évolution temporelle du profil de température le long du lit catalytique est mesurée sur un vieillissement de 1000 h, à l'aide d'un réacteur milli-structuré finement instrumenté en thermocouples le long de l'axe du réacteur.

Dans un second temps, ces essais permettent de vérifier, par des prélèvements de catalyseur *post mortem* et analyses de ces échantillons, que la cause principale de désactivation du catalyseur en réacteur est le frittage thermique des particules métalliques. Pour cela, les prélèvements de catalyseurs sont réalisés le long de l'axe du réacteur ; pour différentes durées de vieillissement, à conditions opératoires fixées. Les échantillons *post mortem* sont caractérisés par chimisorption d'hydrogène, TPD-H_2 et adsorption d'azote. Quelques analyses thermogravimétriques ont été réalisées pour caractériser la présence de dépôts carbonés. Enfin, des tests catalytiques, en réacteur piston isotherme, sur les échantillons de catalyseur *post mortem*, permettent de vérifier la validité des lois d'activité introduites dans le Chapitre III.

IV.1. Description des bancs d'essais et des réacteurs milli-structurés

La désactivation du catalyseur commercial à l'échelle d'un réacteur milli-structuré a été étudiée sur deux bancs d'essais avec des finalités différentes : le banc d'essais BANJO et le banc d'essais SYDGAHR.

Le banc d'essais BANJO est utilisé pour observer l'effet des conditions opératoires (température, pression) sur plusieurs centaines d'heures de vieillissement du catalyseur commercial. Ce banc d'essais permet de suivre le vieillissement de trois réacteurs milli-structurés en parallèle, de manière à échelonner le vieillissement ainsi que les prélèvements d'échantillons de catalyseur *post mortem* nécessaires à la validation de la voie de désactivation principale en réacteur.

Le banc d'essais SYDGAHR est utilisé lors d'un vieillissement de 1000 h avec un réacteur milli-structuré finement instrumenté en thermocouples, de manière à suivre l'évolution temporelle du profil de température le long du lit catalytique.

IV.1.1. Le banc d'essais BANJO

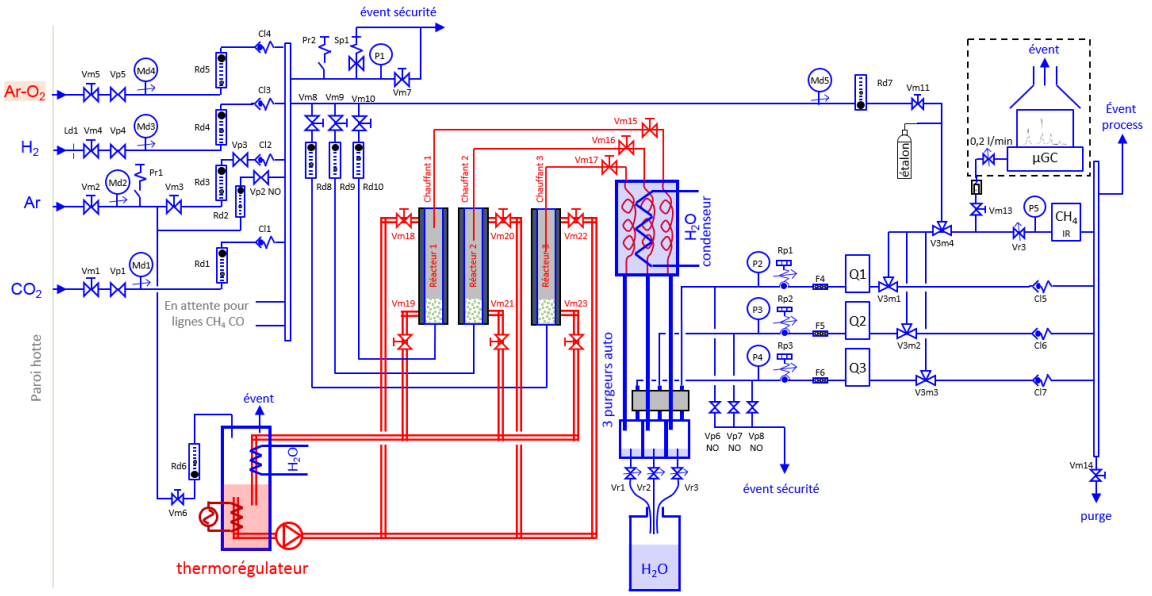


Figure IV.1 – Schéma du procédé BANJO

L'alimentation du banc en hydrogène et dioxyde de carbone est réalisée à l'aide de débitmètres massiques (MFC), tandis qu'un débitmètre à bille est utilisé pour

l'alimentation de l'argon. La faible précision de ce dernier est tolérée puisque l'argon n'est employé que lors de l'étape de l'activation du catalyseur *in situ*. Trois débitmètres à bille permettent ensuite d'équilibrer les débits dans les trois réacteurs-échangeurs milli-structurés en parallèle (cf. Figure IV.1 et Figure IV.2). Un thermorégulateur LAUDA est utilisé pour réguler la température du fluide caloporteur (huile : DW-Therm HT).

A la sortie de chaque réacteur, les lignes de gaz sont chauffées à l'aide de cordons chauffants et calorifugées pour éviter la condensation de l'eau. Le gaz est ensuite refroidi dans un condenseur et un purgeur automatique permet d'évacuer l'eau produite par la réaction. Pour chaque ligne de gaz, la pression opératoire est régulée à l'aide d'un déverseur placé en aval de l'étape de condensation. Les pertes de charges sont mesurées entre le mélangeur et la sortie du condenseur.

Le débit de gaz sec issu de chaque ligne de gaz est évalué à l'aide d'un débitmètre massique (MFC). La composition molaire du gaz est ensuite mesurée à l'aide d'un micro-chromatographe en phase gazeuse (µGC R3000) : l'hydrogène, le monoxyde de carbone et le méthane sont séparés sur une colonne de type tamis moléculaire (module MS5A) pour laquelle le gaz vecteur est l'argon, le dioxyde de carbone est séparé par une colonne polaire PPU où le gaz vecteur est l'hélium. L'utilisation d'un détecteur infra-rouge (Dräger – Polytron 5700) permet de suivre en ligne la composition volumique de méthane dans le mélange.

Une centrale d'acquisition Agilent (34970A) est utilisée avec des cartes d'acquisition pour l'enregistrement des données de pression, température, débit, et taux de CH_4.



Figure IV.2 –Photo du banc d'essais BANJO

IV.1.2. Le banc d'essais SYDGAHR

Sur le banc d'essais SYDGAHR, le vieillissement d'un seul réacteur peut être étudié. Le fonctionnement du banc est plus automatisé, mais il est globalement similaire à celui du banc d'essais BANJO.

L'alimentation du banc en hydrogène, dioxyde de carbone et argon est réalisée à l'aide de débitmètres massiques (MFC). Après mélange des gaz, un échangeur de chaleur permet de préchauffer les gaz à la température de l'essai de vieillissement avant qu'ils ne pénètrent dans le réacteur. Un thermorégulateur HUBER est utilisé pour réguler la température du fluide caloporteur (huile : DW-Therm HT).

Ce banc d'essais permet de mesurer la pression différentielle aux bornes du réacteur. A la sortie du réacteur, le mélange de gaz est refroidi à l'aide d'un échangeur à plaques. La pression en sortie du condenseur est régulée par une vanne. L'analyse des gaz sec est réalisée par un micro-chromatographe en phase gaz ainsi qu'un détecteur infra-rouge (Figure IV.3).

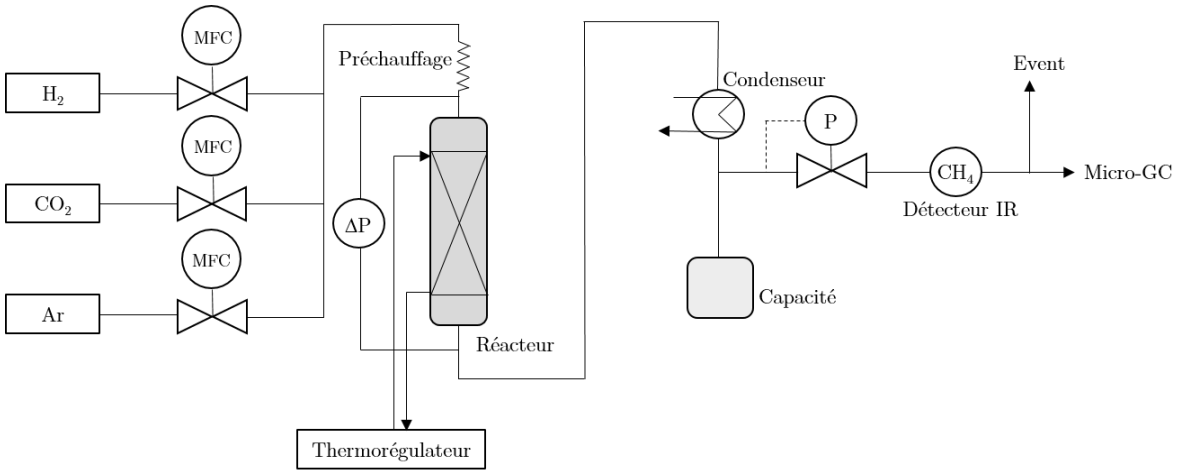


Figure IV.3 – Schéma du procédé SYDGAHR

IV.1.3. Les réacteurs milli-structurés

La conception des réacteurs milli-structurés multicanaux utilisés au CEA Grenoble est décrite par Ducamp (2015). Ces réacteurs sont fabriqués par compaction isostatique à chaud (CIC). Ce procédé permet de souder par diffusion à très hautes température et pression (environ 1000°C et 1000 bar) les plaques usinées constituant le réacteur. De manière à s'affranchir des problématiques de la répartition du débit au sein des canaux réactifs ainsi que de la non-uniformité de remplissage des canaux, l'étude de la désactivation expérimentale du catalyseur a été menée sur un réacteur composé d'un unique canal réactif.

Deux versions de réacteurs milli-structurés sont utilisées sur les bancs d'essais. La version A du réacteur monocanal est utilisée pour les tests de vieillissement sur le banc d'essais BANJO tandis que la version B est utilisée sur le banc SYDGAHR. Les réacteurs de type A et B sont tous deux constitués d'un unique canal réactif de longueur L, rempli de particules de catalyseur, sous forme de poudre tamisée entre 300 et 400 µm. La section du canal réactif est rectangulaire et de dimensions millimétriques identiques à celle des canaux réactifs des réacteurs multicanaux milli-structurés utilisés au CEA Grenoble (cf. Figure I.14). Dans les deux cas, le débit nominal du réacteur milli-structuré est de 1,0 NL min^{-1} en conditions stœchiométriques ($H_2/CO_2 = 4$).

Le fluide caloporteur (huile) circule à co-courant, dans deux canaux localisés

parallèlement de part et d'autre de la plus grande longueur de la section rectangulaire du canal réactif. Similairement aux réacteurs multicanaux, l'élévation de température du fluide caloporteur (huile) au sein des réacteurs monocanaux est faible ($\Delta T < 0{,}5°C$). Les deux canaux de refroidissement du réacteur monocanal permettent donc de simuler l'environnement thermique vu par un canal réactif au sein d'un réacteur multicanaux.

Au vu des dispositions précédentes, le comportement d'un réacteur monocanal est considéré similaire à celui d'un réacteur multicanaux. Il est alors supposé dans la suite que le vieillissement du catalyseur peut être étudié au sein d'un réacteur monocanal.

Dans la suite, la température opératoire est définie comme la température du fluide caloporteur.

IV.1.3.1. Réacteur monocanal – Version A

Dans la version A du réacteur monocanal milli-structuré, présentée Figure IV.4, le mélange de gaz réactif est préchauffé à une température proche de la température opératoire dans un canal de préchauffage situé à proximité des canaux de fluide caloporteur. Le mélange de gaz s'engage ensuite dans le canal réactif du réacteur-échangeur milli-structuré de longueur L égale à 258 mm. La circulation du fluide caloporteur, de part et d'autre du canal réactif, contribue alors au refroidissement du réacteur, puisque la réaction dégage de la chaleur.

La mesure des températures dans le canal réactif est réalisée par des thermocouples. Un premier thermocouple est placé en aval du canal de préchauffage et en amont du canal réactif, et permet de mesurer la température d'entrée du mélange de gaz (cf. Figure IV.4 TC 1 - Ø = 1,0 mm). Cinq thermocouples sont ensuite placés le long du canal réactif (cf. Figure IV.4 TC 2 à 5 - Ø = 0,5 mm ; TC 6 - Ø = 1,0 mm). La résolution axiale du profil de température, mesurée au centre du canal réactif de ces réacteurs, est donc assez faible.

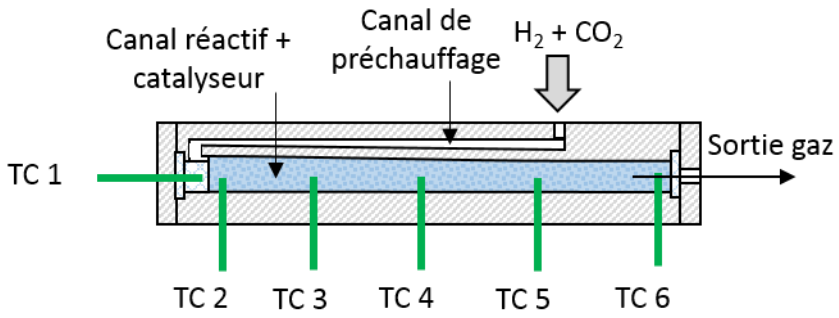


Figure IV.4 – Schéma simplifié du réacteur-échangeur monocanal version A – TC = thermocouple

IV.1.3.2. Réacteur monocanal – Version B

La conception de la version B du réacteur monocanal milli-structuré est décrite par Try (2018). C'est un réacteur monocanal milli-structuré à lit fixe qui ne possède pas de canal de préchauffage. Un échangeur de chaleur est alors placé en amont du réacteur et permet de préchauffer les gaz à une température proche de la température opératoire. Comme présentée en Figure IV.5, ce réacteur présente la particularité d'être très finement instrumenté en thermocouples (Ø = 0,5 mm) mesurant la température au centre du canal réactif. Au total, 32 thermocouples sont positionnés le long du lit catalytique de 160 mm, et espacés de 5 mm. Deux thermocouples (Ø = 1,0 mm) mesurent les températures d'entrée et de sortie du fluide caloporteur. Une centrale d'acquisition Agilent (34970A) est utilisée avec des cartes d'acquisition pour enregistrer les données de température.

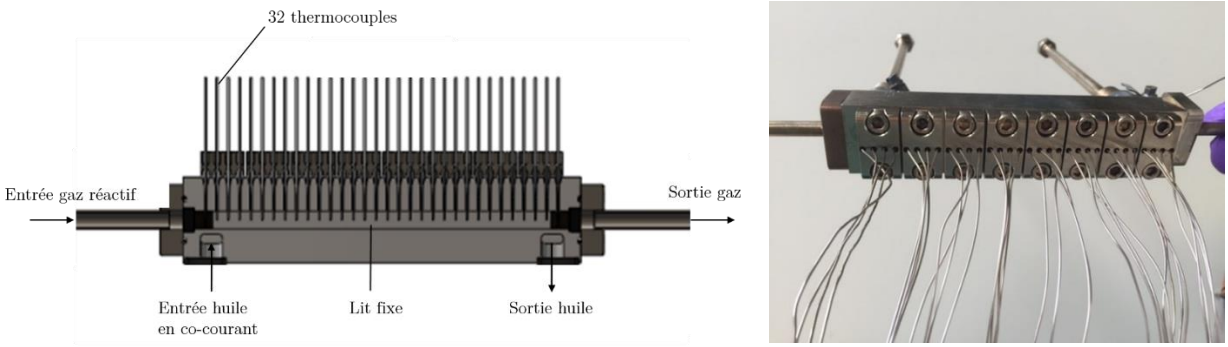


Figure IV.5 – (a) Schéma simplifié de la version B du réacteur monocanal milli-structuré et (b) Photo de la version B du réacteur-échangeur monocanal

IV.2. Essais de vieillissement

Les essais de vieillissement débutent après une étape d'activation du catalyseur *in situ* à la température maximale atteinte sur les bancs d'essais, c'est-à-dire avec une rampe de température égale à 5°C min^{-1} jusqu'à 300°C suivie d'un palier de 5 h à 300°C, en mélange 50% H_2/Ar. Cette étape d'activation est réalisée à la pression de 3,5 bar, contrairement à l'activation pour l'étude du vieillissement hydrothermal qui était, elle, réalisée à la pression atmosphérique.

IV.2.1. Effets des conditions opératoires sur la perte d'activité du catalyseur

L'effet des conditions opératoires sur la perte d'activité du catalyseur est étudié sur la banc d'essais BANJO avec la version A du réacteur. Les essais de vieillissement sont présentés dans le Tableau IV.1 pour chaque vieillissement i des trois réacteurs en parallèles :

Tableau IV.1 – Présentation des essais de vieillissement du catalyseur sur le banc d'essais BANJO

	Réacteur 1	Réacteur 2	Réacteur 3
Vieillissement 1	20 h - 300°C - 3,5 bar	50 h - 300°C - 3,5 bar	200 h - 300°C - 3,5 bar
Vieillissement 2	250 h - 300°C - 3,5 bar	1000 h - 300°C - 3,5 bar	1000 h - 300°C – 5,0 bar
Vieillissement 3	200 h - 260°C - 3,5 bar	300 h - 260°C - 3,5 bar	-
Vieillissement 4	1 h - 300°C - 3,5 bar	-	-

Le suivi du taux de conversion de CO_2 au cours du temps permet de quantifier la perte d'activité catalytique. En effet, la composition molaire en CO reste inférieure à 1% pendant les 1000 h de réaction. La sélectivité en méthane est alors très proche de 100%.

Le taux de conversion de CO_2 est calculé d'après les compositions molaires de CH_4 en sortie du réacteur (gaz sec et mélange H_2/CO_2 en entrée de réacteur) avec une sélectivité en méthane très proche de 1. R est le ratio H_2/CO_2, égal à 4 dans les conditions testées :

$$X_{CO_2} = \frac{(1+R)x_{CH_4}^s}{1+4x_{CH_4}^s} \quad \text{IV.1}$$

La répétabilité de la perte d'activité du catalyseur à la température opératoire de 300°C et à la pression de 3,5 bar, a été vérifiée pendant une période de 200 h de vieillissement avec la version A du réacteur sur le banc d'essais BANJO.

IV.2.1.1. Influence de la température opératoire sur la désactivation

Comme la réaction de méthanation est exothermique, la température au sein du réacteur n'est pas isotherme et il est possible qu'un maximum de température soit atteint localement au sein du réacteur : c'est la zone du « point chaud ».

Lors de la variation progressive d'une condition opératoire (température, pression ou débit réactif par exemple), une zone d'emballement thermique peut apparaitre. Elle est caractérisée par une très forte sensibilité de l'amplitude de température (différence entre la température opératoire et la température du point chaud) à de faibles variations des conditions opératoires. La Figure IV.6 illustre schématiquement une zone d'emballement thermique, située entre 260°C et 270°C, apparaissant lors de la variation progressive de la température opératoire.

Cette zone est située entre deux états du réacteur bien distincts. Avant la zone d'emballement thermique, le réacteur se trouve dans un état éteint, caractérisé par une faible élévation de la température au sein du réacteur. Après la zone d'emballement thermique, au contraire, le réacteur se trouve dans un état emballé pour lequel l'élévation de température au sein du réacteur est forte. La désactivation du catalyseur peut conduire à transformer un état emballé du réacteur en un état éteint, entraînant la baisse des températures et par conséquent une diminution de la conversion des réactifs, par diminution des vitesses de réaction.

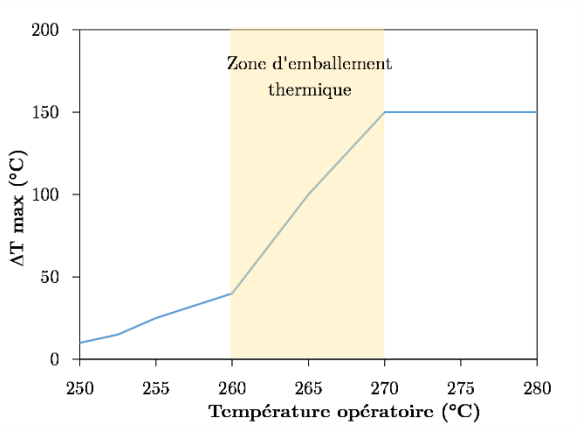


Figure IV.6 – Représentation schématique d'une zone d'emballement apparaissant lors de la variation progressive de la température opératoire

Dans le cas de la réaction de méthanation de CO_2, pour une température opératoire de 260°C, une pression de 3,5 bar et pour un débit nominal de 1,0 NL min^{-1} ($H_2/CO_2 = 4$), le réacteur se trouve dans un état emballé ($\Delta T = 300$°C). La Figure IV.7 (a) représente en parallèle la température mesurée par les thermocouples, situés le long du réacteur, ainsi que l'évolution du taux de conversion de CO_2 au cours du temps. Le point chaud, initialement situé au niveau du thermocouple 2, se déplace au niveau du thermocouple 3 au bout de 60 h sous flux réactionnel. Son amplitude a alors considérablement diminué. Cependant, il est possible que le maximum de température n'ait pas été enregistré, puisque le temps entre deux acquisitions successives est de 60 secondes. Au bout de 70 h, le réacteur passe de l'état emballé à l'état éteint. Le point chaud se déplace alors très rapidement en aval du réacteur et est enregistré par les thermocouples 5 et 6. Parallèlement, le taux de conversion de CO_2 diminue de 88% à 47%. En effet, lorsque le réacteur est dans un état éteint, les températures atteintes sont faibles (de l'ordre de 260°C) et les cinétiques de réaction sont lentes ce qui limite la conversion de CO_2 à 47%.

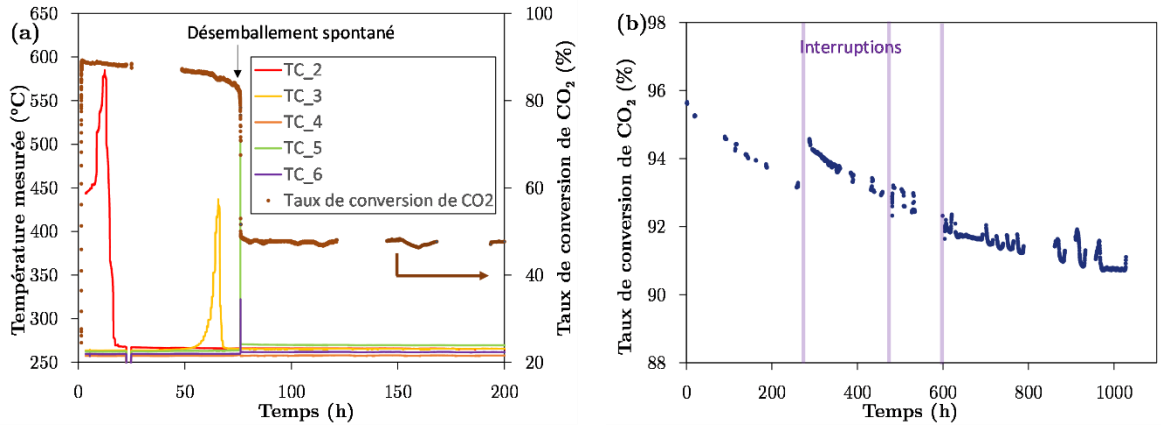


Figure IV.7 – Etude du vieillissement du catalyseur à la pression de 3,5 bar et pour un débit nominal de 1,0 NL min^{-1} ($H_2/CO_2 = 4$) : (a) évolution du taux de conversion de CO_2 et de la température au cours de 200 h de vieillissement pour une température opératoire de 260°C ; (b) évolution du taux de conversion de CO_2 au cours de 1000 h de vieillissement pour une température opératoire de 300°C

Au contraire, dans le cas d'une température opératoire de 300°C, d'une pression de 3,5 bar et pour un débit nominal de 1,0 NL min^{-1} ($H_2/CO_2 = 4$), la perte d'activité du catalyseur au cours d'un vieillissement de 1000 h n'est pas drastique, puisque le taux de conversion de CO_2 décroit lentement de 96% à 91% en 1000 heures de réaction (Figure IV.7 (b)).

Au cours de ce vieillissement de 1000 h, trois problèmes techniques ont engendré l'arrêt des installations. La température au sein du réacteur a alors diminué jusqu'à atteindre la température ambiante, sous un flux de gaz inerte. Lors de la reprise du vieillissement, une non-continuité de l'évolution du taux de conversion apparaît, liée à une performance du catalyseur supérieure, après l'interruption, à celle qu'il avait avant l'interruption. Ceci peut être dû à une régénération partielle des sites actifs lors de la rampe de température de 5°C min^{-1} jusqu'à la température opératoire, en mélange H_2/Ar, mise en œuvre avant la réaction.

La tendance globale de désactivation est cependant visible en Figure IV.7 (b). Il apparait que la vitesse de dégradation des performances diminue au cours du temps. Notons que, contrairement à l'essai de vieillissement à la température opératoire de 260°C, le point chaud du réacteur ne se déplace pas jusqu'à la sortie du réacteur, puisque le taux de conversion de CO_2 reste très élevé.

IV.2.1.2. Influence de la pression opératoire sur la désactivation

L'effet de la pression opératoire sur le vieillissement du catalyseur commercial Ni/Al_2O_3 a été étudié sur une période de 1000 h à la température opératoire de 300°C. Les deux pressions opératoires étudiées sont 3,5 et 5,0 bar. Il apparait, sur la Figure IV.8, que la dégradation des performances du catalyseur est plus importante à la pression de 5,0 bar qu'à 3,5 bar. En effet, initialement, l'activité catalytique est plus importante à 5,0 bar qu'à 3,5 bar puisque les taux de conversion de CO_2 sont respectivement égaux à 97% et 96%. Tandis qu'après 1000 h sous flux, les taux de conversion de CO_2 sont égaux à 90% et 91% respectivement. De plus, là où une stabilisation de l'activité catalytique se dessine entre 800 et 1000 h à 3,5 bar, il ne semble pas que l'activité catalytique se stabilise à 5,0 bar.

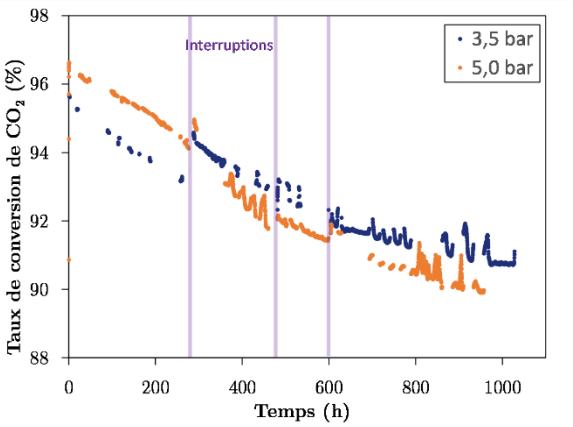


Figure IV.8 – Effet de la pression opératoire sur la dégradation des performances catalytiques pour un vieillissement de 1000 h à la température opératoire de 300°C – P = 3,5 et 5,0 bar – Q_N = 1,0 NL min^{-1} (H_2/CO_2 = 4)

IV.2.2. Evolution du profil de température le long du réacteur au cours du temps

Dans le but d'observer l'évolution du profil de température le long du lit catalytique, un vieillissement de 1000 h est étudié avec la version B du réacteur milli-structuré. Sa très fine instrumentation en thermocouples le long du réacteur permet de mesurer la température au centre du lit catalytique.

Les conditions opératoires de ce vieillissement sont identiques à un vieillissement déjà étudié sur le banc d'essai BANJO. La température opératoire imposée est égale à

300°C, la pression est de 3,5 bar et le débit est de 1,0 NL min^{-1} en conditions stœchiométriques (H_2/CO_2 = 4). Les résultats de cet essai de vieillissement sont présentés Figure IV.9 (a). Dans ces conditions, le taux de conversion de CO_2 décroit de 93% à 85% en 1000 h sous flux de réactifs. Signalons que là encore, des problèmes techniques sont intervenus au cours du vieillissement. Cependant, la tendance globale de désactivation, présentée en Figure IV.9 (b), semble dégager trois zones de dégradation des performances. Jusqu'à 200 h, la perte d'activité est très rapide (zone A). Elle diminue ensuite entre 200 et 600 h (zone B). Enfin, la perte d'activité est quasi nulle entre 600 h et 1000 h (zone C).

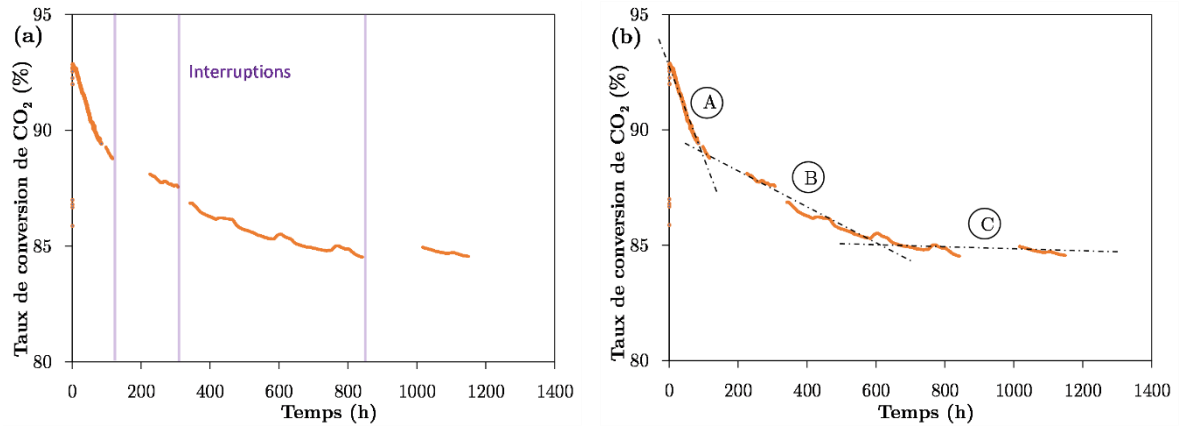


Figure IV.9 – (a) Tendance globale de l'évolution du taux de conversion de CO_2 au cours de 1000 h de vieillissement pour une température opératoire de 300°C, une pression de 3,5 bar et un débit égal à 1,0 NL min^{-1} en conditions stœchiométriques ; (b) Mise en évidence de trois zones de dégradation des performances

La Figure IV.10 retrace l'évolution temporelle du profil de température mesurée au centre du lit catalytique, le long du réacteur. Initialement, le pic de température se situe en amont du premier thermocouple, et le maximum de température n'est pas enregistré mais de très hautes températures sont atteintes localement (530°C) qui favorisent les cinétiques de réaction. Les conversions de CO_2 sont donc élevées et les rapports H_2O/H_2 importants. Cela contribue, par conséquent, à un frittage notable du catalyseur. La désactivation du catalyseur dans la première zone du point chaud entraîne alors une forte baisse de la température. Or comme les cinétiques sont fortement dépendantes de la température (loi d'Arrhénius) une baisse rapide des conversions est observée localement. Le pic de température se déplace alors en aval du réacteur. Après 25 h sous flux réactionnel, il s'est déplacé entre les thermocouples 3 et 7, la zone du point chaud recouvre alors 2 des 16 cm de lit catalytique. La zone du point

chaud se déplace ensuite rapidement entre 25 et 200 h sous flux de réactifs, ce qui correspond à la baisse importante de l'activité catalytique pendant les 200 premières heures de réaction (cf. zone A de la Figure IV.9 (b)).

La zone du point chaud est localisée entre les thermocouples 7 et 15 après 100 h sous flux de réactifs, ce qui recouvre 4 cm de lit catalytique, pour un maximum de température mesurée à 500°C. Après 200 h de vieillissement, elle est localisée entre les thermocouples 7 et 18, et s'étend donc sur 6 cm, pour un maximum de température mesurée à 400°C.

Entre 200 et 500 h sous flux réactionnel, la zone du point chaud ne se déplace plus vers l'aval du réacteur, mais continue de s'élargir. Elle s'étend sur 9 cm après 500 h sous flux, la zone du point chaud est alors localisée entre les thermocouples 1 et 19, avec un maximum de température mesurée à 370°C. Entre 200 et 500 h, les plus faibles températures atteintes au sein du réacteur limitent le frittage ce qui entraîne une diminution de la vitesse de dégradation des performances (cf. zone B de la Figure IV.9 (b)). Enfin, entre 500 h et 1000 h, le profil de température n'évolue que très peu et l'activité catalytique est stable (cf. zone C de la Figure IV.9 (b)).

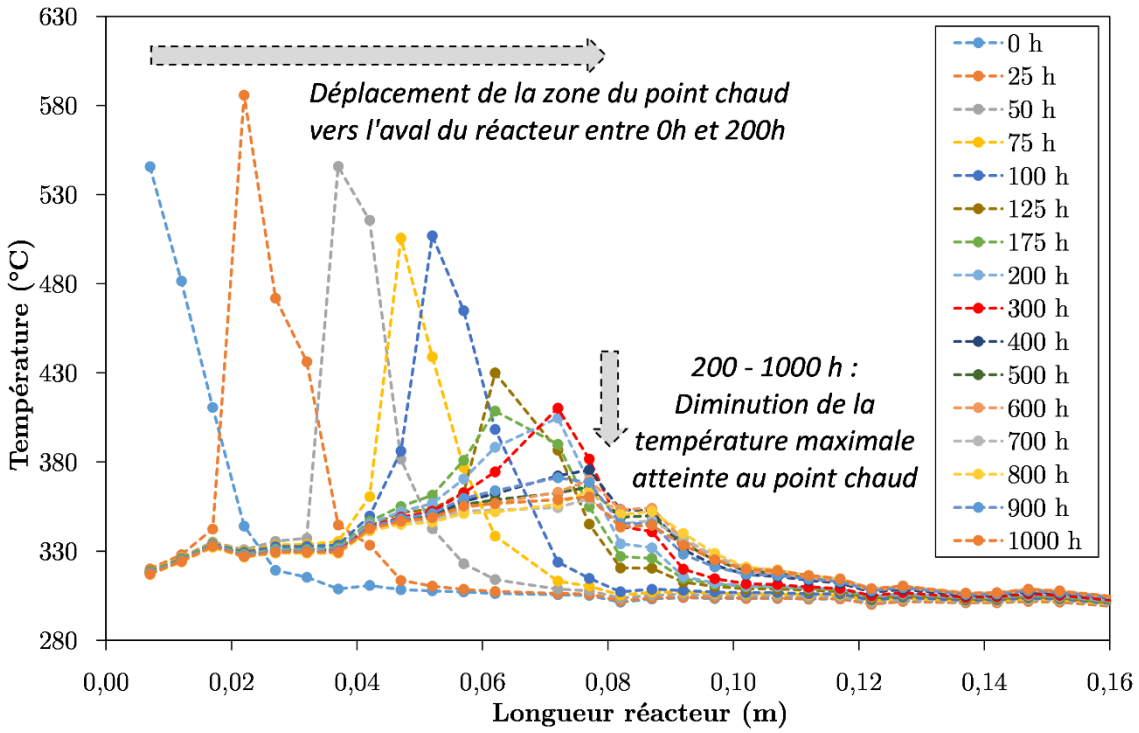


Figure IV.10 – Evolution temporelle du profil de température mesurée au centre du lit catalytique au cours d'un vieillissement de 1000 h à la température opératoire de 300°C, à la pression de 3,5 bar et pour un débit égal à 1,0 NL min^{-1} ($H_2/CO_2 = 4$)

En conclusion, la perte d'activité totale n'est pas drastique (< 10%). Même si les maxima de température atteints au sein du réacteur diminuent fortement avec le temps, le volume de lit catalytique principalement exploité pour convertir les réactifs augmente entre 200 et 500 h, jusqu'à atteindre un lit catalytique utile à plus de 60% entre 500 et 1000 h de vieillissement (contre 15 à 25% dans les 100 premières heures). Dans le même temps, les températures atteintes sont limitées (< 400°C) ce qui défavorise le frittage des particules métalliques. L'activité catalytique est alors stable entre 600 et 1000 h de vieillissement.

IV.2.3. Comparaison des deux versions de réacteur

Une comparaison des résultats est réalisée puisque des conditions opératoires identiques ont été testées avec les deux versions de réacteur, la version A sur le banc d'essai BANJO et la version B sur le banc d'essai SYDGAHR. La température opératoire imposée est égale à 300°C, la pression est de 3,5 bar et le débit est de 1,0 NL min^{-1} en conditions stœchiométriques ($H_2/CO_2 = 4$).

Les principales différences des deux essais de vieillissement sont l'étape de préchauffage du mélange de gaz, le système de refroidissement et la longueur du lit catalytique.

La température du mélange de gaz entrant dans la version B du réacteur n'est pas mesurée, contrairement à la version A. Il est supposé que cette température est égale à la température opératoire de l'essai puisque le mélange de gaz est préchauffé dans un échangeur à la même température que celle du fluide caloporteur. Il aurait été judicieux de remplacer une partie du catalyseur par un solide inerte (de l'alumine par exemple) de manière à immerger totalement le premier thermocouple, et permettant ainsi de mesurer la température d'entrée du mélange de gaz.

La longueur de la version A du réacteur est plus grande que celle de la version B pour maximiser le nombre de zones de prélèvements de catalyseur *post mortem* ainsi que la masse de catalyseur dans chaque zone. Rappelons ici qu'aucun prélèvement n'est réalisé sur la version B du réacteur, puisque l'objectif de l'étude est de suivre le déplacement du profil axial de température pendant le vieillissement. La longueur de la version A du réacteur étant plus grande, les taux de conversion de CO_2 atteints sont supérieurs à ceux obtenus avec la version B, comme le montre la Figure IV.11.

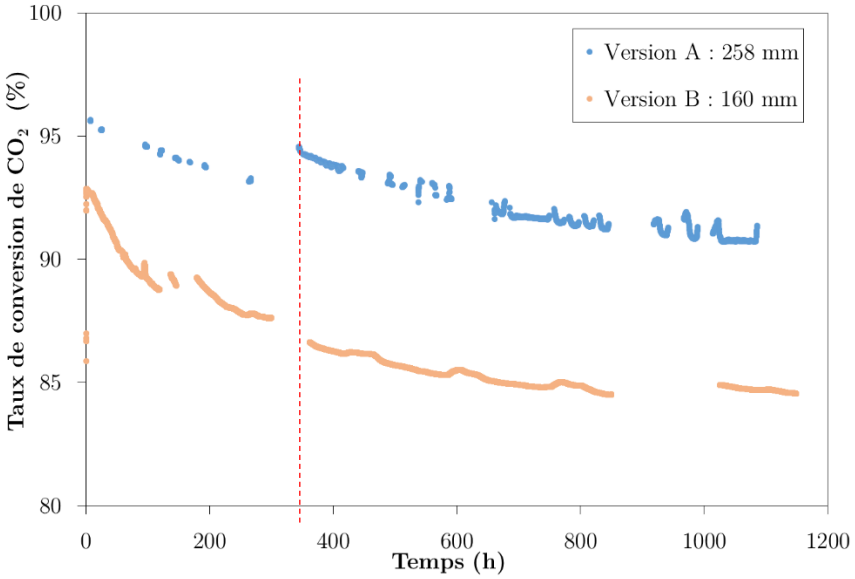


Figure IV.11 – Comparaison des taux de conversion de CO_2 obtenus avec les versions A et B des réacteurs pendant 1000 h de vieillissement à la température opératoire de 300°C et à la pression opératoire de 3,5 bar – $Q_{N,H2}$ = 0,8 NL min^{-1} $Q_{N,CO2}$ = 0,2 NL min^{-1}

Néanmoins, même si les deux versions de réacteur monocanal ont la même géométrie (longueur exceptée) et que les conditions opératoires testées sont identiques, les pertes de conversion de CO_2 n'ont pas les mêmes tendances pendant les 350 premières heures de vieillissement sur le banc d'essais BANJO avec la version A du réacteur et sur le banc d'essais SYDGAHR avec la version B du réacteur. Entre 350 et 1000 h les tendances de pertes de conversion sont cependant comparables (cf. Figure IV.11).

La Figure IV.12 (a) présente les évolutions temporelles des températures mesurées avec les deux premiers thermocouples de la version A du réacteur. La Figure IV.12 (b) présente alors les évolutions temporelles des deux thermocouples positionnés à des côtes similaires sur la version B du réacteur. Il apparait que les évolutions de températures sont semblables. Cependant, les échelles de temps ne sont pas les mêmes puisqu'avec la version A du réacteur, le pic de température dépasse les 8 mm de lit catalytique après 70 h de réaction alors qu'il dépasse les 7 mm de lit catalytique après 20 h de vieillissement avec la version B du réacteur. Le pic de température atteint 68 mm de lit catalytique au bout de 200 h de vieillissement avec la version A du réacteur, contre 62 mm en 50 h avec la version B. Le déplacement du pic de température est alors bien plus rapide avec la version B du réacteur. Et cela explique probablement la perte de conversion de CO_2 plus importante avec la version B du réacteur pendant les 350 premières heures de réaction.

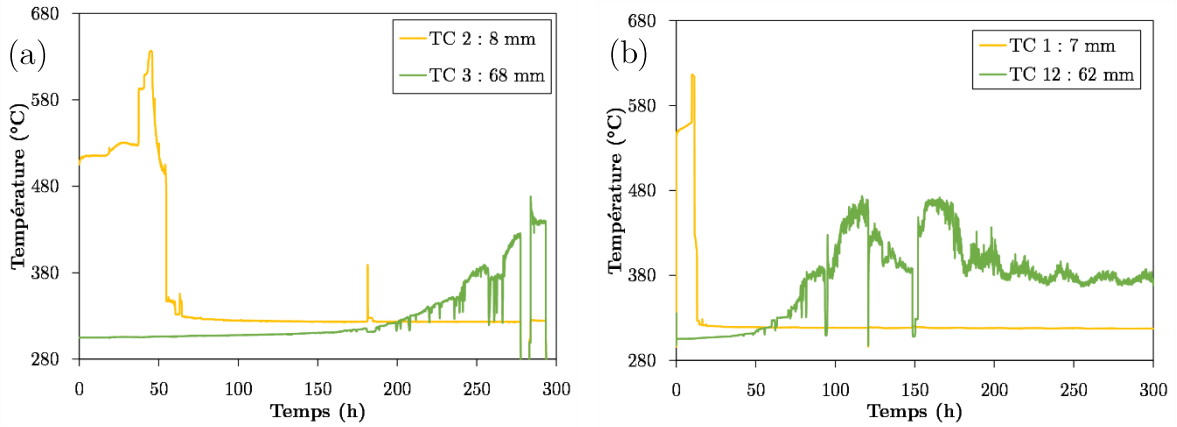


Figure IV.12 – Evolution temporelle des températures mesurées avec deux thermocouples positionnés à des côtes similaires : (a) avec la version A du réacteur ; (b) avec la version B du réacteur pour une température opératoire de 300°C et à la pression opératoire de 3,5 bar – $Q_{N,H2} = 0{,}8$ NL min^{-1} $Q_{N,CO2} = 0{,}2$ NL min^{-1}

IV.3. Prélèvements d'échantillons de catalyseur et analyses *post mortem*

Des échantillons de matériau catalytique sont prélevés dans différentes zones du réacteur A, après l'arrêt de chaque période de vieillissement. Les prélèvements sont donc dépendants d'une variable temporelle : la durée de vieillissement ; et d'une variable spatiale : la zone de prélèvement.

Dans le but de valider l'hypothèse selon laquelle le frittage est la voie principale de désactivation du catalyseur en réacteur, ces prélèvements sont caractérisés en termes de surface métallique et surface spécifique. La présence de dépôts carbonés est vérifiée par analyse thermogravimétrique de quelques échantillons *post mortem*. Enfin l'activité catalytique de ces prélèvements est mesurée à 350 et 400°C dans les conditions de l'étude cinétique de manière à vérifier la validité des lois d'activité établies page 152.

IV.3.1. Prélèvements des échantillons de matériau catalytique

La zone de prélèvement de catalyseur *post mortem* doit être assez grande pour que l'échantillon prélevé ait une masse suffisante pour être caractérisé par différentes techniques d'analyse. Cependant, l'échantillon prélevé doit être représentatif d'un état de vieillissement moyen sur la zone, qui aura d'autant plus de sens ponctuellement que la zone de prélèvement sera petite. Le prélèvement de catalyseur sur des zones trop larges engendrerait un mélange des grains n'ayant pas eu le même historique. Il faut néanmoins considérer que les prélèvements des échantillons étant réalisés sur la longueur du réacteur, les effets des gradients radiaux thermiques et de matière sur le vieillissement ne peuvent pas être considérés. La Figure IV.13 démarque les zones de prélèvements le long de l'axe du réacteur pour chaque réacteur de vieillissement.

Pour le vieillissement à la température opératoire de 300°C et à 3,5 bar, un échantillonnage temporel précis a été réalisé, puisque des vieillissements de 1, 20, 50, 200, et 1000 h ont été effectués sur le banc d'essais BANJO avec la version A du réacteur monocanal.

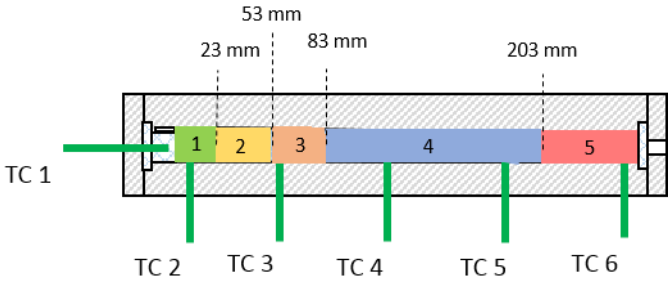


Figure IV.13 – Schéma des différentes zones de prélèvements le long de la version A du réacteur utilisé sur BANJO – TC = thermocouple

Il n'est cependant pas possible de caractériser la totalité des échantillons prélevés en termes de surface métallique, surface spécifique, ATG et tests catalytiques puisque ces différentes expérimentations sont chronophages. Il a donc été nécessaire de faire un choix pour sélectionner les échantillons à caractériser.

Vis-à-vis de l'évolution temporelle des températures mesurées sur la version A du réacteur (peu instrumenté) et présentée Figure IV.12 (a), il apparait que le pic de température dépasse le TC 2 après 70 h de réaction. La zone de prélèvement n°1 est

donc une zone qui a subi de très hautes températures (> 500°C) pendant les 70 premières heures sous flux réactionnel, puis une température presque constante et égale à 325°C entre 70 et 1000 h de réaction. Les surfaces métalliques et spécifiques sont caractérisées pour les échantillons vieillis durant 1, 20, 50, 200 et 1000 h dans la zone de prélèvement n°1.

Le pic de température se déplace au niveau du TC 3 au bout de 200 h de réaction. Or, le TC 3 se trouve dans la zone de prélèvement n°3. Le pic de température est donc localisé au niveau de la zone de prélèvement n°2 entre 70 et 200 h de vieillissement. Les surfaces métalliques et spécifiques sont caractérisées pour les échantillons vieillis durant 50, 200 et 1000 h dans la zone de prélèvement n°2 et 200 et 1000 h dans la zone de prélèvement n°3.

Le pic de température ne se déplace pas jusqu'au TC 4. La zone de prélèvement n°4 n'est donc pas caractérisée.

La zone de prélèvement n°5 est une zone qui a subi une température proche de la température opératoire pendant les 1000 h sous flux réactionnel. Les surfaces métalliques et spécifiques sont caractérisées pour les échantillons vieillis 1 et 1000 h.

IV.3.2. Analyses des échantillons *post mortem*

IV.3.2.1. Analyses des surfaces métalliques et surfaces spécifiques

Le Tableau IV.2 et la Figure IV.14 (a) présentent les surfaces métalliques (mesurées par chimisorption d'hydrogène) des différents prélèvements de catalyseurs *post mortem* issus des vieillissements sur le banc d'essais BANJO. Les surfaces métalliques sont mesurées après une étape d'activation du catalyseur en mélange 10% H_2/Ar à 50 NmL min^{-1} avec une rampe de température de 5°C min^{-1} jusqu'à 400°C, sans palier de température (cf. étude de réduction présentée page 151).

Dans la première zone du réacteur, une perte de surface métallique est visible entre 1 et 1000 h de vieillissement. Cette perte de surface est assez rapide entre 1 et 50 h de vieillissement, modérée entre 50 et 200 h puis quasi nulle entre 200 et 1000 h. Cette tendance peut s'expliquer au regard des températures atteintes dans cette zone au cours du temps (cf. Figure IV.12 (a)). Jusqu'à 70 h, des températures supérieures à

500°C occasionnent un frittage important donc une baisse importante de la surface métallique. Entre 200 et 1000 h des températures modérées sont mesurées (< 330°C), générant un faible frittage des particules métalliques. La tendance de perte de surface spécifique, présentée Figure IV.14 (b), est similaire à la tendance de perte de surface métallique.

Tableau IV.2 – Surfaces métalliques mesurées par chimisorption d'hydrogène des échantillons *post mortem* prélevés dans les différentes zones des réacteurs de vieillissement milli-structurés

S_{Ni° (m^2 g^{-1})	1 h	20 h	50 h	200 h	1000 h
Zone 1	9,1	7,6	6,5	5,1	5,3
Zone 2	-	-	9,5	5,8	7,6
Zone 3	-	-	-	8,0	9,5
Zone 5	10,0	-	-	-	6,5

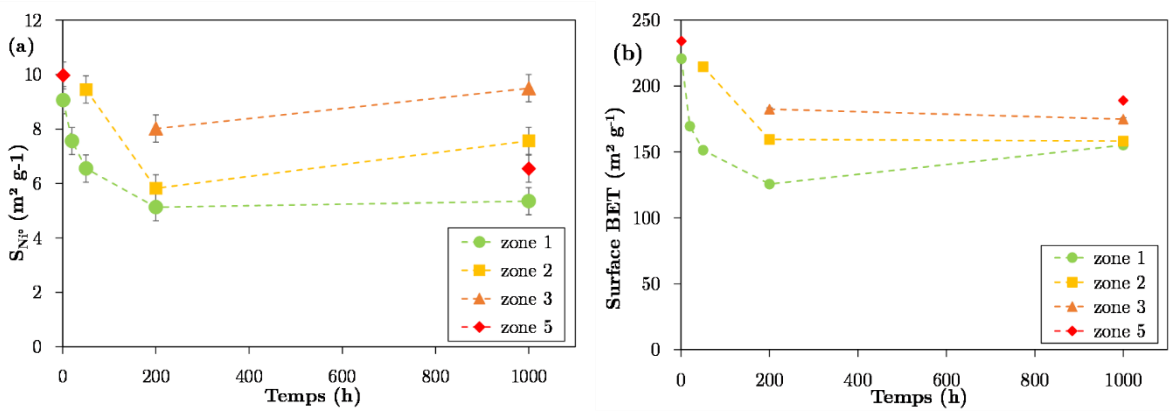


Figure IV.14– (a) Evolution des surfaces métalliques et (b) évolution des surface poreuses spécifiques au cours du temps pour les différentes zones de prélèvements

Dans la deuxième zone du réacteur, une importante perte de surface est mesurée entre 50 et 200 h de vieillissement. En effet, le pic de température se situe au niveau de la zone n°2 entre 70 et 200 h de vieillissement. Après 50 h de réaction, la zone n°2 n'a toujours pas subi de hautes températures et le catalyseur n'a pas fritté. Tandis qu'en 200 h de réaction, la zone a probablement subi des températures supérieures à 450°C ce qui a occasionné une perte de surface métallique. En effet, il n'est pas possible de mesurer la température atteinte dans cette zone puisqu'elle n'est pas équipée de thermocouple. Mais les maxima de températures sont probablement supérieurs à 450°C

entre 70 et 200 h puisque le TC 3 mesure une température égale à 440°C après 300 h de réaction. Entre 200 et 1000 h de réaction, une ré-augmentation de la surface métallique est mesurée alors que la surface spécifique, présentée Figure IV.14 (b), est stable.

Dans la troisième zone du réacteur, une ré-augmentation de la surface métallique est mesurée entre 200 et 1000 h alors que la surface spécifique, présentée Figure IV.14 (b), est stable.

Enfin, dans la cinquième zone du réacteur, une perte de surface métallique importante est mesurée entre 1 et 1000 h de vieillissement alors que la perte de surface spécifique, présentée Figure IV.14 (b), est modérée.

IV.3.2.2. Analyses thermogravimétriques

Des analyses thermogravimétriques (ATG) ont été réalisées avec une thermobalance Setsys (SETARAM, Caluire, France) sur des échantillons de catalyseurs *post mortem* afin de mesurer la variation de masse des échantillons lorsqu'ils sont exposés à un cycle de température. L'appareil est couplé en ligne à un spectromètre de masse (Inficon Transpector 2). Le spectromètre de masse est capable de séparer des espèces gazeuses de masses différentes après les avoir ionisées et de mesurer leurs abondances relatives. Il détecte les gaz présents (dont ceux désorbés) en fonction de la masse sur la charge (M/e). Le couplage de l'ATG et du spectromètre de masse permet donc de vérifier la présence de dépôts carbonés et de mesurer, le cas échéant, la quantité de carbone déposée sur les échantillons.

L'ATG est réalisée sous air comprimé, avec un débit de 50 NmL min^{-1}. Le protocole d'analyse est représenté schématiquement en Figure IV.15. La procédure est répétée deux fois de manière à utiliser le deuxième cycle d'ATG comme blanc de la mesure.

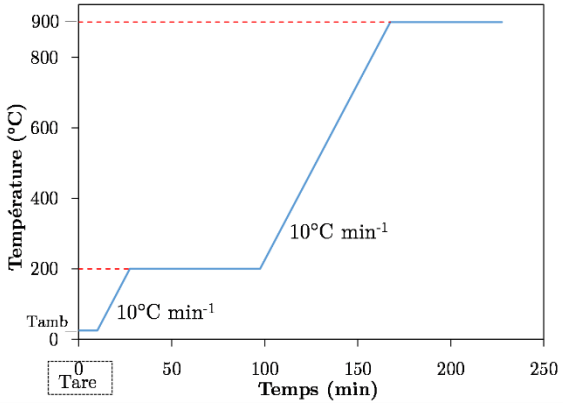


Figure IV.15 –Protocole d'analyse des échantillons *post mortem* en ATG sous air

Le Tableau IV.3 récapitule les espèces détectées au spectromètre de masse. Si l'échantillon analysé présente des dépôts carbonés, cela sera visible sur les signaux 12 (^{12}C), 28 (formation de CO) et 44 (formation de CO_2), ainsi que sur les rapports 12/28 (modification du rapport en présence de ^{12}C) et 14/28 (la contribution de CO modifie le rapport 14/28 dû à N_2 et ^{14}N) en plus de la perte de masse observée.

Tableau IV.3 – Récapitulatif des espèces détectées au spectromètre de masse – (2) correspond à une double ionisation

M/e	12	14	16	18	20	22	28	32	40	44
Espèces chimiques associées	C	N	O	H_2O	Ar (2)	CO_2 (2)	N_2 CO	O_2	Ar	CO_2

Les échantillons caractérisés sont issus du vieillissement de 1000 h à 300°C et 3,5 bar, prélevés en zones 1, 2, 3 et 5 du réacteur et sont comparés à l'analyse d'un échantillon de catalyseur frais. La Figure IV.16 (a) présente les profils de perte de masse lors du protocole d'ATG sous air. Les profils de DTG (dérivée de la courbe ATG) sont donnés en Figure IV.16 (b). La perte de masse totale la plus importante apparaît sur l'échantillon de catalyseur frais (8,6%) et s'exécute en deux étapes. La première perte de masse intervient pendant la rampe de température de la température ambiante

jusqu'à 200°C. La masse de l'échantillon se stabilise ensuite au cours du palier d'une heure à 200°C. La seconde perte de masse intervient lors de la seconde rampe de température, et une perte de masse notable est observée entre 250 et 900°C. Ces pertes de masse sont principalement corrélées à une désorption d'eau, comme le montre la Figure IV.16 (c) qui représente le signal 18 du spectromètre de masse. Ainsi, il existe de l'eau physisorbée sur l'échantillon qui est facilement désorbée à faible température (autour de 50-200°C), mais aussi de l'eau plus fortement adsorbée qui désorbe entre 250 et 900°C. Aussi, il est important de noter qu'à chaque désorption d'eau est associée une désorption de CO_2 sur l'échantillon de catalyseur frais (cf. Figure IV.16 (d)). La présence de ^{12}C remarquée en Figure IV.16 (e) pour l'échantillon de catalyseur frais est probablement due à l'ionisation de CO_2 en ^{12}C et ^{16}O et entraîne aussi une variation sur le signal 12/28 présenté en Figure IV.16 (f). La variation de l'intensité du signal 28 est négligeable, la quantité de CO émise étant trop faible par rapport à la contribution de N_2 à ce signal.

Les résultats des ATG des échantillons de catalyseur vieillis 1000 h en zones 2 et 3 du réacteur sont très ressemblants entre eux. Les pertes de masses totales sont respectivement de 0,9 et 1,2%. De même que pour l'échantillon de catalyseur frais, deux pertes de masse successives apparaissent et sont corrélées à une désorption d'eau ainsi qu'à une très faible désorption de CO_2. Une différence notable apparaît sur les ATG de ces deux échantillons vieillis en comparaison de celle du catalyseur frais puisqu'un gain de masse est observé entre 200 et 400°C (Figure IV.16 (a)) lié à l'oxydation du nickel métallique. Au vu des différents signaux du spectromètre de masse (12, 44 et 12/28), il est possible de conclure que les échantillons de catalyseur *post mortem* prélevés en zones 2 et 3 du réacteur après 1000 h de vieillissement à 300°C et 3,5 bar ne présentent pas de dépôts carbonés.

La perte de masse totale observée lors de l'ATG de l'échantillon de catalyseur prélevé en zone 1 du réacteur après 1000 h de vieillissement à 300°C et 3,5 bar est égale à 3,4%. De même que pour les échantillons prélevés en zones 2 et 3, une perte de masse liée à une désorption d'eau et associée à une faible désorption de CO_2 est visible pendant la première rampe de température. Concernant la deuxième rampe de température, il apparaît que la perte de masse est limitée. Un faible gain de masse relatif à l'oxydation du métal est observé entre 290 et 400°C. Dans la gamme de température 200 – 900°C, le signal 44 de l'échantillon prélevé en zone 1 est très ressemblant à celui du catalyseur frais. Cependant, il semblerait que le signal 44 se stabilise à une valeur supérieure à la valeur de stabilisation atteinte après le palier de température à 200°C. Comme l'air utilisé est de l'air comprimé, il est possible que la composition de CO_2 présente dans le

mélange de gaz ait changé durant l'analyse, comme c'est le cas par exemple en début d'ATG de l'échantillon prélevé en zone 1 en comparaison des ATG du catalyseur frais et des échantillons prélevés en zones 2 et 3 du réacteur (offset de -0,5 10^{-11} A). Au vu des signaux 12, 12/28 et 18, il semble que la faible perte de masse ait les mêmes causes que pour les échantillons précédemment analysés. L'échantillon de catalyseur *post mortem* prélevé en zone 1 du réacteur après 1000 h de vieillissement à 300°C et 3,5 bar ne présente donc pas de dépôts carbonés.

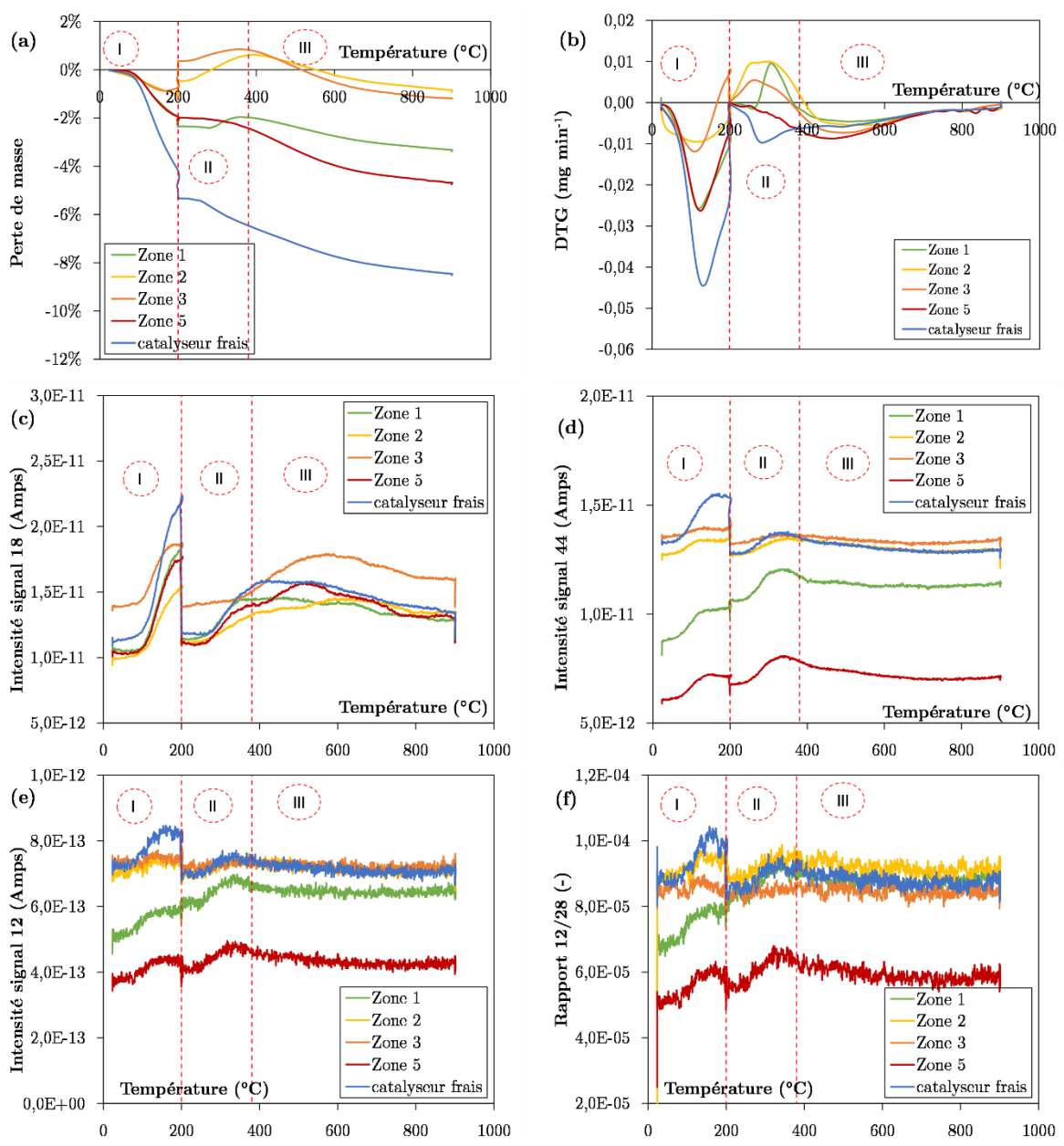


Figure IV.16 – Résultats des analyses ATG d'un échantillon de catalyseur frais et des

échantillons de catalyseur post mortem prélevés en zones 1, 2, 3 et 5 du réacteur après 1000 h de vieillissement à 300°C et 3,5 bar – (a) perte de masse, (b) DTG, (c) intensité du signal 18, (d) intensité du signal 44, (e) intensité du signal 12, (f) rapport 12/28

La perte de masse totale observée lors de l'ATG de l'échantillon de catalyseur prélevé en zone 5 du réacteur après 1000 h de vieillissement à 300°C et 3,5 bar est égale à 4,7%. Durant la première rampe de température, la perte de masse est identique à celle observée pour l'échantillon prélevé en zone 1. Cependant, l'échantillon prélevé en zone 5 n'admet pas de gain de masse, et il est alors possible que l'échantillon soit déjà totalement oxydé avant l'analyse. Pendant la deuxième rampe de température, les variations des signaux 18, 12 et 44 sont très similaires à celles observées pour l'échantillon de catalyseur frais. Il est alors possible de conclure que l'échantillon de catalyseur *post mortem* prélevé en zone 5 du réacteur après 1000 h de vieillissement à 300°C et 3,5 bar ne présente pas de dépôts carbonés.

En conclusion, en comparaison avec l'analyse de l'échantillon de catalyseur frais, les analyses ATG des échantillons issus du vieillissement de 1000 h à 300°C et 3,5 bar prélevés en zones 1, 2, 3 et 5 du réacteur ne présentent pas de perte de masse liée à l'oxydation de dépôts carbonés. Les pertes de masses sont liées à deux types de désorption d'eau ainsi qu'à une désorption de CO_2. La première désorption d'eau est typiquement liée à la désorption d'une couche d'eau physisorbée, tandis que la seconde peut être liée à la décomposition d'une espèce hydroxylée.

Il semble en effet qu'une phase cristalline soit présente sur l'échantillon de catalyseur frais pour un angle 2θ compris entre 60 et 65°, comme l'illustre l'analyse DRX présentée en Figure IV.17. La bohémite a tout d'abord été suspectée, mais les raies de diffraction ne correspondent pas (fiche 04-015-3120). La phase $Ni_2O_2(OH)$ (fiche 00-040-1179) a elle aussi été suspectée, mais la plan de diffraction (181) devrait alors engendrer un épaulement plus visible sur le diffractogramme à $2\theta = 64{,}9°$.

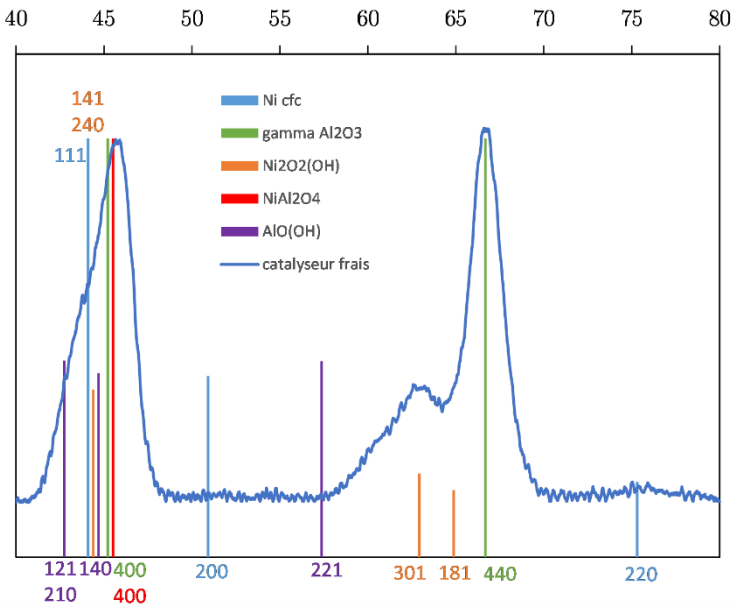


Figure IV.17 – Analyse DRX d'un échantillon de catalyseur frais

En conséquence, cette phase cristalline n'a pas pu être identifiée. Il est possible que les raies principales de diffraction de cette espèce soient en dehors de la gamme 2θ balayée ou qu'elles soient cachées derrière des raies de diffraction d'autres phases.

IV.3.3. Tests catalytiques des échantillons de catalyseur post-mortem

IV.3.3.1. Présentation des tests catalytiques

Des tests catalytiques ont été mis en place, dans les mêmes conditions que l'étude cinétique (réacteur piston isotherme), sur les échantillons de catalyseur *post mortem* issus des vieillissements à la température opératoire de 300°C et à la pression de 3,5 bar. Les échantillons testés, présentés dans le Tableau IV.4, sont issus des prélèvements dans les différentes zones du réacteur, pour différentes durées de vieillissement. Ils sont broyés et tamisés entre 125 et 250 µm.

Les échantillons de catalyseurs *post mortem* dilués dans du SiC sont préalablement réactivés *in situ* de la même manière que les échantillons de catalyseur *post mortem* issus du vieillissement hydrothermal, c'est-à-dire avec une rampe de température de 5°C min^{-1} jusqu'à 400°C, en mélange H_2/N_2 à 16 NmL min^{-1}.

Tableau IV.4 – Présentation des tests catalytiques sur les échantillons de catalyseur prélevés

Zone / Durée	1	20	50	200	1000
1		x	x	x	x
2			x	x	x
3					x
5	x				

Chaque échantillon de catalyseur *post mortem* est testé entre 2,20 10^6 h^{-1} et 1,46 10^5 h^{-1} à 350 et 400°C – à pression atmosphérique, en conditions de méthanation de CO_2 stœchiométriques (H_2/CO_2 : 4/1) et en présence d'un étalon interne, N_2, de composition molaire égale à 10% de celle des réactifs :

- Lot 1 : 2 mg de catalyseur *post mortem* dilué dans du SiC ($\Psi = 25$), Q_N = (82,5 – 55 – 27,5) NmL min^{-1}
- Lot 2 : 10 mg de catalyseur *post mortem* dilué dans du SiC ($\Psi = 5$), Q_N = (82,5 – 55 – 27,5) NmL min^{-1}

IV.3.3.2. Perte d'activité catalytique et perte de surface métallique

L'évolution des performances catalytiques des échantillons de catalyseur *post mortem* prélevés en zone 1, 2, 3 et 5 est présentée en Figure IV.18 (a) pour différentes durées de vieillissement en réacteur milli-structuré. La tendance de perte de performances catalytiques est semblable à la tendance de perte de surfaces métalliques présentée en Figure IV.14 (a).

L'évolution des performances catalytiques des échantillons de catalyseur post mortem est donc tracée, Figure IV.18 (b), en fonction de l'évolution des surfaces métalliques mesurées par chimisorption d'hydrogène sur ces mêmes échantillons. Une proportionnalité semble se dégager entre les performances catalytiques des échantillons prélevés et les surfaces métalliques mesurées sur ces mêmes échantillons.

De plus, la Figure IV.18 (c) révèle que les activités spécifiques (activité du catalyseur par unité de surface métallique) dans chaque zone du réacteur sont quasiment indépendantes de la durée de vieillissement. Ceci va à l'encontre des résultats de Rostrup-Nielsen *et al.* (2007), qui concluaient que l'activité catalytique en méthanation de CO n'était pas proportionnelle à la surface et que l'activité spécifique était dépendante du temps.

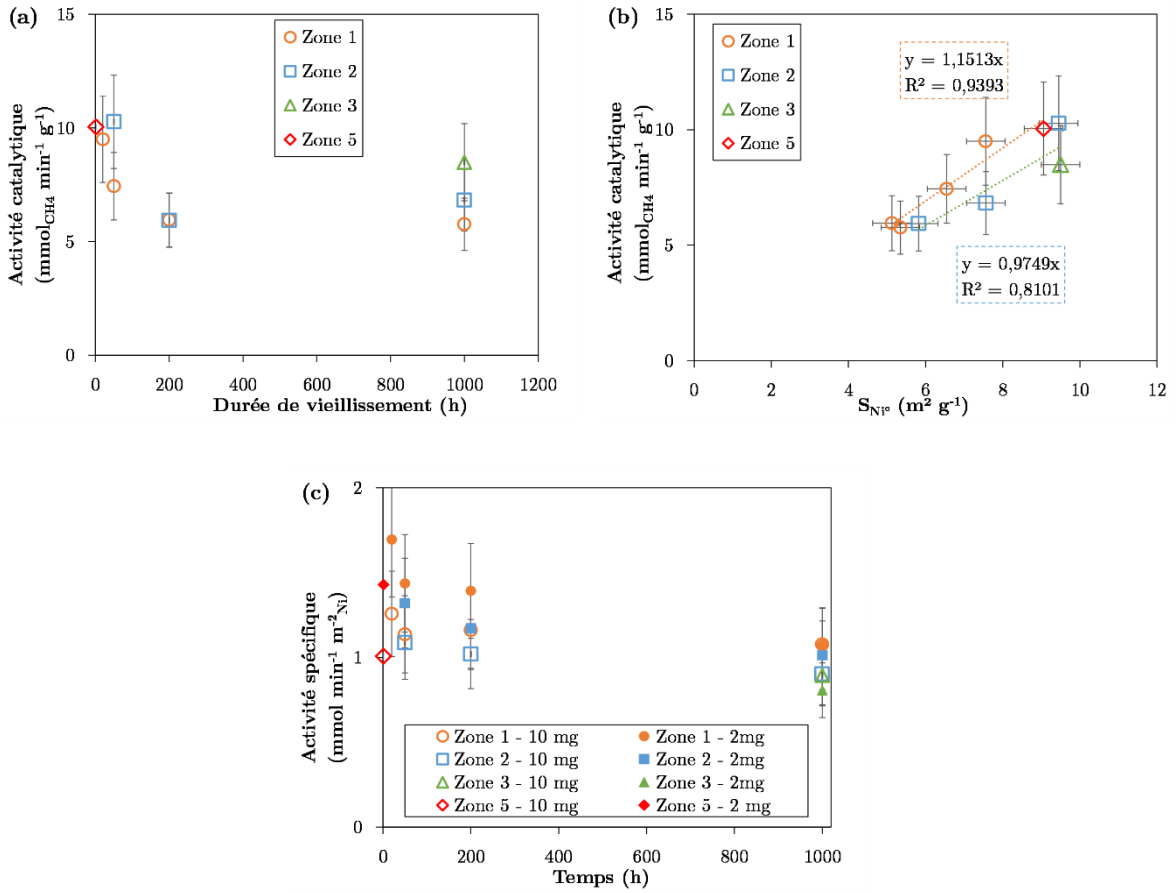


Figure IV.18 –Evolution des performances catalytiques des échantillons de catalyseur *post mortem* prélevés en zones 1, 2, 3 et 5 : (a) pour différentes durées de vieillissement et (b) en fonction de l'évolution des surfaces métalliques mesurées sur les mêmes échantillons ; (c) Evolution de l'activité spécifique pour les différents échantillons de catalyseur *post mortem* issus des vieillissements de 1, 20, 50, 200 et 1000 h – m_{cata} = 2 et 10 mg ; Q_N = 27,5 NmL min^{-1} ; T = 350°C

En conclusion, la perte d'activité globale au cours du temps, c'est-à-dire la perte d'activité associée aux trois réactions couplées étudiées ici, semble pouvoir s'écrire simplement comme une perte de surface métallique au cours du temps.

IV.3.3.3. Vérification de la validité des lois d'activité

L'objectif de cette étude est de vérifier la validité des lois d'activité établies dans le chapitre précédent (Equations III.9, III.10 et III.11) par comparaison entre les résultats expérimentaux de taux de conversion de CO_2 et de sélectivités en CH_4 et CO et les résultats modélisés par un réacteur piston isotherme (cf. page 113).

La modélisation des vitesses globales de méthanation de CO_2, de méthanation de CO et de RWGS de chaque échantillon *post mortem* est obtenue à partir des paramètres d'activité relatifs à chaque réaction (cf. page 152) ainsi que la vitesse globale initiale déterminée lors de l'étude cinétique (cf. page 116) :

$$r_j(t, T, p_i) = a_j(t).r_j(t = 0, T, p_i) \qquad \text{IV.2}$$

Chaque paramètre d'activité est calculé d'après les relations déterminées dans le chapitre précédent (Equations III.9, III.10 et III.11), à partir de la surface métallique mesurée au temps t, par chimisorption d'hydrogène (cf. Tableau IV.2).

IV.3.3.3.1. Echantillon prélevé en zone n°5

La Figure IV.19 présente une comparaison des conversions de CO_2 et des sélectivités en CH_4 et CO expérimentales et modélisées par un réacteur piston isotherme à 350°C (a) et 400°C (b) pour l'échantillon de catalyseur prélevé dans la cinquième zone du réacteur après 1 h de vieillissement. Les conversions de CO_2 et sélectivités en CH_4 et CO modélisées sont très proches des résultats expérimentaux.

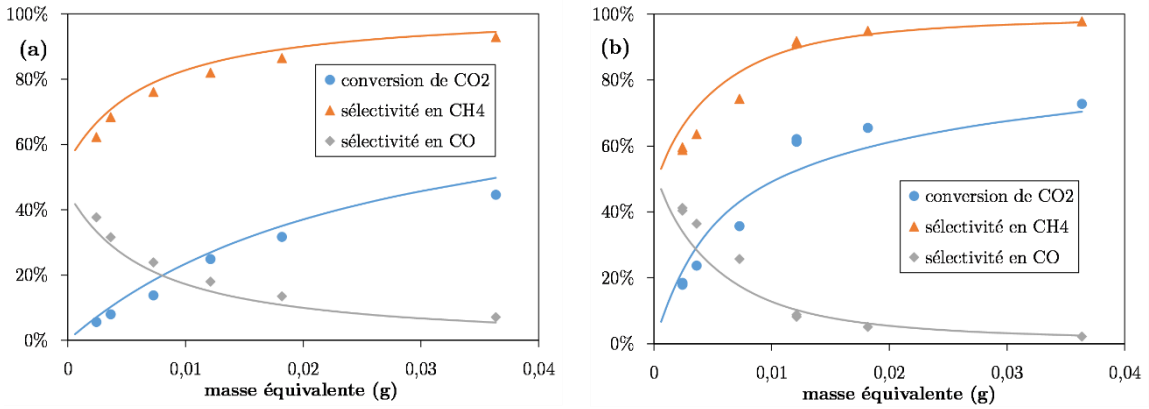


Figure IV.19 - Comparaison des conversions de CO_2 et sélectivités en CH_4 et CO expérimentales (points) et modélisées (ligne continue) par un réacteur piston isotherme (a) à 350°C et (b) à 400°C – $H_2/CO_2/N_2$ = 73/18/9, $Q_{N,réel}$ = 27,5ml (STP) min^{-1} – $m_{réelle}$ = 10 mg – pour l'échantillon de catalyseur prélevé en zone 5 du réacteur après 1 h de vieillissement

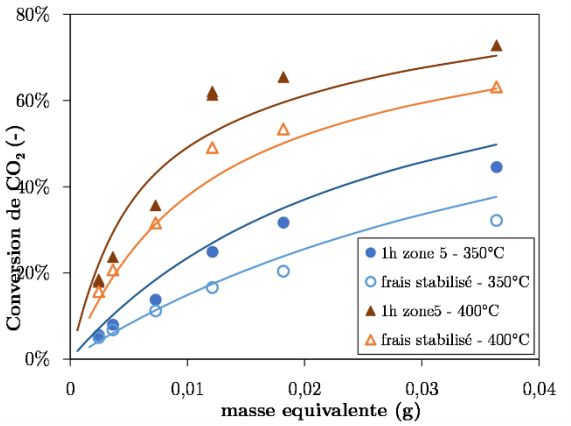


Figure IV.20 – Comparaison des conversions de CO_2 expérimentales (points) et modélisées (traits) à 350 et 400°C entre le catalyseur frais stabilisé et le catalyseur prélevé en zone 5 après 1 h de vieillissement à 300°C et 3,5 bar – $H_2/CO_2/N_2$ = 73/18/9, $Q_{N,réel}$ = 27,5ml (STP) min^{-1} – $m_{réelle}$ = 10 mg

Ceci s'explique puisque la cinétique du catalyseur frais a été établie sur un catalyseur qui a été stabilisé sous flux réactionnel par des cycles en température. La stabilisation du catalyseur a donc été accompagnée d'une perte d'activité catalytique. Au contraire, l'activité catalytique des échantillons *post mortem* est mesurée directement après l'étape de réactivation (rampe de température sous flux H_2/N_2 jusqu'à 400°C) afin d'éviter toute modification structurelle de l'échantillon vieilli. L'échantillon

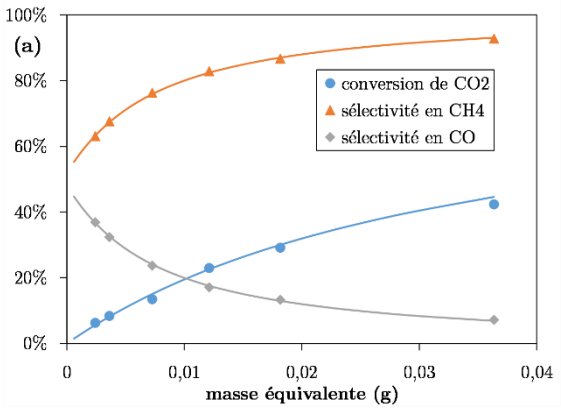
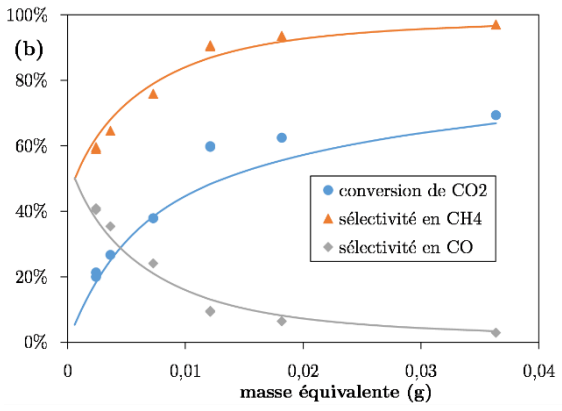
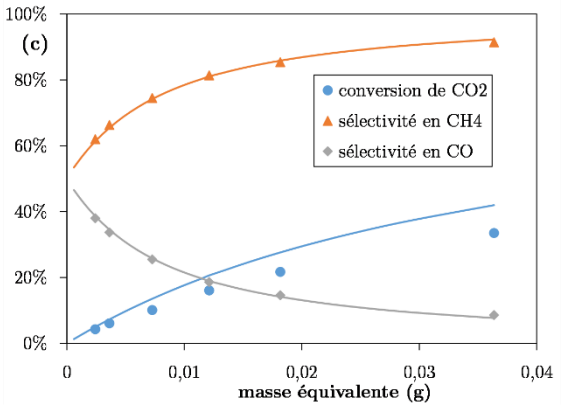
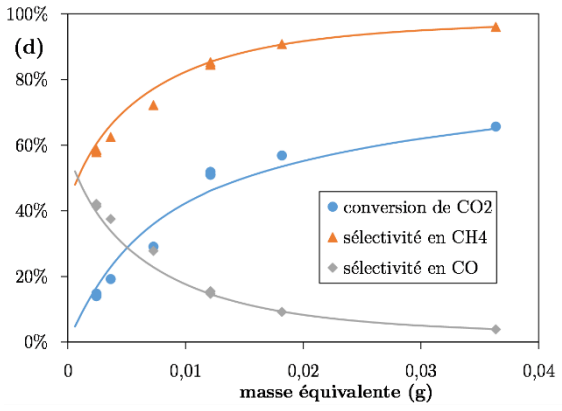
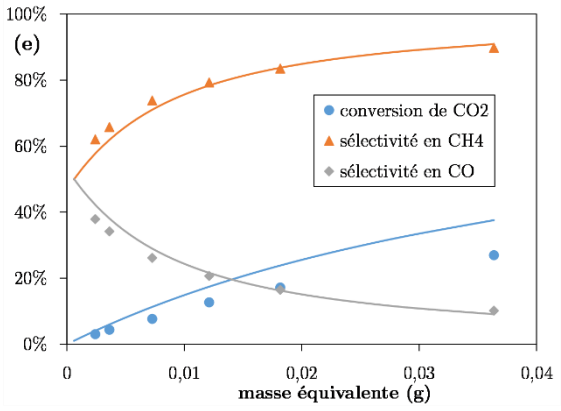
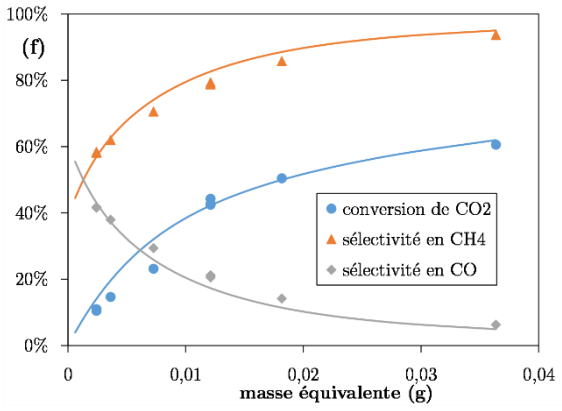
prélevé en zone n°5, proche de la sortie du réacteur, a alors vieilli 1 h à la température du fluide caloporteur (300°C) sous flux réactionnel. Ainsi, la courte durée de vieillissement, associée à la faible température n'a pas permis de désactiver l'échantillon catalytique autant que l'étape de stabilisation mise en œuvre avant l'étude cinétique sur le catalyseur frais.

IV.3.3.3.2. Echantillons prélevés en zone n°1

La Figure IV.21 présente une comparaison entre les conversions de CO_2 et les sélectivités en CH_4 et CO modélisées par un réacteur piston isotherme à 350 et 400°C et expérimentales mesurées avec les échantillons de catalyseurs prélevés en zone 1 des réacteurs de vieillissement après 20, 50, 200 et 1000 h de vieillissement. Une légère exothermie est mise en évidence pour les tests catalytiques à la température de 400°C et concernent les échantillons dont la masse équivalente est supérieure à 10 mg, comme cela a déjà été évoqué en page 145.

Une très bonne prédiction des taux de conversion de CO_2 et des sélectivités en CH_4 et CO est obtenue à 350 et 400°C pour l'échantillon de catalyseur vieilli 20 h en zone 1 (Figure IV.21 (a) et (b)). De même, une bonne prédiction est obtenue pour l'échantillon vieilli 50 h en zone 1 (Figure IV.21 (c) et (d)).

Les prédictions des sélectivités en CH_4 et CO sont convenables pour l'échantillon vieilli 200 h en zone 1 (Figure IV.21 (e) et (f)) et plus éloignées des résultats expérimentaux pour l'échantillon vieilli 1000 h en zone 1 (Figure IV.21 (g) et (h)). Quant aux conversions de CO_2, elles sont légèrement surestimées pour les deux échantillons de catalyseur.

	350°C	400°C
20 h		
50 h		
200 h		

1000 h

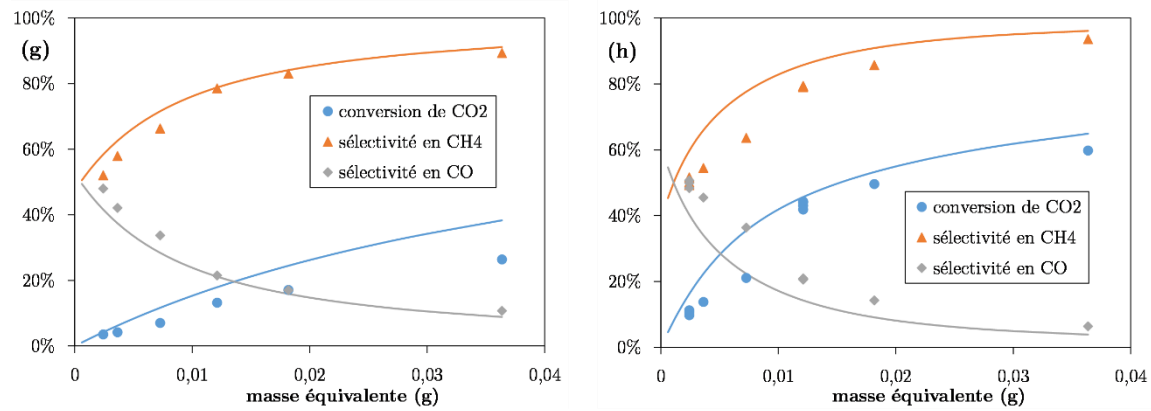
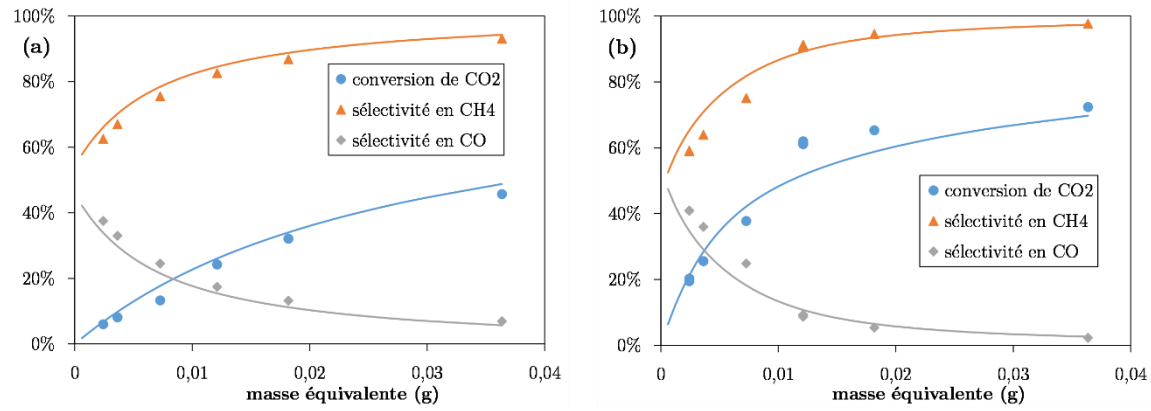


Figure IV.21 – Comparaison des conversions de CO_2 et sélectivités en CH_4 et CO expérimentales (points) et modélisées (ligne continue) par un réacteur piston isotherme à 350 et 400°C – $H_2/CO_2/N_2$ = 73/18/9, $Q_{N,réel}$ = 27,5ml (STP) min^{-1} – $m_{réelle}$ = 10 mg – pour les échantillons de catalyseurs prélevés en zone 1 de chaque réacteur de vieillissement entre 20 et 1000 h de vieillissement

IV.3.3.3.3.Echantillons prélevés en zone n°2

La Figure IV.22 présente une comparaison entre les conversions de CO_2 et les sélectivités en CH_4 et CO modélisées par un réacteur piston isotherme à 350 et 400°C et expérimentales mesurées avec les échantillons de catalyseurs prélevés en zone 2 des réacteurs de vieillissement après 50, 200 et 1000 h de vieillissement.

	350°C	400°C
50 h		

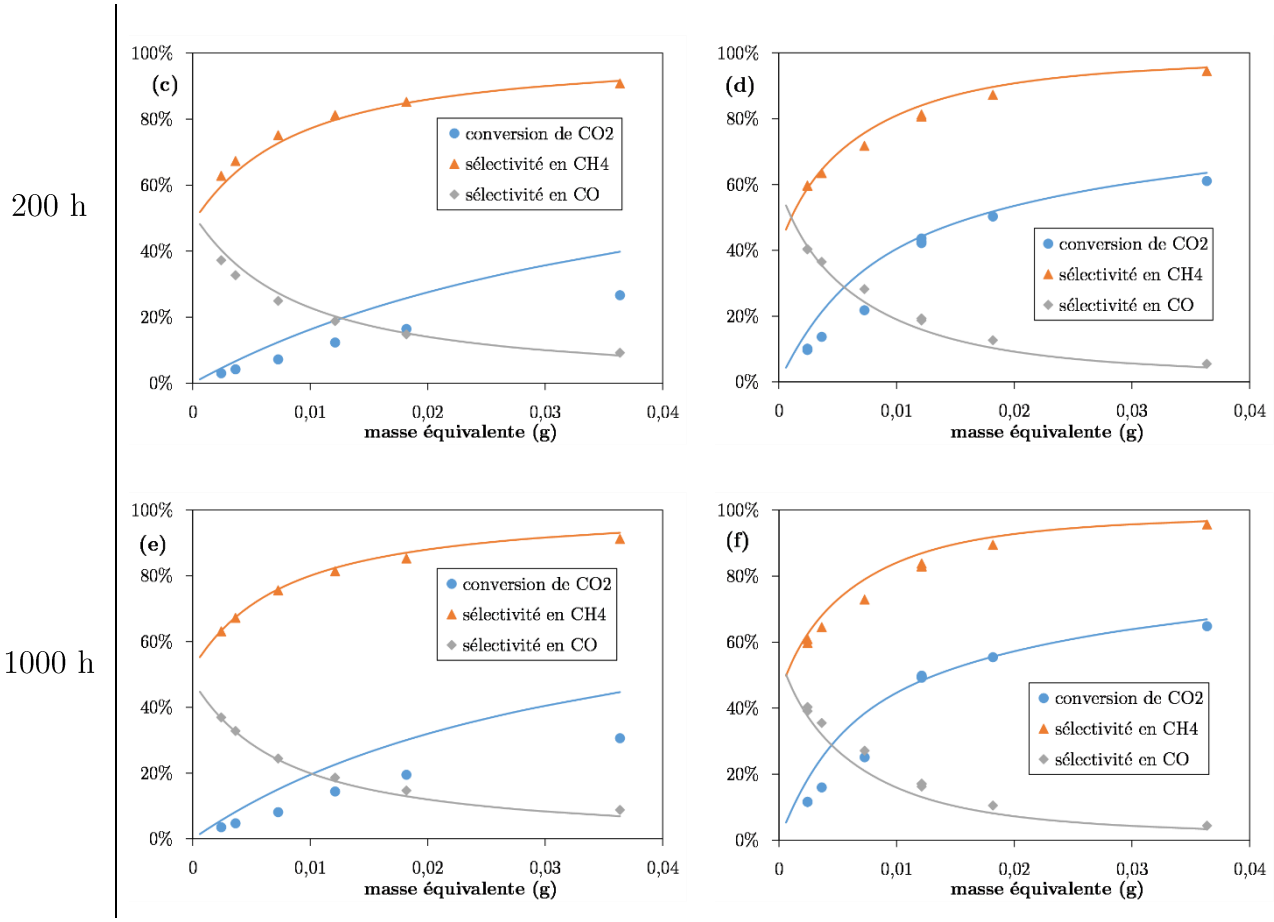


Figure IV.22 – Comparaison des conversions de CO_2 et sélectivités en CH_4 et CO expérimentales (points) et modélisées (ligne continue) par un réacteur piston isotherme à 350°C et 400°C – $H_2/CO_2/N_2$ = 73/18/9, $Q_{N,réel}$ = 27,5ml (STP) min^{-1} – $m_{réelle}$ = 10 mg – pour les échantillons de catalyseurs prélevés en zone 2 de chaque réacteur de vieillissement entre 20 et 1000 h de vieillissement

Une très bonne prédiction des taux de conversion de CO_2 et des sélectivités en CH_4 et CO est obtenue à 350 et 400°C pour l'échantillon de catalyseur vieilli 50 h en zone 2 (Figure IV.22 (a) et (b)).

Les prédictions des sélectivités en CH_4 et CO sont correctes pour les échantillons vieillis 200 et 1000 h en zone 2 (Figure IV.22 (c) et (d). Quant aux conversions de CO_2, elles sont légèrement surestimées pour les deux échantillons de catalyseur.

IV.3.3.3.4.Echantillon prélevé en zone n°3

La Figure IV.23 présente une comparaison entre les conversions de CO_2 et les

sélectivités en CH_4 et CO modélisées par un réacteur piston isotherme à 350 et 400°C et expérimentales mesurées avec un échantillon de catalyseurs prélevé dans la troisième zone du réacteur de vieillissement de 1000 h.

Là encore, une bonne modélisation des sélectivités est observée à 350 et 400°C tandis que les conversions de CO_2 sont surestimées.

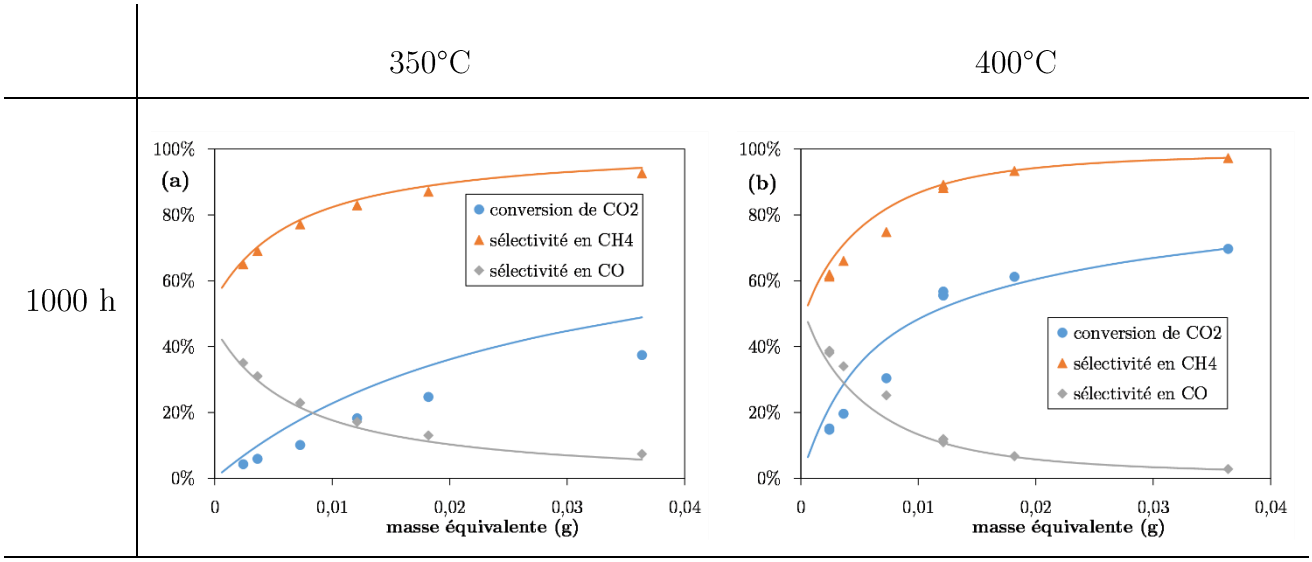


Figure IV.23 – Comparaison des conversions de CO_2 et sélectivités en CH_4 et CO expérimentales (points) et modélisées (ligne continue) par un réacteur piston isotherme à 350°C et 400°C – $H_2/CO_2/N_2$ = 73/18/9, $Q_{N,réel}$ = 27,5ml (STP) min^{-1} – $m_{réelle}$ = 10 mg – pour l'échantillon de catalyseur prélevé en zone 3 du réacteur de vieillissement après 1000 h de vieillissement

En conclusion, les sélectivités en CH_4 et CO sont correctement modélisées dans la majorité des cas à 350 et 400°C. En revanche, les conversions de CO_2 sont surestimées à partir de 200 h de vieillissement, quelle que soit la zone de prélèvement. Cela peut être lié à une surestimation des trois lois d'activités lorsque la surface métallique se situe autour de 5 à 6 $m^2\ g^{-1}$. En effet, ces lois d'activités ont été identifiées sur des échantillons de catalyseur ayant des surfaces métalliques égales à 3,7 et 4,0 $m^2\ g^{-1}$ ainsi que sur un échantillon de catalyseur de 10 $m^2\ g^{-1}$. Aucun échantillon de catalyseur, ayant une surface comprise entre 4,0 et 10,0 $m^2\ g^{-1}$, n'a été testé pour valider les lois linéaires établies.

Néanmoins, les lois d'activité établies permettent d'obtenir relativement facilement une estimation des performances catalytiques (en $mmol_{CH4}\ min^{-1}\ g^{-1}$) des

échantillons vieillis entre 1 et 1000 h et prélevés en zones 1 et 2 du réacteur sur les tests catalytiques à 350°C. La précision de la méthode est évaluée à 30%, comme l'illustrent les courbes de parité de la Figure IV.24.

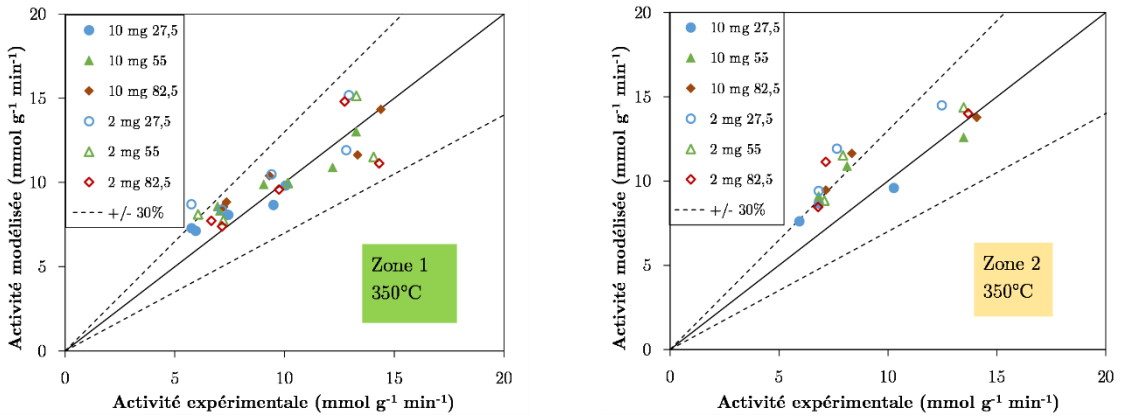


Figure IV.24 – Courbe de parité de l'activité catalytique expérimentale et modélisée à 350°C en mélange $H_2/CO_2/N_2$ = 73/18/9, $Q_{N,réel}$ = 27,5ml (STP) min^{-1} – $m_{réelle}$ = 10 mg pour les échantillons vieillis en réacteur et prélevés en zones 1 et 2 après 1, 20, 50, 200 et 1000 h sous flux réactionnel – précision à +/- 30%)

IV.4. Conclusion du quatrième chapitre

Les résultats de l'étude expérimentale de désactivation du catalyseur commercial Ni/Al_2O_3 ont été présentés dans ce chapitre à l'échelle d'un réacteur monocanal milli-structuré à lit fixe.

Tout d'abord, la perte d'activité a été quantifiée pour différentes conditions opératoires grâce au suivi du taux de conversion de CO_2 au cours de plusieurs centaines d'heures de réaction en conditions de méthanation de CO_2 stœchiométriques (H_2/CO_2 = 4). Les effets de la température opératoire et de la pression opératoire sur le vieillissement du catalyseur ont notamment été étudiés.

La perte d'activité catalytique, au cours d'un vieillissement de 1000 h à la température opératoire de 300°C, à la pression de 3,5 bar et pour un débit total de 1 NL min^{-1}, a été mise en relation avec l'évolution temporelle du profil de température mesurée au centre du lit catalytique.

Des prélèvements d'échantillons de matériau catalytique, le long de l'axe du réacteur, ont été caractérisés par chimisorption d'hydrogène et par des isothermes d'adsorption/désorption d'azote. Une perte de surface métallique et spécifique est mesurée au cours du temps, s'atténuant le long du réacteur. Les résultats des ATG ne mettent pas en évidence de dépôts carbonés sur les échantillons de catalyseur *post mortem* caractérisés. En conséquence, il est possible d'affirmer que le frittage des particules métalliques et du support est la voie principale de désactivation du catalyseur en réacteur milli-structuré.

L'activité catalytique expérimentale des échantillons *post mortem* prélevés dans chaque zone est quasiment proportionnelle aux surfaces métalliques mesurées sur ces mêmes échantillons et une dépendance très faible à la durée de vieillissement est observée pour les activités spécifiques (activités catalytiques ramenées à la surface métallique. Ceci va à l'encontre des résultats de Rostrup Nielsen *et al.* (2007) en méthanation de CO.

Enfin, il est possible d'estimer convenablement les conversions de CO_2 et les sélectivités en CH_4 et CO obtenues sur les échantillons *post mortem* prélevés dans les zones 1, 2, 3 et 5 du réacteur entre 1 et 1000 h de vieillissement avec les lois d'activité définies dans le chapitre précédent.

Dans le chapitre suivant, le modèle de désactivation est intégré à une modélisation multidimensionnelle du réacteur milli-structuré pour en étudier le vieillissement au cours du temps.

V.1 Problématique de la modélisation des milieux poreux 194
V.2 Description du modèle numérique 197
V.2.1 Equation de conservation de la quantité de mouvement 198
V.2.2 Transport de la matière 199
V.2.2.1 Equation de conservation de la matière à l'échelle du lit fixe 199
V.2.2.2 Expression du coefficient de dispersion 200
V.2.2.3 Equation de conservation de la matière à l'échelle du grain 202
V.2.3 Transport de l'énergie 204
V.2.3.1 Equation de conservation de l'énergie à l'échelle du lit fixe 204
V.2.3.2 Equation de conservation de l'énergie à l'échelle du grain 205
V.2.3.3 Modèle de représentation du transfert thermique à la paroi 205
V.2.3.2 Equation de conservation de l'énergie dans la paroi 207
V.3 Validation du modèle cinétique en modèle réacteur milli-structuré 208
V.3.1 Géométrie et hypothèses du modèle 208
V.3.2 Validation du modèle cinétique 210
V.3.2.1 Comportement thermique du réacteur et taux de conversion de CO_2 210
V.3.2.2 Profil de température au sein du lit fixe 212
V.4 Modélisation de la désactivation 213
V.4.1 Modélisation simplifiée de la désactivation 213
V.4.1.1 Résultats de la simulation avec la version B du réacteur.....214
V.4.1.2 Résultats de la simulation avec la version A du réacteur.....218
V.4.2 Modélisation avec les lois de désactivation établies 219
V.4.3 Comparaison des deux modélisations de l'activité 225
V.4.3.1 Avec la version B du réacteur.....225
V.4.3.2 Avec la version A du réacteur.....227
V.4 Conclusion du cinquième chapitre 228

Chapitre V
Modélisation des performances du réacteur milli-structuré à lit fixe au cours du temps

Ce chapitre présente la modélisation des performances du réacteur milli-structuré à lit fixe étudié au cours du temps. Le modèle numérique décrit dans la phase gaz la conservation de la quantité de mouvement ainsi que les équations de conservation de la matière et de l'énergie. La modélisation étant hétérogène, des équations de conservation de la matière et de l'énergie sont résolues dans la phase solide.

Le modèle cinétique obtenu sur un catalyseur « frais » est couplé aux lois de décroissance d'activité au sein d'une modélisation du réacteur milli-structuré à lit fixe via le logiciel COMSOL Multiphysics.

Les résultats de simulation de la désactivation du catalyseur sont comparés à la désactivation réelle du catalyseur commercial sur des essais expérimentaux réalisés pendant 1000 h de fonctionnement à la température opératoire de 300°C et à la pression opératoire de 3,5 bar.

V.1. Problématique de la modélisation des milieux poreux

La modélisation des réacteurs à lit fixe catalytique fait intervenir des phénomènes couplés à plusieurs échelles, comme présenté en Figure V.1, avec différents niveaux de complexité. A l'échelle macroscopique du réacteur, les réactifs sont introduits et le refroidissement en paroi intervient par la circulation d'un fluide caloporteur (huile). Le transport du fluide autour des grains catalytiques a lieu à l'échelle mésoscopique. Enfin, à l'échelle microscopique, les transferts de matière et thermique ainsi que la réaction chimique se déroulent à l'intérieur du grain de catalyseur poreux.

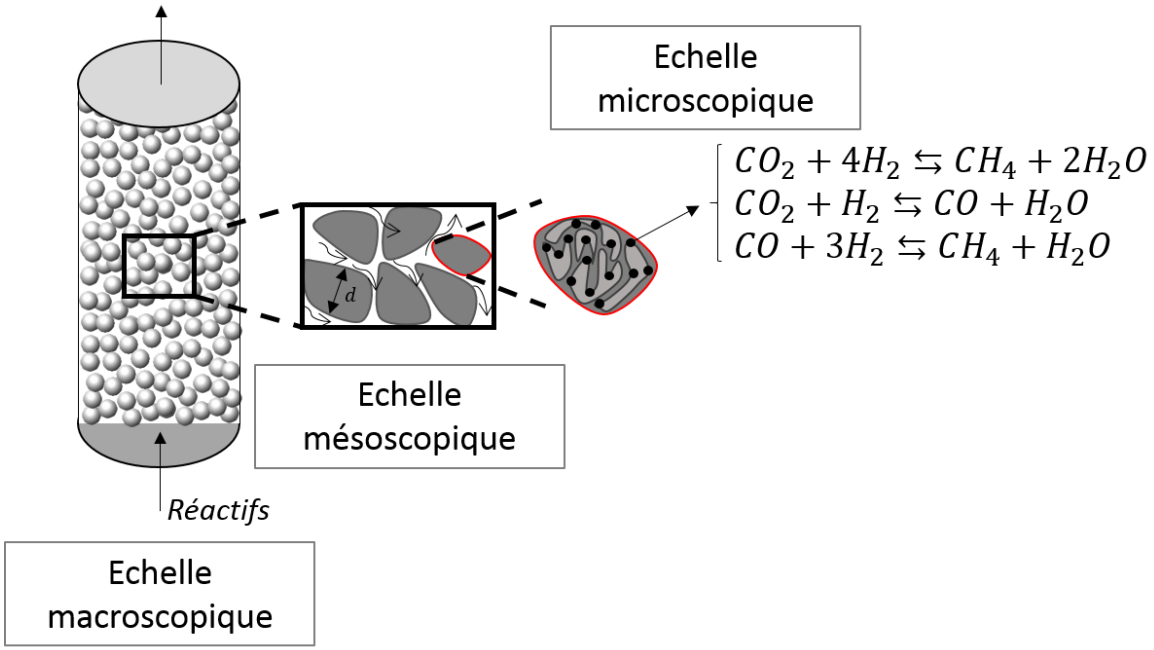


Figure V.1 Représentation schématique des différentes échelles d'un milieu poreux

Deux porosités sont alors considérées au sein du lit fixe catalytique : la porosité externe (ε) et la porosité interne au grain catalytique (ε_p) ; la porosité étant définie comme le rapport entre le volume d'espace vide et le volume total. La porosité externe est due à la forme des grains de catalyseur ainsi qu'à l'empilement des grains lors du remplissage du réacteur, tandis que la porosité interne au catalyseur est obtenue lors de la synthèse de ce dernier. C'est à la surface des pores internes que sont situés les sites catalytiques (Figure V.3 (a)).

Le milieu poreux est de plus caractérisé par sa tortuosité. Elle est définie comme le rapport entre la longueur moyenne L_m entre deux points d'un chemin contenu dans le domaine poreux et la distance rectiligne L séparant ces deux points (Figure V.2) :

$$\tau = \frac{L_m}{L} \qquad \text{V.1}$$

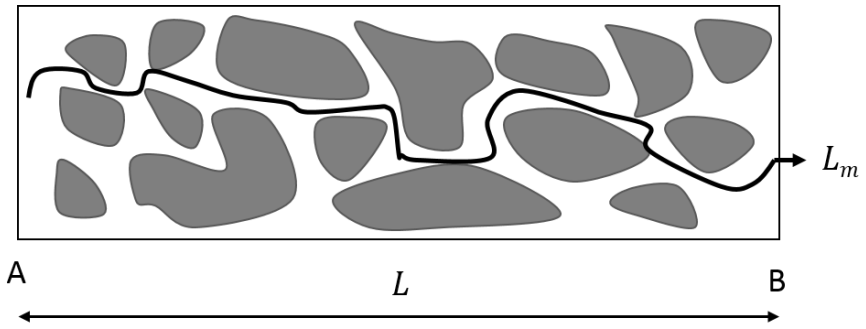


Figure V.2 Représentation schématique de la tortuosité d'un milieu poreux dans le lit catalytique

Comme il existe deux porosités définies à deux échelles différentes, deux tortuosités se superposent dans le modèle. L'une se situe à l'échelle de la porosité externe et l'autre à l'échelle de la porosité interne.

Enfin, au sein du lit catalytique, une surface externe spécifique a_s (en m^2/m^3) est définie et représente la surface d'échange entre le lit et le gaz. Elle représente le rapport entre la surface des particules et le volume total considéré (Figure V.3 (b)). Par exemple, pour un lit de catalyseur sphérique, de porosité ε, la surface externe spécifique s'écrit :

$$a_s = \frac{6}{d}(1 - \varepsilon) \qquad \text{V.2}$$



Figure V.3 : (a) Porosité interne ε_p ; (b) Surface externe spécifique a_s

Une surface interne spécifique peut aussi être définie. Elle représente alors la surface développée à l'intérieur des pores internes de la particule.

La modélisation rigoureuse de ces réacteurs est complexe puisqu'elle suppose de modéliser chaque particule de catalyseur du fait de l'inhomogénéité de géométrie, d'empilement et de structure interne des différentes particules. Cependant, une telle modélisation à l'échelle d'un réacteur n'est pas envisageable dans le cadre de ce travail de thèse pour des raisons de puissance de calcul disponible et de temps. De plus, certains paramètres de résolution ne peuvent être décrits fidèlement, par exemple les propriétés associées aux contacts thermiques entre les différents grains d'un lit fixe. Un compromis doit être trouvé entre un modèle simple pour simuler rapidement le réacteur et un modèle suffisamment détaillé pour représenter qualitativement les phénomènes intervenant au sein d'un lit de particules.

La représentation des milieux poreux par le principe de la prise de moyenne spatiale ou volumique (ou V.E.R. Volume Elémentaire Représentatif) est une simplification généralement utilisée (Biot, 1941; Coussy, 1991; Hsu, 2005; Quintard et Whitaker, 2005). Cette méthodologie représente, dans un volume de contrôle, le milieu poreux finement divisé par une superposition de deux milieux continus équivalents au premier. Au sein du volume de contrôle, dans le milieu réel, le fluide circule à l'intérieur du réseau de grains de catalyseur. Dans le cas de la modélisation homogénéisée, le réseau solide et la phase fluide sont représentés comme deux phases continues, pondérées par la porosité du milieu, qui coexistent pour une même coordonnée géométrique du réseau poreux. Le V.E.R. choisi est primordial puisque les propriétés structurales et physiques locales du milieu poreux sont moyennées dans le volume de contrôle. Il doit être suffisamment grand pour lisser les inhomogénéités locales du milieu poreux, comme la porosité externe par exemple, et suffisamment petit devant l'échelle des variations des grandeurs physiques (dimension du réacteur) pour conserver un caractère local. L'échelle du V.E.R., ν, est donc définie comme suit :

$$d \ll \nu \ll L_{réacteur} \qquad \text{V.3}$$

La méthode d'homogénéisation est aussi appliquée à la structure interne du catalyseur. Dans ce cas, l'échelle du V.E.R est la suivante :

$$d_p \ll \nu \ll d \qquad \text{V.4}$$

Au sein des réacteurs industriels, ces contraintes sont satisfaites du fait des grandes dimensions des réacteurs. Cependant, à l'échelle du laboratoire ou pilote, l'utilisation du V.E.R. est sujet à controverse. De même, la méthode d'homogénéisation par prise de moyenne volumique n'est pas favorable à la modélisation des réacteurs intensifiés puisque l'intensification des échanges est obtenue par réduction des dimensions du réacteur. Or, le réacteur-échangeur milli-structuré modélisé est un réacteur intensifié. Cependant, la méthode du V.E.R. est celle qui peut être appliquée le plus simplement et le plus précisément pour modéliser les réacteurs à lit fixe connaissant les paramètres de « fermeture » dont dépend le modèle.

L'utilisation de la méthode d'homogénéisation entraîne la perte d'informations sur le milieu poreux puisque les équations de conservations locales au sein du fluide sont transposées pour décrire un milieu macroscopique continu équivalent. Des phénomènes de transfert de matière, d'énergie et de quantité de mouvement dans le milieu poreux sont simplifiés par l'introduction de paramètres de « fermeture » qui regroupent plusieurs phénomènes. Ces paramètres sont par exemple les phénomènes de transport de matière au sein du milieu poreux, où la structure géométrique est inhomogène regroupés en un terme de « dispersion », mais aussi les phénomènes de transfert entre le fluide et le grain de catalyseur, ou interne au grain de catalyseur, les phénomènes de dispersion thermiques et d'échange thermique en paroi du réacteur. Les corrélations permettant de décrire ces paramètres de « fermeture » sont complexes et habituellement déterminées de manière empirique.

V.2. Description du modèle numérique

L'écriture des équations de conservation de matière, d'énergie et de quantité de mouvement obtenues à partir de la méthode du V.E.R., ainsi que les paramètres de fermetures utilisés dans le modèle sont présentés ci-après.

Une modélisation hétérogène du réacteur-échangeur en deux dimensions à l'aide du logiciel COMSOL Multiphysics permet de résoudre le modèle numérique présenté ci-dessous avec une méthode par éléments finis. Ce modèle est issu des travaux de thèse de R. Try (2018).

L'équation de conservation de quantité de mouvement est résolue au sein du milieu poreux. Le transport de la matière est décrit à l'échelle du lit fixe et à l'échelle du grain de catalyseur où les équations de conservation de la matière sont résolues. Il en est de

même pour le transport de l'énergie, à l'échelle du lit fixe et du grain de catalyseur, ainsi qu'en paroi du réacteur.

V.2.1. Equation de conservation de la quantité de mouvement

L'équation de conservation de la quantité de mouvement, issue de l'équation de Navier Stokes, s'exprime de la manière suivante en régime dynamique et en négligeant les forces de gravitationnelles, inertielles et de cisaillement :

$$\frac{1}{\varepsilon}\frac{\partial \rho_g \boldsymbol{u}}{\partial t} = -\boldsymbol{\nabla} P - \frac{\mu}{K}\boldsymbol{u} \qquad \text{V.5}$$

Le gaz est supposé parfait dans l'ensemble des conditions opératoires. La masse volumique du mélange de gaz est calculée en considérant le mélange idéal.

La viscosité dynamique du gaz, μ, a été calculée selon les travaux de Todd et Young (2002), et la corrélation de Herning et Zipperer :

$$\mu_f = \frac{\sum_i x_i \mu_i \sqrt{M_i}}{\sum_i x_i \sqrt{M_i}} \qquad \text{V.6}$$

Le terme de gauche de l'équation V.5 représente l'accélération des particules de fluide et s'annule en régime permanent. Le terme de droite fait référence au modèle de Darcy.

Le coefficient K correspond à la perméabilité du milieu. Il est déterminée expérimentalement sur la version B du réacteur milli-structuré par R. Try, et est égal à 6,7 10^{-11} m^2.

La porosité externe du lit est calculée à partir de la masse volumique apparente du lit catalytique et de la masse volumique du grain mesurée par Oliveira *et al.* (2010) et égale à 1274 $kg.m^{-3}$:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_s} \qquad \text{V.7}$$

La porosité externe du lit catalytique est égale à 33,8%.

Les conditions aux limites de l'équation de conservation de la quantité de mouvement sont les suivantes :

- A l'entrée du réacteur, le débit massique est fixé :
$$-\boldsymbol{n}.(\rho_g.\boldsymbol{u}) = W^e$$
- A la sortie du réacteur, la pression est imposée :
$$p = p_s$$
- Aux parois du réacteur, l'écoulement normal est nul :
$$-\boldsymbol{n}.\rho\boldsymbol{u} = 0$$

V.2.2. Transport de la matière

V.2.2.1. Équation de conservation de la matière à l'échelle du lit fixe

L'équation de conservation de la matière pour l'espèce i s'écrit en régime dynamique par unité de volume de lit catalytique:

$$\frac{\partial \rho_g \omega_i}{\partial t} = -\nabla.(\rho_g \omega_i \boldsymbol{u}) - \nabla.\boldsymbol{j_i} + s_i \qquad (kg\ s^{-1}\ m^{-3}) \qquad \text{V.8}$$

Le terme $\frac{\partial \rho_g \omega_i}{\partial t}$ de l'équation V.8 représente l'accumulation de l'espèce i ; le terme $\nabla.(\rho_g \omega_i \boldsymbol{u})$ la variation de la densité de flux massique convectif de l'espèce i ; le terme $\boldsymbol{j_i}$, le flux de dispersion massique et le terme s_i, le terme source de matière.

Le terme source de matière s_i est modélisé par l'échange de matière entre le fluide et la surface externe du catalyseur :

$$s_i = a_s k_{s,i} M_i (C_{s,i} - C_{g,i})_{surf} \qquad \text{V.9}$$

Le coefficient d'échange de matière $k_{s,i}$ est calculé à partir de la corrélation de Satterfield, déterminée dans le cas d'un lit fixe (Trambouze et Euzen, 2004) :

$$k_{s,i} = \frac{0{,}36.u}{(1-\varepsilon)} Sc^{-0{,}67} Re_d^{-0{,}36} \qquad \text{V.10}$$

Les conditions aux limites de l'équation de conservation de la matière sont les

suivantes :

- A l'entrée du réacteur, la fraction massique de l'espèce $\boldsymbol{i}$ est imposée et égale à celle de l'alimentation

$$\omega_i = \omega_i^e$$

- A la sortie du réacteur, la densité de flux de dispersion est nulle :

$$-\boldsymbol{n}.\boldsymbol{j_i} = 0$$

- En paroi du réacteur, le flux total normal est nul :

$$-\boldsymbol{n}.\boldsymbol{N}_i = 0$$

V.2.2.2. Expression du coefficient de dispersion

Le flux de dispersion $\boldsymbol{j_i}$ de l'équation V.8 est exprimé par rapport au référentiel massique puisque les vitesses moyennes massiques sont utilisées dans l'expression de la conservation de quantité de mouvement.

D'après Bird *et al.* (2007), ce flux de dispersion s'exprime selon un modèle de diffusion de Fick, en fonction du gradient de la fraction massique du composé i et du coefficient de dispersion associé :

$$\boldsymbol{j_i} = -\rho D_{d,i} \boldsymbol{\nabla} w_i \qquad \text{V.11}$$

L'expression du coefficient de dispersion $D_{d,i}$ n'est pas évidente puisqu'il est défini ici pour un mélange multi-constituant dont aucune espèce n'est majoritaire ; le mélange est dit *concentré*. Or, les corrélations exprimant les coefficients de dispersion sont bien souvent définies pour des mélanges dilués et exprimées en fonction du gradient de concentration molaire du composé i (Delgado, 2006; Green et Perry, 2008) :

$$\boldsymbol{j_i^*} = -D_{d,i}^* \mathrm{M_i} \mathrm{C} \boldsymbol{\nabla} x_i \qquad \text{V.12}$$

Les coefficients de dispersion $D_{d,i}^*$ et $D_{d,i}$ ne sont pas égaux dans le cas de mélanges multi-constituants. Il est donc nécessaire de relier le flux de dispersion massique $\boldsymbol{j_i}$ au flux de dispersion molaire $\boldsymbol{j_i^*}$, de manière à utiliser les corrélations usuelles définissant les coefficient de dispersion molaire $D_{d,i}^*$. Pour cela, l'approximation du mélange moyenné est utilisée (Kee *et al.*, 2003):

$$\boldsymbol{j_i} = \left(\frac{1-\omega_i}{1-x_i}\right)\boldsymbol{j_i^*} \qquad \text{V.13}$$

Cette approximation suppose un mélange binaire entre le constituant $\boldsymbol{i}$ et tous les constituants différents de $\boldsymbol{i}$ – considérés comme un seul corps, avec des propriétés moyennées.

Le flux de dispersion $\boldsymbol{j_i}$ s'exprime alors par :

$$\boldsymbol{j_i} = -\left(\frac{1-\omega_i}{1-x_i}\right)\rho_i D_{d,i}^* \frac{\boldsymbol{\nabla} x_i}{x_i} \qquad \text{V.14}$$

L'expression du coefficient molaire de dispersion $D_{d,i}^*$ s'exprime en fonction d'une composante de diffusion effective dans le milieu poreux, indépendante de l'écoulement et d'une composante de dispersion dépendant de l'écoulement :

$$D_{d,i}^* = D_{eff,i}^* + D_{disp,i}^* \qquad \text{V.15}$$

La modélisation en deux dimensions de cette dispersion passe par l'écriture d'un tenseur diagonal exprimant d'une part la dispersion radiale $D_{d,rad,i}^*$ et d'autre part la dispersion axiale $D_{d,ax,i}^*$.

$$\begin{pmatrix} D_{d,rad,i}^* & 0 \\ 0 & D_{d,ax,i}^* \end{pmatrix}$$

Les corrélations de Gunn (1987) et d'Edward et Richardson (Green et Perry, 2008) sont respectivement utilisées pour évaluer ces coefficients de dispersion anisotropes.

$$\frac{D_{d,rad,i}^*}{D_{m,i}^*} = \frac{\varepsilon}{\tau} + \frac{Re_d Sc}{Pe_f} \qquad \text{V.16}$$

$$\frac{D_{d,ax,i}^*}{D_{m,i}^*} = \gamma_1\,\varepsilon + \gamma_2 Re_d Sc \qquad \text{V.17}$$

Où $\gamma_1 = 0{,}73$; $\gamma_2 = 0{,}5(1 + {}^{13\gamma_1\varepsilon}/_{Re_d Sc})$; $\tau = 1{,}2$;

$Pe_f = 40 - 29.\exp(-7/Re_d)$

Les coefficients de diffusion moléculaires des espèces i vis-à-vis des autres corps $D^*_{m,i}$ sont calculés à partir des équations de Maxwell dérivées par Wilke et Faibanks (1950) :

$$D^*_{m,i} = \frac{1 - x_i}{\sum_{k \neq i} \frac{x_k}{D_{i,k}}} \qquad \text{V.18}$$

Où $D_{i,k}$ sont les coefficients de diffusion binaire, calculés à partir de l'expression de Fuller *et al*, dans Todd et Young (2002) :

$$D_{i,k} = \frac{0{,}00143.T^{1{,}75}}{PM^{0,5}_{i,k}\left(V_i^{\frac{1}{3}} + V_k^{\frac{1}{3}}\right)^2} \qquad \text{V.19}$$

Avec $M_{i,k} = 2\left(M_i^{-1} + M_k^{-1}\right)^{-1}$ en kg mol^{-1};

V_i et V_k les volumes de diffusion de Fuller : $V_{H_2} = 6{,}12$; $V_{CO_2} = 26{,}7$; $V_{CH_4} = 25{,}14$; $V_{H_2O} = 18{,}07$; T en K ; P en bar et $D_{i,k}$ en cm^2 s^{-1}.

Il faut noter que l'utilisation de l'approximation des mélanges moyennés a pour conséquence de ne plus respecter l'équation de conservation de la masse puisque la somme des flux de dispersion n'est pas nulle. Une solution a été proposée par Kee *et al.* (2003) et consiste à omettre la résolution du bilan de matière d'une espèce, dont la composition est définie par rapport aux compositions des autres espèces. Dans le modèle, le dioxyde de carbone est utilisé pour fermer le système.

V.2.2.3. Équation de conservation de la matière à l'échelle du grain de catalyseur

L'équation de conservation de la matière pour l'espèce i à l'intérieur du grain de catalyseur s'écrit en régime dynamique :

$$\frac{\partial C_{s,i}}{\partial t} = -\nabla.\left(-D^*_{K,i}\nabla C_{s,i}\right) + \sum_j \nu_{i,j} r_j\,(t) \qquad (mol\ s^{-1}\ m^{-3}) \qquad \text{V.20}$$

Elle lie l'accumulation de l'espèce i à l'intérieur du grain de catalyseur au flux de dispersion interne et au terme source de matière, ce dernier étant décrit par les termes de réaction.

Le terme de dispersion $D_{K,i}^{*}$ fait intervenir le nombre de Knudsen. Ce dernier est défini comme le rapport entre le libre parcours moyen et le diamètre moyen des pores internes. Le diamètre moyen des pores du catalyseur utilisé est de 8 nm environ. Dans les conditions des essais, le nombre de Knudsen est de l'ordre de 10. La diffusion dans les pores interne est alors régie par le régime de Knudsen où les chocs contre les parois sont prépondérants devant les chocs entre particules (Chapman et Cowling, 1990). Le régime est dit *raréfié* et le coefficient de Knudsen effectif s'exprime alors :

$$D_{K,eff,i} = 1{,}534.\frac{\varepsilon_p}{\tau_p} d_p \sqrt{\frac{T}{M_i}} \qquad \text{V.21}$$

La porosité interne ε_p est estimée à 0,65 d'après le volume de pores analysé par la méthode BJH ($0{,}50\ cm^3\ g^{-1}$) et la masse volumique d'un grain de catalyseur égale à $1274\ kg\ m^{-3}$ (Oliveira *et al.*, 2010). La tortuosité des pores du catalyseur est par défaut prise égale à 3 (Ducamp, 2015).

Les cinétiques des réactions chimiques $r_j(t)$ sont calculées par :

$$r_j(t) = r_j(t=0) a_j(t) \qquad \text{V.22}$$

Les cinétiques des réactions chimiques initiales $r_j(t=0)$ sont issues de l'étude de cinétique intrinsèque de méthanation de CO_2, déterminée en l'absence de résistance au transfert externe et interne, entre 350°C et 450°C à pression atmosphérique. Les voies directe (Equation I.1) et indirecte (Equations I.2 et I.3) de la méthanation de CO_2 sont considérées (cf. Tableau II.2 page 112 et Tableau II.3 page 117). Les paramètres d'activités $a_j(t)$ ont été définis dans le Chapitre III.

Les conditions aux limites de l'équation V.20 sont les suivantes :

- A la surface du grain de catalyseur, les échanges de matière se déroulent entre la phase gaz et la surface du grain :

$$\boldsymbol{n}.\left(-D_{K,i}^{*}\boldsymbol{\nabla} C_{s,i}\right) = k_{s,i}(C_{g,i} - C_{s,i})$$

- Au centre du grain de catalyseur, le flux de matière est nul :

$$\boldsymbol{n}.\left(-D_{K,i}^{*}\boldsymbol{\nabla} C_{s,i}\right) = 0$$

V.2.3. Transport de l'énergie

V.2.3.1. Équation de conservation de l'énergie à l'échelle du lit fixe

L'expression de conservation de l'énergie s'exprime de la manière suivante en négligeant les variations de pression à faible vitesse de fluide ainsi que les dissipations visqueuses (cf. Annexe 4 – Simplification du bilan d'énergie à l'échelle du lit fixe):

$$\rho_g c_{p,g} \frac{\partial T_g}{\partial t} = -\rho_g c_{p,g} \boldsymbol{u}.\boldsymbol{\nabla} T_g - \nabla.\left(-\boldsymbol{\lambda_{eq}}.\boldsymbol{\nabla} T_g\right) + Q \qquad (W\ m^{-3}) \qquad \text{V.23}$$

Les capacités calorifiques molaires à pression constante, $c_{p,g}$, sont calculées d'après Todd et Young (2002).

Le terme $\boldsymbol{u}.\boldsymbol{\nabla} T_g$ représente le flux convectif et le terme $\lambda_{eq}.\boldsymbol{\nabla} T_g$ modélise le flux thermique dans le milieu poreux en considérant les phénomènes de conduction et de dispersion hydrodynamique moyennés dans le gaz et le grain.

Le terme source de chaleur Q est décrit par l'échange de chaleur entre la phase gaz et la surface externe du grain :

$$Q = a_s h_s \left(T_s - T_g\right)_{surf} \qquad \text{V.24}$$

Le coefficient d'échange thermique h_s est calculé à partir de la corrélation de Satterfield, déterminée dans le cas d'un lit fixe (Trambouze et Euzen, 2004) :

$$h_s = \frac{0{,}43}{(1-\varepsilon)} \left(c_{p,g} \rho_g u\right).Re_d^{-0{,}36} Pr^{-0{,}67} \qquad \text{V.25}$$

Les conditions aux limites de l'équation de conservation de l'énergie sont les suivantes :

- A l'entrée du réacteur, la température est imposée par la température d'entrée des gaz (supposée égale à la température opératoire)
$$T = T^e$$
- A la sortie du réacteur, le flux de dispersion thermique est nul
$$-\boldsymbol{n}.\left(-\lambda_{eq}.\boldsymbol{\nabla} T_g\right) = 0$$
- La densité de flux thermique aux parois du réacteur est définie par :
$$-\boldsymbol{n}.\left(-\lambda_{eq}.\boldsymbol{\nabla} T_g\right) = h_P\left(T_P - T_g\right)$$

V.2.3.2. Équation de conservation de l'énergie à l'échelle du grain de catalyseur

A l'échelle du grain de catalyseur, l'équation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\rho_s c_{p,s} \frac{\partial T_s}{\partial t} = -\nabla.(-\lambda_s \nabla T_s) + \sum_j r_j(t)(-\Delta_r H_j(T_s)) \qquad (W\,m^{-3}) \qquad \text{V.26}$$

La conductivité apparente de la particule de catalyseur λ_s est prise égale à $0{,}87\ W\,m^{-1}\,K^{-1}$. Ce terme est fonction de la porosité interne du catalyseur et est issu de l'identification paramétrique de la conductivité stagnante du lit de particules (Ducamp, 2015).

La capacité calorifique à pression constante du grain de catalyseur, $c_{p,s}$, a été déterminée par Oliveira *et al* (2010), et est égale à 1063 J kg^{-1} K^{-1}. L'équation V.26 lie la variation de l'enthalpie volumique du grain de catalyseur à un flux de conduction thermique et un terme source de chaleur lié aux réactions chimiques.

Les conditions aux limites de l'équation V.26 sont les suivantes :

- A la surface du grain de catalyseur, la densité de flux thermique entre la phase gaz et la surface du grain est définie par :

$$-\boldsymbol{n}.(-\lambda_s \nabla T_s) = h_s(T_s - T_g)$$

- Au centre du grain de catalyseur, la densité de flux thermique est nulle :

$$-\boldsymbol{n}.(-\lambda_s \nabla T_s) = 0$$

V.2.3.3. Modèle de représentation du transfert thermique à la paroi h_P - λ_{eq}

Le transfert thermique à la paroi est représenté ici avec un modèle $h_P - \lambda_{eq.}$

Ce modèle fait l'hypothèse que le transfert thermique à la paroi peut être représenté par un coefficient de dispersion thermique équivalent λ_{eq} indépendant de la

distance à la paroi et un coefficient d'échange à la paroi h_P. La densité de flux thermique entre le lit et la paroi est déterminée en supposant une discontinuité de température de T à T_P (Figure V.4).

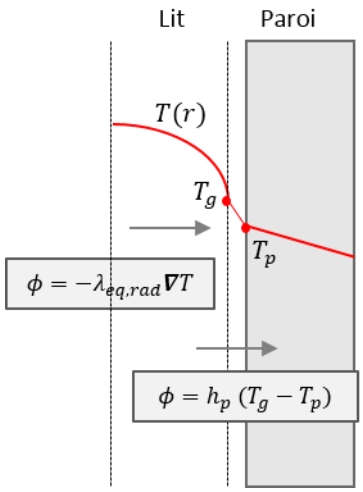


Figure V.4 : Modèle de représentation des transferts thermiques à la paroi $h_P - \lambda_{eq}$

La dispersion thermique équivalente du lit fixe étant anisotrope, la composante radiale a été identifiée au sein d'un lit d'extrudats à l'aide d'une corrélation (Ducamp, 2015) et réutilisée ici dans le cas d'un lit de poudre :

$$\frac{\lambda_{eq,rad}}{\lambda_g} = \frac{\lambda_{eq,0}}{\lambda_g} + 0{,}11.Pe_d \qquad \text{V.27}$$

La composante axiale est évaluée en utilisant la corrélation de Yagi *et al.* (Rohsenow *et al.*, 1998) :

$$\frac{\lambda_{eq,ax}}{\lambda_g} = \frac{\lambda_{eq,0}}{\lambda_g} + 0{,}75.Pe_d \qquad \text{V.28}$$

La conductivité stagnante du lit de poudre $\lambda_{eq,0}$ représente les transferts thermiques dans le milieu poreux en absence de flux. Elle est représentée par la corrélation suivante (Ducamp, 2015) :

$$\frac{\lambda_{eq,0}}{\lambda_g} = \left(\frac{0{,}87}{\lambda_g}\right)^{0{,}69} \qquad \text{V.29}$$

La conductivité du mélange de gaz, λ_g, est calculée à partir de la corrélation de Wassiljewa (Poling et Prausnitz, 2000):

$$\lambda_g = \sum_i \frac{x_i \lambda_i}{\sum_j x_j A_{i,j}} \qquad \text{V.30}$$

Avec λ_i calculé d'après (Todd et Young, 2002)

et $A_{i,j}$ donné par la modification de Mason et Saxena (Todd et Young, 2002) :

$$A_{i,j} = \frac{\varepsilon\left(1 + \left(\frac{\eta_i M_j}{\eta_j M_i}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{M_i}{M_j}\right)^{\frac{1}{4}}\right)^2}{\left(8\left(1 + \frac{M_i}{M_j}\right)\right)^{\frac{1}{2}}} \qquad \text{V.31}$$

Le coefficient de transfert à la paroi h_P représente les phénomènes de résistance thermique à la paroi. Il est évalué grâce à la corrélation de Ducamp (2015) :

$$Nu_P = \frac{h_P d}{\lambda_g} = 0{,}037.\frac{\lambda_{eq,0}}{\lambda_g} + 0{,}22.Re_d^{0,53} Pr^{0,71} \qquad \text{V.32}$$

l'indice P renvoyant à la paroi.

V.2.3.4. Equation de conservation de l'énergie dans la paroi du réacteur

Dans la paroi du réacteur, l'équation de conservation de l'énergie s'écrit :

$$\rho_P c_{p,P} \frac{\partial T_P}{\partial t} = -\nabla.(-\lambda_P \nabla T_P) \qquad \text{V.33}$$

La conductivité thermique de l'acier λ_P est prise égale à 17 $W.m^{-1}.K^{-1}$.

Les conditions aux limites sont les suivantes :

- A la frontière avec le lit catalytique, la densité de flux thermique est définie par :

$$-\boldsymbol{n}.(-\lambda_P \boldsymbol{\nabla} T_P) = h_P(T_g - T_P)$$

- A la frontière avec le fluide caloporteur, la densité de flux thermique est définie par :

$$-\boldsymbol{n}.(-\lambda_P \boldsymbol{\nabla} T_P) = h_c(T_c - T_P)$$

Le coefficient d'échange h_C, côté fluide caloporteur, est déterminé grâce à la corrélation de Colburn (Rohsenow *et al.*, 1998), avec D_h le diamètre hydraulique du canal caloporteur :

$$Nu_c = \frac{h_c D_h}{\lambda_c} = 0{,}023.Re_C^{0,8} Pr_C^{1/3} \qquad \text{V.34}$$

l'indice C renvoyant au fluide caloporteur. La corrélation de Colburn est valable pour les nombre de Reynolds compris entre 10^4 et 10^5 et des nombres de Prandt compris entre 0,5 et 3.

Dans le cas du réacteur-échangeur milli-structuré modélisé, le coefficient d'échange côté caloporteur h_c est de 4 kW m^{-2} K^{-1}. L'échange côté caloporteur n'est donc pas limitant.

V.3. Validation du modèle cinétique en modèle réacteur milli-structuré

Le réacteur-échangeur de méthanation de CO_2 est modélisé sur COMSOL Multiphysics pour vérifier le modèle cinétique établi au Chapitre II (cf. pages 112 et 117). Pour cela, les conversions de CO_2 simulées et les profils de température calculés sont comparés aux résultats expérimentaux obtenus par R. Try (2018) en réacteur monocanal milli structuré à lit fixe finement instrumenté en thermocouples (version B du réacteur présenté page 161).

V.3.1. Géométrie et hypothèses du modèle

Le réacteur utilisé est un réacteur monocanal milli-structuré à section

rectangulaire. Une modélisation très rigoureuse de ce réacteur suppose une modélisation en trois dimensions. Cependant, l'utilisation de ce modèle 3D en régime transitoire pour simuler le vieillissement du catalyseur conduirait à des temps de calcul inacceptables (à moins de disposer de ressources de calculs importantes).

Une réduction d'échelle est alors réalisée pour réduire les temps de calcul. Le modèle utilisé est un modèle axisymétrique en deux dimensions pour lequel le diamètre du canal réactif a été calculé de manière à conserver le rapport entre le volume réel du lit et la surface d'échange du canal de section rectangulaire. La longueur du canal est prise égale à la longueur réelle. De cette façon, le volume de lit modélisé est inférieur au volume réel. En conséquence, le débit d'alimentation est adapté pour conserver un GHSV identique au GHSV réel :

$$Q_{mod} = Q_{réel} \frac{S_{mod}}{S_{reel}} \qquad \text{V.35}$$

De plus, la modélisation 2D axisymétrique suppose un échange avec le fluide caloporteur sur toute la paroi externe du canal alors qu'il ne s'effectue en réalité que de part et d'autre de la hauteur du canal réactif (Figure V.5).

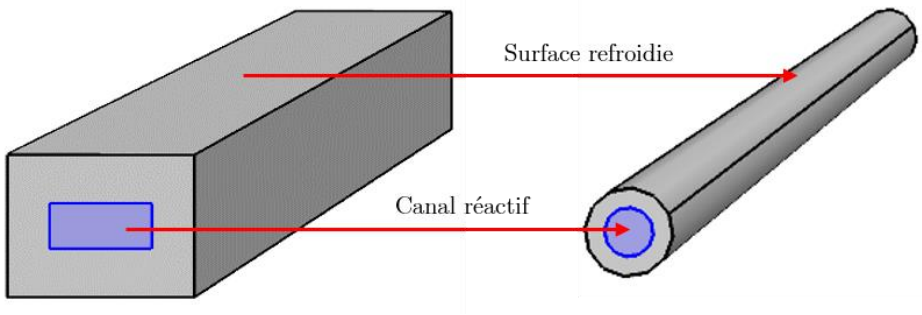


Figure V.5 : Réduction d'échelle du modèle trois dimensions (à gauche) en modèle deux dimensions axisymétrique (à droite), d'après (Try, 2018)

La réduction d'échelle en modèle 2D axisymétrique a été validée par R. Try dans ses travaux de thèse (2018). Les profils de température au centre du lit et à la paroi du réacteur obtenus avec le modèle 2D axisymétrique ont été comparés à ceux obtenus avec un modèle 3D complet pour une température opératoire de 280°C, une pression opératoire de 2,5 bar et un GHSV égal à 15 600 h^{-1} (Figure V.6). Le modèle 2D axisymétrique sous-estime de quelques degrés les températures au centre du lit ainsi qu'en proche paroi. Les profils de température calculés dans la paroi sont quant à eux similaires.

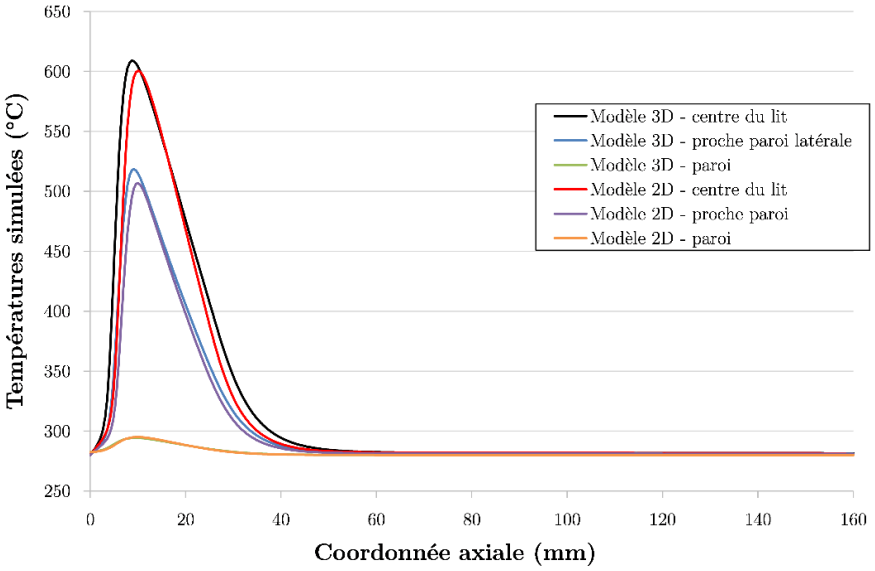


Figure V.6 : Profils de température au centre du lit fixe, en proche paroi côté lit fixe et dans la paroi calculés le long du réacteur avec les modèles 3D et 2D axisymétrique pour une température opératoire de 280°C, une pression de 2,5 bar et un GHSV égal à 15 600 h^{-1} d'après (Try, 2018)

Le catalyseur est représenté comme une extra-dimension, résolue en chaque point du maillage dans le volume de lit catalytique. Les grains sont supposés sphériques.

V.3.2. Validation du modèle cinétique

V.3.2.1. Comportement thermique du réacteur et taux de conversion de CO_2

L'influence de la température opératoire sur le comportement du réacteur est calculée entre 250°C et 300°C, pour une pression opératoire de 2,5 bar et un GHSV égal à 15 600 h^{-1} (1,00 NL min^{-1} d'H_2 et 0,25 NL min^{-1} de CO_2). Le taux de conversion est calculé par un bilan carbone d'après les flux molaires simulés en sortie de réacteur :

$$X_{CO_2} = \frac{F_{CH_4,s} + F_{CO,s} + 2F_{C_2H_6,s}}{F_{CH_4,s} + F_{CO,s} + 2F_{C_2H_6,s} + F_{CO_2,s}} \quad \text{V.36}$$

Deux séries de résultats expérimentaux sont utilisées pour comparer aux résultats de simulation du comportement du réacteur, lesquelles ont été obtenues sur deux

chargements de catalyseur commercial Ni/Al_2O_3 différents. Dans les deux cas, le catalyseur a été réduit sous flux 50% H_2/50% Ar à 2,5 bar, à 5°C/min jusqu'à 300°C, puis un palier de 4h à 300°C. Les essais expérimentaux ont été réalisés par R. Try (2018) avec la version B du réacteur monocanal milli structuré. Dans ces tests, le premier thermocouple se situe au niveau du fritté d'entrée pour connaitre la température d'entrée des gaz, et les 31 thermocouples suivants sont positionnés au centre du lit catalytique (+/- 1mm), espacés les uns des autres de 5 mm.

Le taux de conversion de CO_2 expérimental est calculé par un bilan de matière rapporté au nombre de moles de CO_2, après mesure du taux de CH_4 en sortie (gaz sec), en supposant une sélectivité en méthane égale à 1, avec R = 4, rapport initial entre H_2 et CO_2 (cf. Equation IV.1)

La Figure V.7 (a) représente l'évolution du taux de conversion de CO_2 mesuré en sortie de réacteur et calculé par le modèle en fonction de la température opératoire. De façon générale, le comportement du réacteur est relativement bien décrit. Et une bonne répétabilité est vérifiée expérimentalement.

Concernant les faibles températures opératoires, c'est-à-dire celles inférieures à 265°C, l'élévation de température au sein du réacteur est faible ; elle est inférieure à 30°C, (*cf.* Figure V.7 (b)). Dans ces conditions, l'écart relatif entre les taux de conversion calculé et mesuré peut être assez élevé, de l'ordre de 45% maximum. Cela peut être lié au fait que la cinétique est utilisée en dehors de sa gamme de validité de température, puisque les températures varient entre 250 et 300°C seulement alors que la cinétique a été établie entre 350 et 450°C.

Au contraire, lorsque l'élévation de température au sein du réacteur est élevée, c'est-à-dire pour des températures opératoires supérieures à 270°C, l'écart relatif entre le taux de conversion calculé et mesuré est relativement faible, de l'ordre de 10% maximum. Cet écart peut s'expliquer par le fait que la cinétique initiale (à t = 0) a été établie après une étape de stabilisation de l'activité catalytique avec des cycles de température. Le modèle cinétique simule donc une activité stabilisée du catalyseur et donc plus faible que l'activité du catalyseur avant la période de stabilisation. Or, les résultats expérimentaux présentés ici sont obtenus sans cette étape de stabilisation. Il est alors cohérent que les résultats expérimentaux de conversion de CO_2 initiaux soient supérieurs aux résultats modélisés.

En ce qui concerne la gamme de température opératoire 265-270°C, le comportement du réacteur n'est pas bien décrit. Cependant, lorsque la température

opératoire varie de seulement 5°C, le réacteur passe d'un état où l'élévation de température se situe autour de 30°C à un état où l'élévation se situe autour de 300°C.

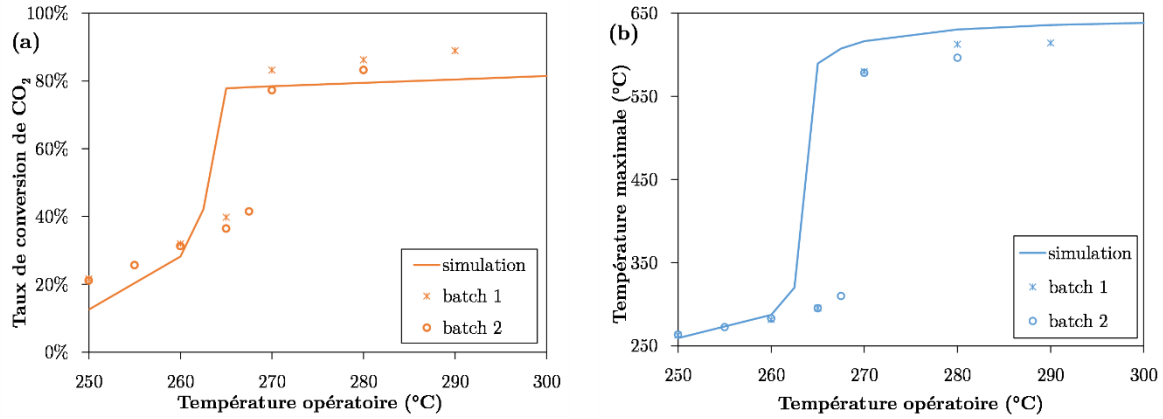


Figure V.7 – (a) Evolution du taux de conversion de CO_2 et (b) évolution de la température maximale mesurés sur deux lots de catalyseur et calculés en fonction de la température opératoire, pour une pression opératoire de 2,5 bar et des débits d'H_2 de 1,00 Nl/min et de CO_2 de 0,25 Nl/min (modèle h_p - λ_{eq})

V.3.2.2. Profil de température au sein du lit fixe

Le réacteur utilisé pour les essais expérimentaux étant finement instrumenté en thermocouples, il permet de mesurer assez précisément le profil de température au centre du lit catalytique. La Figure V.8 représente les profils de température au sein du réacteur pour des températures opératoires de 250, 260°C et 270, 280°C, à la pression de 2,5 bar et pour un GHSV égal à 15 600 h^{-1}.

Sur la Figure V.8 (a), les profils de température simulés pour des températures opératoires de 250 et 260°C ne représentent pas correctement les profils de température mesurés au sein du réacteur. En effet, les températures maximales sont mesurées au niveau du thermocouple n°5 (soit à une vingtaine de millimètre du début du lit catalytique), tandis qu'elles sont simulées au niveau de la moitié du canal réactif, avec des profils largement plus lissés que ceux obtenus expérimentalement.

Sur la Figure V.8 (b), il est visible que les profils de température au centre du lit catalytique obtenus lors des chargements 1 et 2 ne se superposent pas. Pour une température opératoire de 270°C, le maximum de température, mesuré au niveau du

thermocouple n°6 pour le premier chargement, est mesuré au niveau du thermocouple n°7 pour le deuxième chargement. La position du pic de température expérimentale est donc précise à +/- 5 mm d'un chargement à l'autre. Il en est de même pour une température opératoire de 280°C, puisque les deux profils de température mesurés sont espacés de 2 thermocouples. La position du pic est donc précise à +/- 10 mm. Au regard de ces considérations, les profils modélisés pour des températures opératoires de 270 et 280°C représentent relativement bien le comportement réel du réacteur. Il apparait cependant que la largeur du pic de température est plus fine expérimentalement que celle modélisée. Cela peut être lié au modèle de représentation du transfert thermique à la paroi.

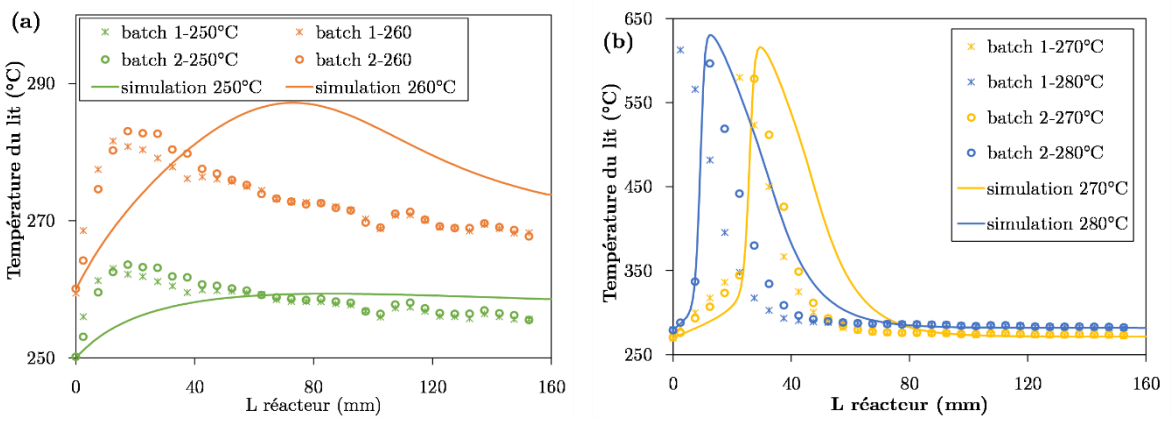


Figure V.8 – Profils de température mesurés sur deux lots de catalyseur et calculés au centre du lit catalytique du réacteur-échangeur milli-structuré finement instrumenté en thermocouples – (a) pour une faible élévation de température au sein du réacteur et (b) pour une forte élévation de température au sein du réacteur, à la pression de 2,5 bar et des débits d'H_2 de 1,00 NL/min et de CO_2 de 0,25 NL/min (modèle h_p-λ_{eq})

V.4. Modélisation de la désactivation

V.4.1. Modélisation simplifiée de la désactivation

L'étude expérimentale de mesure des performances catalytiques menée sur les échantillons de catalyseurs *post mortem* prélevés en réacteur milli-structuré a permis d'établir que l'activité catalytique est quasiment proportionnelle à la surface métallique de nickel. Une première modélisation de la désactivation du catalyseur en réacteur milli-

structuré est testée en considérant que le paramètre d'activité s'écrit comme le rapport S/S_0, défini comme le rapport entre la surface métallique au temps t et la surface initiale égale à 10 m^2 g^{-1}. Dans ces conditions, il n'y a pas de distinctions de perte d'activité catalytique entre les trois réactions considérées puisqu'on impose :

$$a(t) = \frac{r(t,T,p_i)}{r(t_0,T,p_i)} = \frac{S(t)}{S_0} \quad \text{V.37}$$

La loi de désactivation est alors obtenue à partir de la loi de frittage des particules métalliques (Equation III.4 page 141) :

$$-\frac{da}{dt} = k_{sint,0} \exp\left(-\frac{Ea_{sint}}{RT}\right)\left(\frac{p_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^p (a - a_{eq})^2 \quad \text{V.38}$$

Les paramètres de cette loi sont alors ceux définis page 143, le paramètre d'activité à l'équilibre a_{eq} est égal à 0,19. Il est défini comme le paramètre d'activité atteint pour un temps de réaction infiniment long.

L'Equation V.38 est implémentée dans le modèle réacteur multi-dimensions pour modéliser le comportement du réacteur pendant 1000 h de réaction à 300°C et 3,5 bar et pour un GHSV de 12 500 h^{-1} (0,80 NL min^{-1} d'H_2 et 0,20 NL min^{-1} de CO_2).

V.4.1.1. Résultats de la simulation avec la version B du réacteur milli-structuré

Il est mis en évidence, Figure V.9 (a) que le point chaud du réacteur se déplace très peu le long du réacteur au cours du vieillissement avec cette modélisation. En effet, localisé à la proche entrée du réacteur initialement, il est situé à 1 cm de l'entrée du réacteur après 30 h sous flux réactionnel, puis à 2 cm de l'entrée après 50 h sous flux. Ce déplacement est soudain entre 25 et 30 h, ainsi qu'entre 45 et 50 h. Parallèlement, le profil d'activité est présenté en Figure V.9 (b). Au niveau de la zone du point chaud, l'activité diminue et tend à se rapprocher de l'activité à l'équilibre. Un épaulement est observé sur les profils de paramètre d'activité après 30 et 50 h de réaction. Les épaulements restent visibles sur les profils des paramètres d'activité suivants.

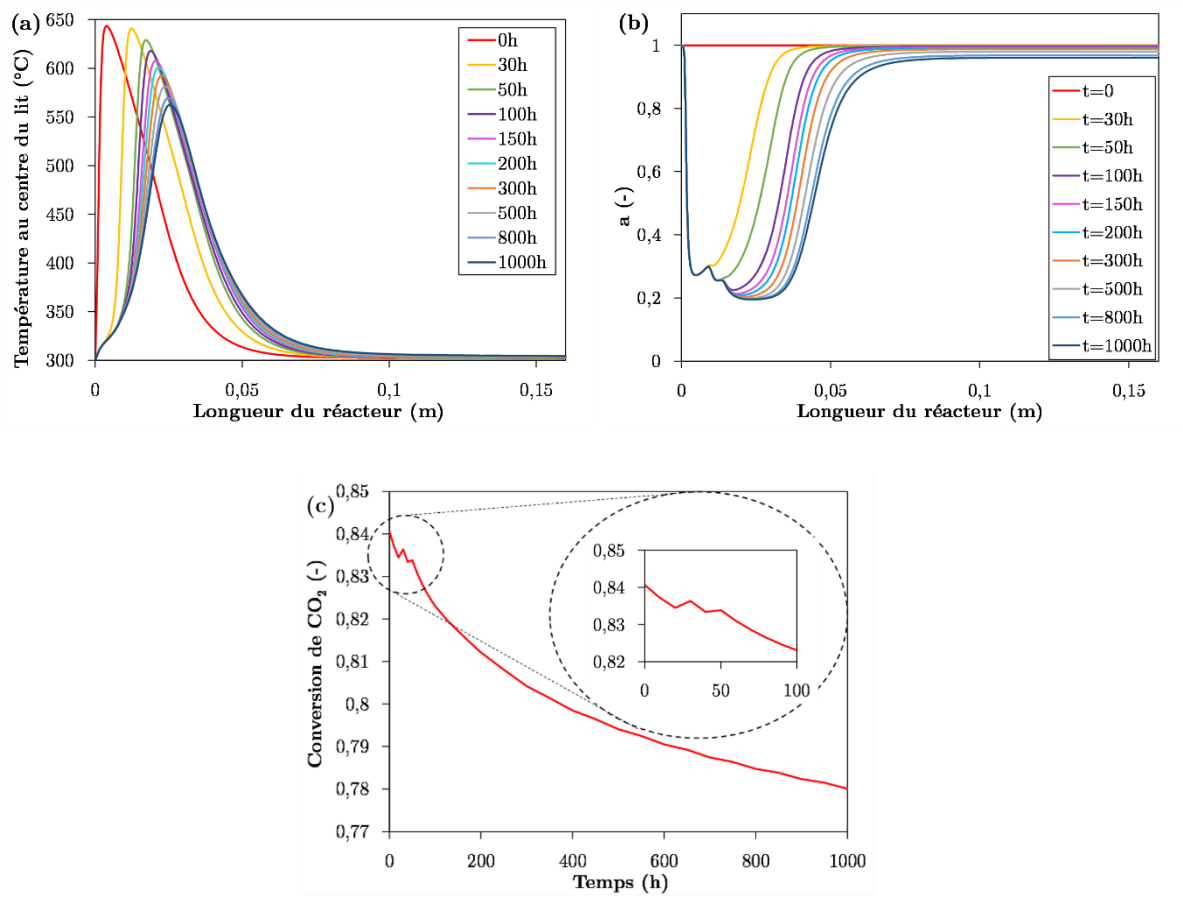


Figure V.9 – Evolution temporelle (a) du profil de température et (b) du profil de paramètre d'activité calculé au centre du lit catalytique avec la modélisation de désactivation simplifiée au cours d'un vieillissement de 1000 h à la température opératoire de 300°C, à la pression de 3,5 bar et pour un débit égal à 1,00 NL min^{-1} ($H_2/CO_2 = 4$) ; (c) Evolution de la conversion de CO_2 en sortie de réacteur au cours du même vieillissement

Entre l'état initial et 25 h de réaction, le maximum de température diminue, suite à la désactivation progressive de la zone du point chaud. Cela entraîne une diminution de la conversion de CO_2 locale ainsi qu'en sortie de réacteur. Le déplacement soudain du point chaud, entre 25 et 30 h, occasionne alors une ré-augmentation de la conversion de CO_2 en sortie de réacteur, présentée Figure V.9 (c), après 30 h de réaction. En effet, le maximum de température atteint après le déplacement du point chaud est supérieur au maximum avant son déplacement. Il est possible que cela soit lié à un phénomène dynamique corrélé au déplacement du point chaud dans une zone de catalyseur frais.

Le même phénomène intervient entre 30 et 45 h et conduit au déplacement soudain du point chaud entre 45 et 50 h de réaction. L'évolution de la conversion de CO_2 au cours du temps, présentée Figure V.9 (c) est alors non-monotone.

Entre 50 et 1000 h de vieillissement, le pic de température se déplace très légèrement vers l'aval du réacteur. Et le maximum de température simulé diminue au cours du temps sous flux jusqu'à atteindre la température de 550°C en 1000 h de vieillissement. Parallèlement, la conversion de CO_2 diminue lentement de 83 et 78%. La sélectivité en CH_4 modélisée est proche de l'unité pendant les 1000 h de réaction.

Comparaison avec les résultats expérimentaux

Les résultats de simulation de conversion de CO_2 sont alors confrontés aux résultats expérimentaux obtenus avec la version B du réacteur monocanal et sont présentés Figure V.10 (a). Il apparait que le modèle sous-estime la conversion initiale puisque les résultats de simulation prédisent un taux de conversion de 84% contre 93% expérimentalement. Une explication de cet écart est proposée page 210.

La Figure V.10 (b) représente une comparaison des évolutions de conversion de CO_2 expérimentale et modélisée, normalisées à la conversion initiale. Globalement, il apparait que le taux de conversion de CO_2 modélisé décroit de façon similaire à ce qui est observé expérimentalement.

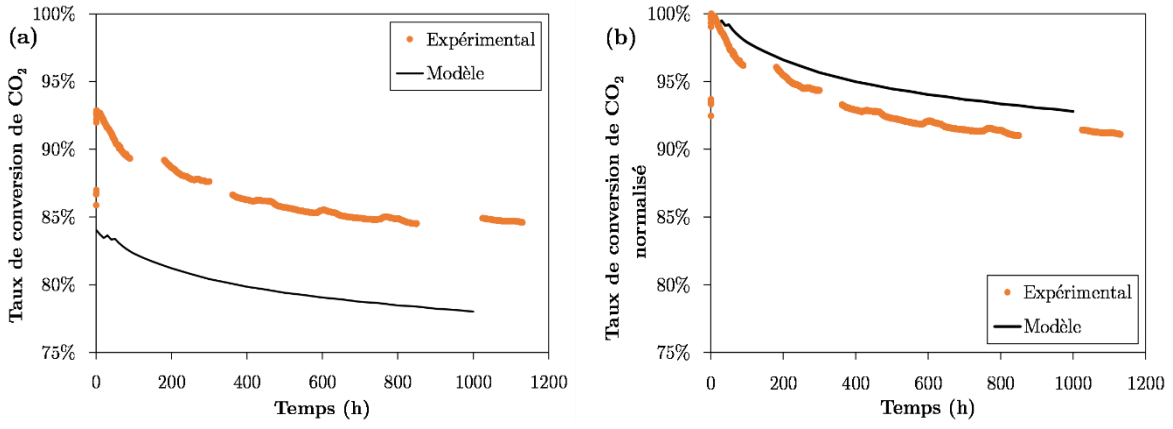


Figure V.10 – (a) Comparaison de l'évolution de la conversion de CO_2 en sortie du réacteur milli-structuré modélisée avec la loi de désactivation simplifiée et expérimentale à la température opératoire de 300°C ; 3,5 bar ; 12 500 h^{-1} ; (b) Comparaison des conversions normalisées à la conversion initiale (mêmes conditions opératoires)

Entre 0 et 200 h de réaction cependant, la vitesse de dégradation des performances semble bien plus importante expérimentalement que celle modélisée avec la loi de désactivation simplifiée. Mais, il faut considérer que le modèle simule une condition d'entrée de température égale à 300°C. Or, la température d'entrée n'est pas mesurée expérimentalement. Il est probable que cette température soit en réalité supérieure à 300°C à cause de la proximité du pic de température avec la proche entrée du réacteur et des phénomènes de conduction thermique dans la paroi du réacteur et dans les grains.

Une autre possibilité serait donc de modéliser le réacteur milli-structuré en imposant un flux de chaleur en entrée de réacteur comme condition à la limite de l'équation de conservation de l'énergie, à la place d'une température. Cette condition à la limite d'entrée estime le flux de chaleur connaissant la température amont, ici égale à 300°C :

$$-\boldsymbol{n}.\left(-\lambda_{eq}.\boldsymbol{\nabla}T_g\right) = \rho\left(\int_{T^e}^{T} c_{p,g}\,dT\right)\boldsymbol{u}.\boldsymbol{n} \qquad \text{V.39}$$

Les résultats de la simulation en régime permanent sont présentés Figure V.11. Il apparaît, avec cette condition à la limite, que la température d'entrée au centre du lit est égale à 530°C, tandis qu'elle est égale à 470°C en paroi refroidie.

Comme la désactivation du catalyseur est fortement liée aux températures atteintes, il est probable que la désactivation modélisée soit sous-estimée lorsque la condition à la limite d'entrée est une condition de température.

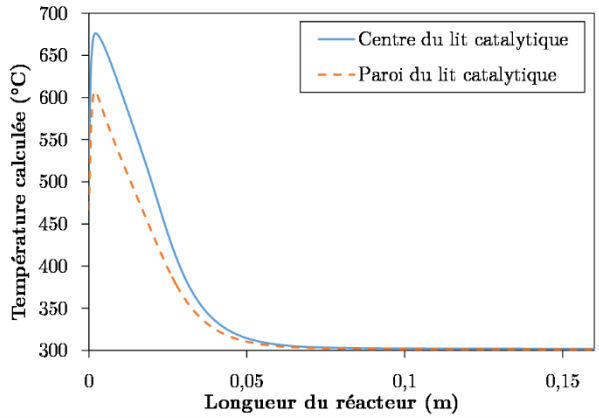


Figure V.11 – Profil de température calculée au centre et en paroi du lit catalytique en imposant un flux de chaleur comme condition à la limite d'entrée

Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir les résultats de la modélisation de la désactivation du catalyseur en imposant un flux de chaleur en entrée du réacteur, puisque les simulations temporelles sont assez coûteuses en temps de calcul.

Néanmoins, au vu des échelles de temps modélisées, les deux premières centaines d'heures ne semblent pas capitales. De plus, la tendance de conversion de CO_2 modélisée entre 350 et 1000 h de réaction est très similaire à celle observée expérimentalement.

V.4.1.2. Résultats de la simulation avec la version A du réacteur milli-structuré

Le comportement de la version A du réacteur milli-structuré est très ressemblant à celui de la version B. On observe, de la même manière, le déplacement du pic de température vers l'aval du réacteur au cours du vieillissement du catalyseur et des épaulements sur le profil du paramètre d'activité.

Comparaison avec les résultats expérimentaux

Les résultats de simulation de conversion de CO_2 normalisée à la conversion initiale sont alors confrontés aux résultats expérimentaux obtenus avec la version A du réacteur monocanal et sont présentés Figure V.12. Il apparait que le modèle de désactivation simplifiée représente relativement bien les points expérimentaux pendant les 1000 heures de vieillissement. L'interruption de l'essai, survenu après 250 h de réaction, entraîne une augmentation du taux de conversion qui n'est pas prise en compte lors de la simulation. L'aspect transitoire de cette « réactivation » du catalyseur n'a pas été étudié, et les causes en sont donc inconnues. Il faut toutefois considérer que cette réactivation du catalyseur est très faible (de l'ordre du pourcent).

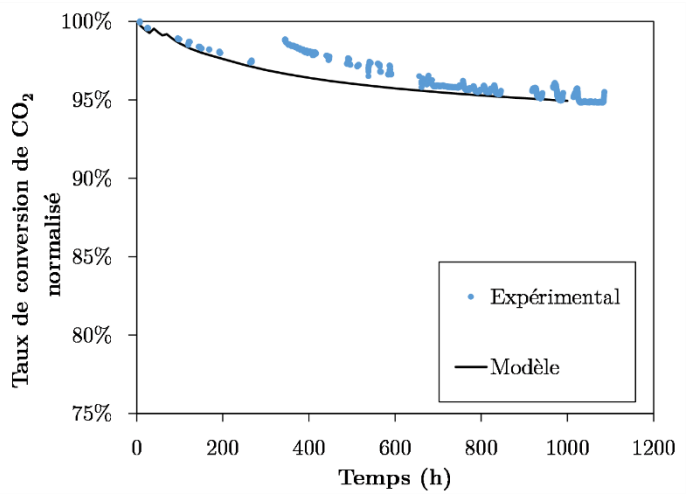


Figure V.12 – Comparaison des évolutions de conversion de CO_2 expérimentale et modélisée avec la loi de désactivation simplifiée, normalisées à la conversion initiale, en sortie du réacteur milli-structuré (version A) à la température opératoire de 300°C ; 3,5 bar ; 12 500 h^{-1}

V.4.2. Modélisation avec les lois de désactivation établies

Dans le Chapitre III, les paramètres d'activité déterminés pour les trois réactions ont été exprimés linéairement en fonction des surfaces métalliques rapportées à la surface initiale de nickel métallique égale à 10 m^2 g^{-1} (cf. page 152). Néanmoins, une rupture de pente est observée pour une surface métallique égale à 4 m^2 g^{-1}. Dans le but d'implémenter des lois de désactivation continues sur la gamme de surface métallique [2-10] m^2 g^{-1} dans le logiciel COMSOL Multiphysics, les points expérimentaux ont été modélisés, Figure V.13, avec des lois logarithmiques pour les paramètres d'activité de méthanation de CO et de RWGS. Le paramètre d'activité de méthanation de CO_2 est, quant à lui, mieux représenté avec une loi linéaire. Les lois d'activité s'expriment alors par :

$$a_{CO_2 meth}(t) = 1{,}84\ S(t)/S_0 - 0{,}16 \qquad \text{V.40}$$

$$a_{CO\ meth}(t) = 0{,}57 \ln(S(t)/S_0) + 1{,}46 \qquad \text{V.41}$$

$$a_{RWGS}(t) = 1{,}02 \ln(S(t)/S_0) + 2{,}01 \qquad \text{V.42}$$

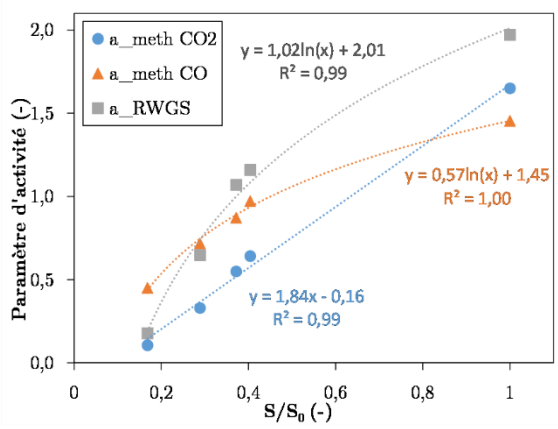


Figure V.13 - Evolution des paramètres d'activité de chaque réaction avec le rapport des surfaces S/S_0

La validité de ces lois d'activité a été vérifiée de la même manière qu'en IV.3.3.3 (cf. page 183) en comparant les performances catalytiques modélisées par un réacteur piston isotherme avec celles obtenues expérimentalement sur les échantillons *post mortem* prélevés sur la version A du réacteur monocanal. Similairement aux lois d'activité linéaires, les lois d'activité logarithmiques permettent d'obtenir relativement facilement une estimation des performances catalytiques (en $mmol_{CH4}$ min^{-1} g^{-1}) des échantillons vieillis entre 1 et 1000 h et prélevés en zones 1 et 2 du réacteur sur les tests catalytiques à 350°C. La précision de la méthode est évaluée à 30%, comme l'illustrent les courbes de parité de la Figure V.14.

Les lois de désactivation sont alors obtenues à partir de la loi de frittage des particules métalliques (Equation III.4 page 141) :

$$-\frac{da_{CO_2meth}}{dt} = \frac{k_{sint,0}}{x}\exp\left(-\frac{Ea_{sint}}{RT}\right)\left(\frac{p_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^{p}\left(a_{CO_2meth} - a_{CO_2meth,eq}\right)^{2} \quad \text{V.43}$$

$$-\frac{da_{COmeth}}{dt} = y_1\, k_{sint,0}\exp\left(-\frac{Ea_{sint}}{RT}\right)\left(\frac{p_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^{p}\exp\left(\frac{a_{CO\ meth} - y_2}{y_1}\right)\left(1 - \exp\left(\frac{a_{COmeth,eq} - a_{COmeth}}{y_1}\right)\right)^{2} \quad \text{V.44}$$

$$-\frac{da_{RWGS}}{dt} = z_1\, k_{sint,0}\exp\left(-\frac{Ea_{sint}}{RT}\right)\left(\frac{p_{H_2O}}{P_{H_2}}\right)^{p}\exp\left(\frac{a_{CO\ meth} - z_2}{z_1}\right)\left(1 - \exp\left(\frac{a_{RWGS,eq} - a_{RWGS}}{z_1}\right)\right)^{2} \quad \text{V.45}$$

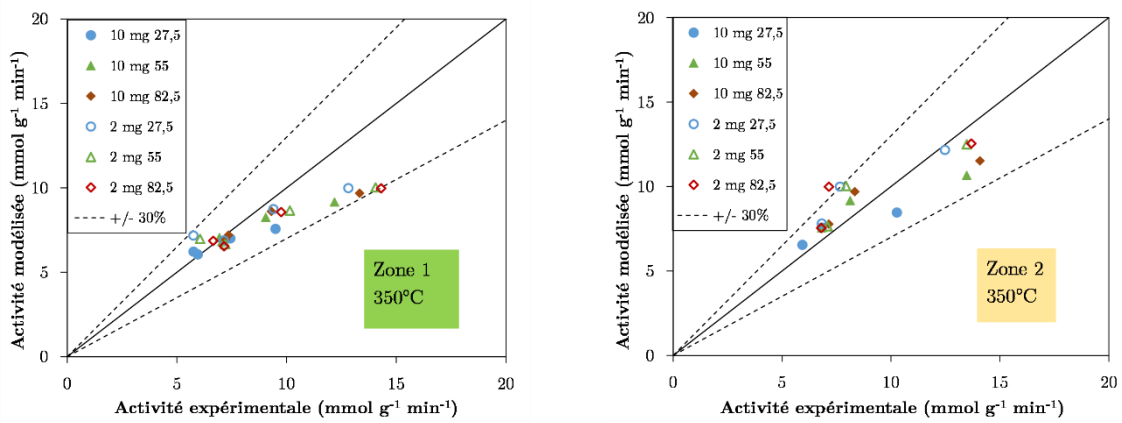


Figure V.14 – Courbe de parité des performances catalytiques expérimentale et modélisée avec les lois d'activité logarithmiques à 350°C en mélange $H_2/CO_2/N_2$ = 73/18/9, $Q_{N,réel}$ = 27,5ml (STP) min^{-1} – $m_{réelle}$ = 10 mg pour les échantillons vieillis en réacteur et prélevés en zones 1 et 2 après 1, 20, 50, 200 et 1000 h sous flux réactionnel – précision à +/- 30%)

Les paramètres des lois de désactivation sont alors ceux de la loi de frittage des particules métalliques définis page 143, ainsi que les paramètres définis dans le Tableau V.1. Pour chaque réaction, un paramètre d'activité à l'équilibre est calculé à partir de la surface à l'équilibre S_{eq} déterminée dans le Chapitre III ($S_{eq} = 1{,}9\ m^2 g^{-1}$). Elle est définie comme le paramètre d'activité atteint pour un temps de réaction infiniment long.

Tableau V.1 – Paramètres des lois de désactivation logarithmiques

Méthanation de CO_2	$x = 1{,}83$		$a_{CO_2meth,eq} = 0{,}18$
Méthanation de CO	$y_1 = 0{,}57$	$y_2 = 1{,}46$	$a_{COmeth,eq} = 0{,}51$
RWGS	$z_1 = 1{,}02$	$z_2 = 2{,}01$	$a_{RWGS,eq} = 0{,}31$

Les Equations V.43, V.44 et V.45 sont implémentées dans le modèle réacteur multi-dimensions pour simuler le comportement du réacteur pendant 1000 h de réaction à 300°C et 3,5 bar et pour un GHSV de 12 500 h^{-1} (0,80 NL min^{-1} d'H_2 et 0,20 NL min^{-1} de CO_2).

Résultats de la simulation avec la version B du réacteur milli-structuré

L'évolution du taux de conversion de CO_2 modélisé au cours de la réaction est présentée Figure V.15. Il apparaît que cette évolution n'est pas monotone entre 100 et 250 h, comme précédemment évoqué avec la modélisation simplifiée de la désactivation. Ensuite, le taux de conversion diminue continuellement entre 250 et 1000 h de réaction de 83 à 81%. La sélectivité en méthane simulée est proche de l'unité pendant les 1000 h de réaction.

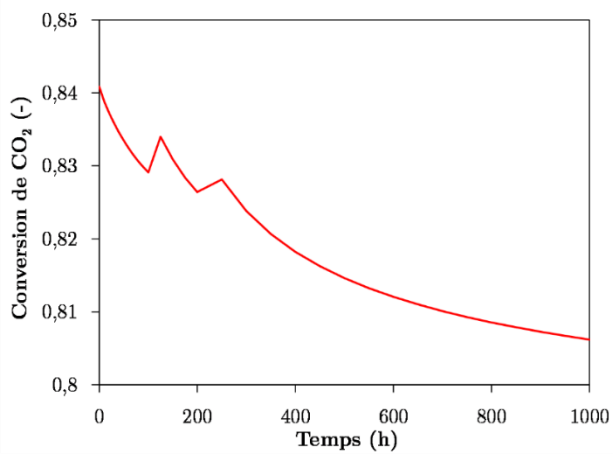
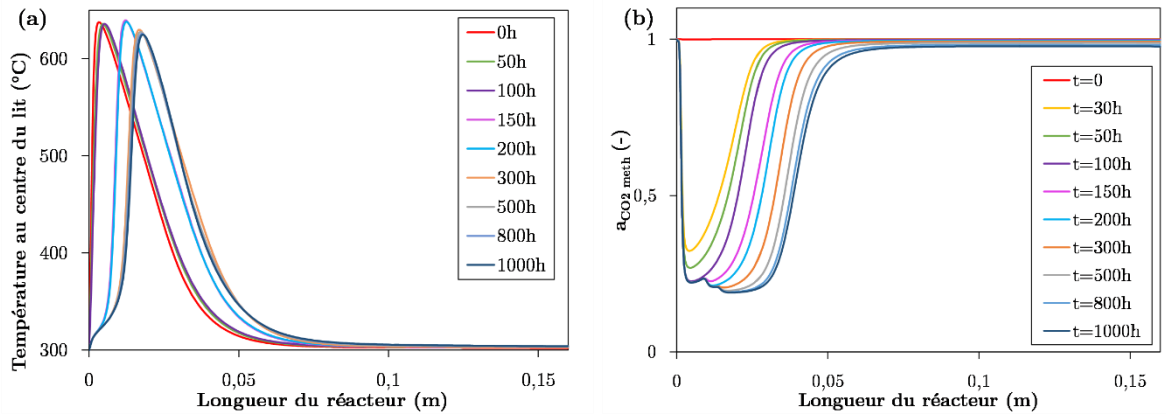


Figure V.15 – Evolution de la conversion de CO_2 au cours de 1000 h de réaction à la température opératoire de 300°C, à la pression de 3,5 bar et pour un débit égal à 1 NL min^{-1} ($H_2/CO_2 = 4$)

De la même manière qu'avec la modélisation simplifiée, il est mis en évidence, Figure V.16 (a), que le déplacement de la zone du point chaud est soudain. L'échelle de temps n'est cependant pas la même, puisque le premier déplacement est observé après 100 h de réaction et le second après 200 h de réaction.



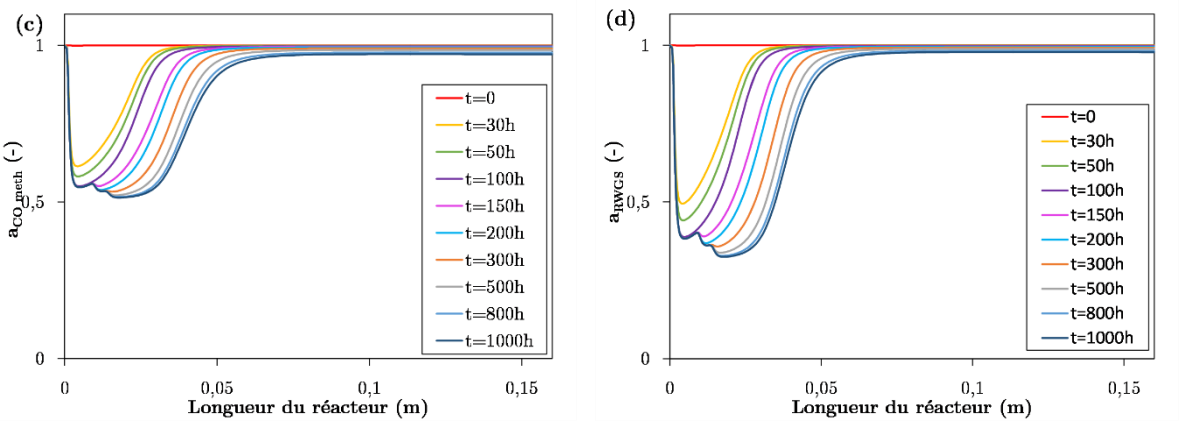


Figure V.16 – Evolution temporelle (a) du profil de température et (b) du profil de paramètre d'activité pour la réaction de méthanation de CO_2 ; (c) pour la réaction de méthanation de CO et (d) pour le réaction de RWGS calculé au centre du lit catalytique avec le modèle de désactivation complet au cours d'un vieillissement de 1000 h à la température opératoire de 300°C, à la pression de 3,5 bar et pour un débit égal à 1 NL min^{-1} ($H_2/CO_2 = 4$)

Les profils des paramètres d'activité présentés Figure V.16 (b), (c) et (d) sont très similaires aux profils du paramètre d'activité obtenus avec la précédente modélisation et des épaulements sont observés lors du déplacement de la zone de point chaud. Au niveau de la zone du point chaud, l'activité diminue et tend à se rapprocher de l'activité à l'équilibre définie pour chaque réaction.

Entre 300 et 1000 h de réaction, la zone du point chaud ne se déplace plus vers l'aval du réacteur. Contrairement à la modélisation simplifiée, la température maximale atteinte au niveau de la zone du point chaud ne diminue quasiment pas durant cette période.

Une étude de sensibilité au pas de temps a été réalisée en divisant le pas de temps par 5, les mêmes résultats de simulation ont été obtenus. Une étude de sensibilité au pas d'espace a été réalisée en régime permanent en divisant le pas d'espace par 3, et un écart de taux de conversion relatif de 0,01% a été obtenu.

Comparaison avec les résultats expérimentaux

Les résultats de simulation de conversion de CO_2 normalisés à la conversion initiale sont alors confrontés à l'évolution du taux de conversion de CO_2 expérimental

(normalisée à la conversion initiale) obtenu avec la version B du réacteur monocanal. Ils sont présentés Figure V.17. Globalement, il semble que la vitesse de dégradation des performances modélisée soit plus faible que celle observée expérimentalement. De la même manière qu'avec la modélisation simplifiée de la désactivation, les premières centaines d'heures sont assez mal représentées. Néanmoins, la tendance entre 350 et 1000 h de fonctionnement semble être relativement bonne.

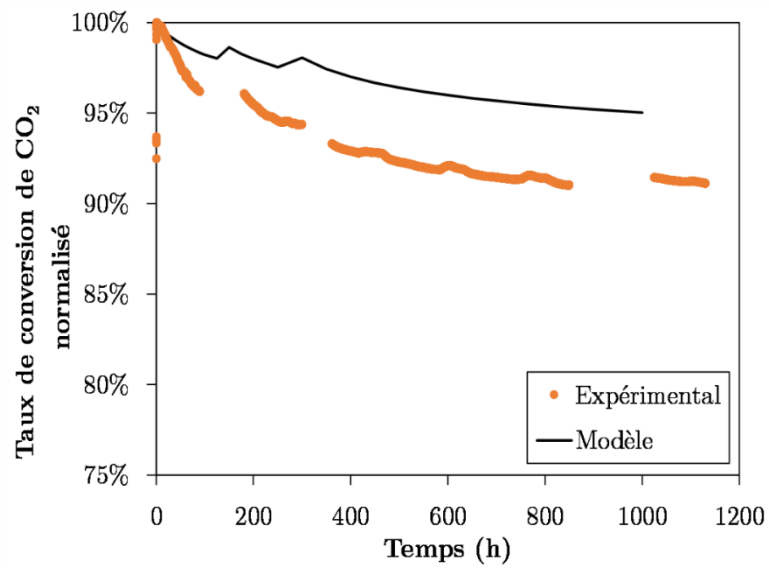


Figure V.17 - Comparaison de l'évolution de la conversion de CO_2 en sortie du réacteur milli-structuré (normalisée à la conversion initiale) modélisée avec les lois de désactivation établies et expérimentale à la température opératoire de 300°C ; 3,5 bar ; 12 500 h^{-1}

Le modèle de désactivation complet peut être imprécis puisqu'il est issu de résultats expérimentaux qui sont identifiés par minimisation de l'écart entre les résultats expérimentaux est ceux modélisés. Plusieurs étapes permettent d'obtenir le modèle final et chaque étape ajoute une imprécision au modèle.

Des imprécisions sont communes aux deux modèles de désactivation et sont issues de l'établissement du modèle cinétique et de la loi d'évolution des surfaces. Le modèle cinétique permet de modéliser les performances d'un réacteur milli-structuré avec une précision de 10% dans les conditions testées. La loi d'évolution des surfaces métalliques est obtenue après avoir effectué des tests de vieillissement hydrothermaux en conditions contrôlées à pression atmosphérique. Une première imprécision évaluée à 0,5 m^2 g^{-1} vient de l'estimation des surfaces métalliques et une seconde, quantifiée à 15%, vient de l'identification des paramètres de la loi.

Des étapes supplémentaires permettent d'obtenir le modèle de désactivation

complet Les paramètres d'activités sont déterminés avec des tests catalytiques sur des échantillons de catalyseur vieillis en conditions hydrothermales contrôlées. La précision de l'identification des paramètres d'activités en réacteur piston isotherme est estimée à 10%. Enfin, les lois d'activités sont déduites de l'évolution des paramètres d'activité avec les surfaces métalliques. Cette étape ajoute de nouvelles imprécisions, estimées à 15%.

De plus, pour avoir une meilleure estimation des lois d'activité, il aurait été intéressant de quantifier les performances catalytiques d'au moins deux échantillons de catalyseur *post mortem* ayant des surfaces métalliques comprises entre 5 et 9 m^2 g^{-1} puisqu'aucun paramètre d'activité n'a été identifié pour des échantillons *post mortem* ayant des surfaces métallique dans cette gamme (cf. Figure V.13 page 220).

V.4.3. Comparaison des deux modélisations de l'activité

V.4.3.1. Comparaison des deux modélisations de l'activité avec la version B du réacteur milli-structuré

Les profils de température simulés avec la loi de désactivation simplifiée sont superposés à ceux obtenus avec le modèle de désactivation complet. Même si l'échelle de temps n'est pas la même, la zone de point chaud se déplace à la même côte z avec les deux modélisations (cf. Figure V.18).

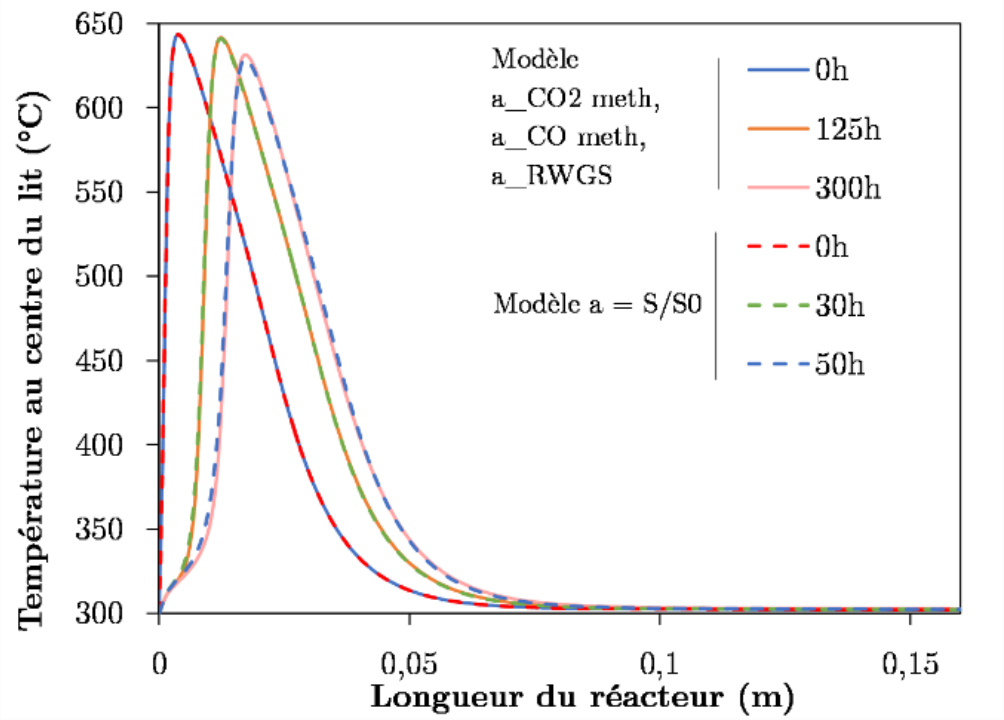


Figure V.18 – Comparaison des déplacements de la zone de point chaud avec les deux modèles de désactivation

La Figure V.19 présente les évolutions de conversion de CO_2 simulées par les deux modèles de désactivation présentées ci-dessus, et les résultats expérimentaux entre 350 et 1000 h, normalisés à la conversion obtenue après 350 h de réaction. Il apparait que les deux modèles de désactivation permettent de simuler correctement les performances catalytiques du réacteur entre 350 et 1000 h de réaction. Le modèle simplifié de désactivation pour lequel le paramètre d'activité est défini comme le rapport entre la surface métallique et la surface initiale semble être le plus adéquat pour décrire les résultats expérimentaux. Le modèle complet avec les trois lois de désactivation (associées aux trois réactions considérées) établies dans cette thèse sous-estime légèrement la baisse des performances expérimentale. Aussi, si le temps l'avait permis, il aurait été intéressant de modéliser la version A du réacteur (de plus grande longueur) et de confronter les résultats de simulation aux résultats obtenus expérimentalement pour une température opératoire de 300°C et des pressions opératoires de 3,5 et 5,0 bar ainsi que pour une température opératoire de 260 °C à la pression opératoire de 3,5 bar. De cette manière, les deux modèles de désactivation proposés pourraient être plus largement comparés.

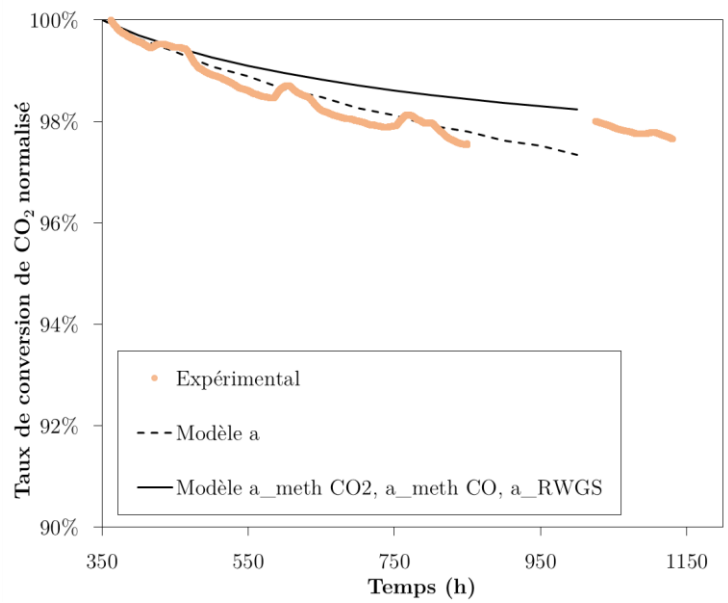


Figure V.19 - Comparaison de l'évolution de la conversion de CO_2 en sortie du réacteur milli-structuré (normalisée à la conversion obtenue après 350 h de réaction) modélisée par les deux modèles de désactivation et expérimentale à la température opératoire de 300°C ; 3,5 bar ; 12500 h^{-1} avec la version B du réacteur monocanal

V.4.3.2. Comparaison des deux modélisations de l'activité avec la version A du réacteur milli-structuré

La Figure V.20 présente les évolutions de conversion de CO_2 (normalisée à la conversion initiale) simulées par les deux modèles de désactivation présentés ci-dessus et les résultats expérimentaux pendant les 150 premières heures de réaction avec la version A du réacteur monocanal. La totalité des 1000 h de vieillissement n'a pas pu être simulée avec le modèle de désactivation complet sur la version A du réacteur puisque les simulations temporelles du réacteur sont très coûteuses en temps de calcul. Néanmoins, il apparaît que les profils de conversion de CO_2 obtenus avec les deux modélisations de la désactivation (simplifiée et complète) sont très similaires et très cohérents avec les résultats expérimentaux pendant les 150 premières heures de réaction, résultat encourageant pour réaliser la suite de la simulation avec la version A du réacteur monocanal.

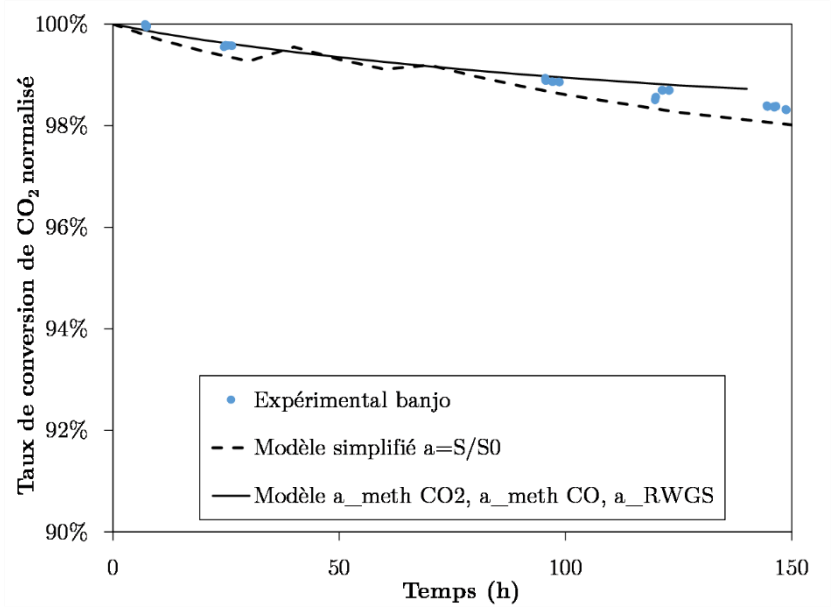


Figure V.20 - Comparaison de l'évolution de la conversion de CO_2 en sortie du réacteur milli-structuré (normalisée à la conversion initiale) modélisée par les deux modèles de désactivation et expérimentale à la température opératoire de 300°C ; 3,5 bar ; 12500 h^{-1} avec la version A du réacteur monocanal

V.5. Conclusion du cinquième chapitre

Le cinquième chapitre présente la modélisation du comportement du canal de réacteur-échangeur milli-structuré à lit fixe. Dans un premier temps, la problématique de la modélisation des milieux poreux est abordée et le recours à la prise de moyenne volumique au sein du volume de contrôle est justifié.

Le modèle numérique est ensuite décrit dans la phase gaz avec l'équation de conservation de la quantité de mouvement ainsi que les équations de conservations de la matière et de l'énergie. La modélisation étant hétérogène, des équations de conservations de la matière et de l'énergie sont résolues dans la phase solide. C'est dans cette phase que sont écrites les lois cinétiques.

Ce modèle a pour but de simuler le comportement du réacteur milli-structuré au cours de plusieurs centaines d'heures de réaction. Une modélisation du réacteur en trois dimensions serait alors chronophage. Un compromis est donc fait pour réaliser des simulations précises en un temps de calcul acceptable. Malgré une section d'essai rectangulaire, une modélisation du réacteur milli-structuré en deux dimensions

axisymétrique est proposée avec le logiciel COMSOL Multiphysics. Le diamètre du canal réactif est alors calculé de manière à conserver le rapport entre le volume réel du lit et la surface d'échange du canal de section rectangulaire. Cette réduction d'échelle a été validée par R. Try (2018).

Le modèle cinétique, établi au Chapitre II, est implémenté dans la modélisation numérique précédemment décrite et les résultats de simulation à 2,5 bar pour des températures opératoires comprises entre 250 et 290°C sont comparés à des essais réalisés par R. Try (2018) avec la version B du réacteur milli-structuré. Lorsque les températures opératoires sont faibles ($T_{op} < 265$°C), l'élévation de température au sein du réacteur est faible et l'écart entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés peut être important ($< 45\%$). En effet, les températures atteintes sont inférieures à la gamme de température de l'identification du modèle cinétique (350-450°C). Au contraire, lorsque le réacteur est dans un état emballé ($T_{op} > 270$°C), l'écart entre les résultats expérimentaux et les résultats simulés est inférieur à 10%. Comme c'est dans cette zone qu'est simulée la désactivation du catalyseur, le modèle cinétique est validé à l'échelle d'un réacteur milli-structuré.

L'implémentation des lois de désactivation dans la modélisation numérique est ensuite explicitée. Et deux modèles de désactivation sont testés. Le premier est un modèle simplifié pour lequel le paramètre d'activité s'écrit au temps t comme le rapport entre la surface métallique au temps t et la surface métallique initiale. Ce modèle est proposé après avoir observé expérimentalement une proportionnalité entre les performances catalytiques et les surfaces métalliques des échantillons de catalyseur *post mortem* prélevés en réacteur milli-structuré (version A).

Le second est un modèle de désactivation pour lequel une loi de désactivation est explicitée pour chaque réaction. Ce modèle, plus complet, a été obtenu grâce à des tests catalytiques sur les échantillons de catalyseurs *post mortem* vieillis en conditions hydrothermales contrôlées. Il a été, par la suite, vérifié sur les échantillons de catalyseur *post mortem* prélevés en réacteur (version A), connaissant les surfaces métalliques de chaque échantillon prélevé (estimées par chimisorption d'hydrogène).

Quel que soit le modèle de désactivation, les sélectivités modélisées pendant 1000 h de réaction sont proches de l'unité, comme il a été observé expérimentalement. Les évolutions des taux de conversion modélisés grâce aux deux modèles de désactivation sont alors comparées à l'évolution expérimentale du taux de conversion de CO_2 dans les conditions suivantes : T = 300°C ; P = 3,5 bar ; GHSV = 12 500 h^{-1}. Un écart de 10% est observé entre les conversions initiales modélisées et expérimentales. Par conséquent,

ce sont les évolutions de conversion normalisées à la conversion initiale qui sont comparées. Globalement, des résultats satisfaisants sont obtenus avec la modélisation simplifiée de la désactivation. Le modèle complet, quant à lui, sous-estime la perte d'activité avec la version B du réacteur monocanal, mais permet de modéliser correctement la tendance de désactivation entre 350 et 1000 h de réaction. Avec la version A du réacteur monocanal, une simulation des 150 premières heures de vieillissement permet d'obtenir des résultats encourageants et il serait nécessaire de simuler le comportement de la version A du réacteur monocanal pendant 1000 h de réaction de manière à conclure quant à l'intérêt d'utiliser le modèle complet de désactivation.

Conclusions générales et perspectives

L'objectif de ces travaux de thèse était de comprendre les principaux phénomènes de désactivation d'un catalyseur utilisé en méthanation de CO_2 au sein d'un réacteur-échangeur milli-structuré à lit fixe afin de les modéliser. Ces travaux se sont placés dans le cadre du Power-to-SNG nécessitant notamment l'obtention de taux de conversion des réactifs élevés. La désactivation d'un catalyseur commercial à base de nickel dispersé sur un support alumine a été étudiée puisqu'elle peut conduire à une dégradation de la qualité du gaz produit, jusqu'à ce que le gaz produit ne respecte possiblement plus les spécifications d'injection dans le réseau de gaz. Une méthodologie a été mise en place pour réaliser cette étude et consiste à aborder la désactivation du catalyseur sous un angle expérimental à différentes échelles. Un modèle cinétique ainsi que des lois de désactivation sont identifiés et sont par la suite implémentés dans un modèle de représentation du réacteur déjà existant. Finalement, les résultats sont confrontés aux résultats de désactivation expérimentaux obtenus à l'échelle du réacteur milli-structuré.

Dans le premier chapitre, l'étude bibliographique s'est axée sur la cinétique de méthanation de CO_2. Deux voies permettent de former du méthane à partir d'un mélange stœchiométrique H_2/CO_2 égal à 4. La première voie est dite « directe », c'est la réaction de méthanation de CO_2. La seconde est dite « indirecte » et passe par la réaction de RWGS pour former du CO qui s'hydrogène ensuite en méthane via la réaction de méthanation de CO. La réaction de méthanation de CO_2 est une réaction équilibrée favorisée à basse température et pression élevée. Néanmoins, c'est aussi une réaction catalysée en phase solide pour laquelle la cinétique chimique est favorisée à température élevée. Pour une application de Power-to-Gas, il est alors nécessaire de trouver un compromis lors de la mise en œuvre de la réaction au sein d'un réacteur pour obtenir des taux de conversion élevés dans l'optique d'une intégration directe du SNG dans les réseaux de gaz ; tout en préservant le catalyseur d'une possible désactivation due à l'exothermicité de la réaction. Ce réacteur doit aussi présenter des caractéristiques de flexibilité et de compacité liées à l'application en Power-to-Gas. Ainsi, plusieurs technologies de réacteurs de méthanation existent pour répondre à la difficulté de la gestion thermique dans le réacteur et sont plus ou moins matures. Aussi, des projets de démonstration sont en cours en Europe pour acquérir un retour d'expérience.

Au sein du réacteur de méthanation, une hétérogénéité existe entre le mélange de gaz et le catalyseur solide. La deuxième partie de l'étude bibliographique traite de la catalyse hétérogène. Les mécanismes et modèles cinétiques des trois réactions étudiées

sont présentés dans le cas d'un catalyseur à base de nickel supporté sur un support oxyde métallique. Le nickel est le métal le plus couramment utilisé pour son très bon rapport efficacité/prix et c'est le métal constitutif du catalyseur commercial étudié dans cette thèse. De très nombreux modèles cinétiques de type Langmuir-Hinshelwood ont été proposés ces dernières années. En effet, un modèle cinétique est associé à un catalyseur et différents paramètres peuvent influer sur les lois cinétiques. La méthode d'activation du catalyseur, la fraction massique de métal, ou encore le type de support en sont quelques exemples.

La connaissance des lois cinétiques est primordiale pour modéliser le comportement d'un réacteur. Cependant, au cours du temps, le catalyseur va perdre de son activité et/ou de sa sélectivité. La dernière partie de l'étude bibliographique s'est focalisée sur la désactivation du catalyseur. Elle peut être d'origine chimique, thermique et/ou mécanique. En réacteur à lit fixe, les principales causes de désactivation sont le frittage des particules métalliques et du support et les dépôts de carbone. Des modèles empiriques, macroscopiques et microscopiques, ont été établis pour simuler la perte d'activité des catalyseurs au cours du temps. Les modèles microscopiques sont présentés dans le cas où le frittage des particules métalliques est la voie principale de désactivation, hypothèse qui est faite pour la suite de ces travaux de thèse. A ce jour, très peu d'études se concentrent sur la modélisation de la désactivation du catalyseur en réacteur.

Le deuxième chapitre présente le modèle de cinétique intrinsèque établi avec le catalyseur commercial Ni/Al_2O_3, en réacteur à écoulement piston, en considérant les voies directe et indirecte de la méthanation de CO_2. Après l'étape d'activation du catalyseur *in situ*, une étape de mise en régime est mise en place afin de stabiliser l'activité catalytique du catalyseur puisque des températures supérieures à la température d'activation sont testées pour établir le modèle cinétique. Dans le but de s'affranchir des limitations diffusionnelles thermique et de matière, externe et interne à la particule qui interviennent en régime physique, des conditions de débits de réactifs, de masse de catalyseur et de granulométrie des particules sont judicieusement choisies pour se placer en régime chimique tout au long de l'étude cinétique. Etude qui est ensuite réalisée en deux étapes.

Dans la première étape, le taux de conversion des réactifs est limité à de faibles valeurs de manière à considérer les vitesses de réactions constantes le long du lit catalytique. L'effet des réactifs et produits de chaque réaction est quantifié en faisant

varier la pression partielle de l'un des constituants, les autres étant maintenues constantes (et en conservant un temps de séjour moyen constant dans le réacteur). Une forme de loi cinétique est alors établie par évaluation/adaptation de lois cinétiques proposées dans la littérature et comparaison avec les résultats expérimentaux. Finalement, lorsqu'une bonne correspondance est obtenue entre la loi cinétique et les résultats expérimentaux, une première estimation des paramètres du modèle est proposée.

Dans la seconde étape, les paramètres du modèle précédemment estimés sont ajustés par minimisation de l'erreur entre les conversions de CO_2 et les sélectivités en CH_4 et CO prédites par un modèle piston isotherme et celles obtenues expérimentalement sur plusieurs tests entre 5 et 75% de conversion de CO_2. Le modèle cinétique identifié permet de prédire, avec une précision de 20%, l'activité catalytique initiale du catalyseur et ainsi de connaître les performances d'un réacteur catalytique de méthanation de CO_2 en régime permanent et isotherme.

Le frittage des particules métalliques est caractérisé expérimentalement dans le troisième chapitre puisqu'au vu des conditions de méthanation de CO_2 testées en réacteur, il est fortement probable que le frittage des particules métalliques soit une voie importante de désactivation du catalyseur. Pour cela, des essais sont réalisés en atmosphère contrôlée et en l'absence d'oxydes de carbone afin d'écarter les autres causes de désactivation comme les dépôts de carbone par exemple. Ces essais permettent de noter d'une part l'influence de la température et d'autre part l'influence de l'atmosphère réactive (*via* le rapport des compositions H_2O/H_2 à pression atmosphérique) sur la dégradation hydrothermale des particules métalliques.

L'estimation des surfaces métalliques par chimisorption d'hydrogène et TPD-H_2 permet de suivre l'évolution du frittage. Les tailles moyennes de particule de nickel qui en sont déduites (en supposant des particules de forme sphérique) sont du même ordre de grandeur que les tailles moyennes estimées par microscopie électronique en transmission. Enfin, des mesures de surfaces spécifiques mettent en évidence un frittage du support.

Une loi d'évolution des surfaces métalliques issue de la littérature est alors modifiée pour tenir compte de l'effet de l'atmosphère locale sur le frittage des particules métalliques en plus de l'effet de la température. La loi est ensuite identifiée au cours du temps par minimisation de l'écart entre l'évolution des surfaces métalliques expérimentale et modélisée.

L'impact du frittage sur les performances catalytiques est observé en réalisant des tests catalytiques en réacteur à écoulement piston avec les échantillons de catalyseur vieillis en conditions hydrothermales. Les performances catalytiques sont quantifiées avec l'introduction d'un paramètre d'activité, dépendant du temps et défini pour chaque réaction étudiée. Ce paramètre s'exprime comme le rapport entre la vitesse globale au temps t et la vitesse initiale (celle établie dans le Chapitre II) dans les mêmes conditions opératoires de température et de pressions partielles. Il apparaît que ces paramètres d'activité évoluent linéairement avec les surfaces métalliques dans la gamme de surface métallique [5-10] m^2 g^{-1}, ce qui permet d'établir trois lois d'activité linéaires dépendantes de la surface métallique seulement.

Le quatrième chapitre introduit l'étude expérimentale de la désactivation en réacteur milli-structuré à lit fixe. Cette étude est menée à deux niveaux. Le premier niveau a pour objectif de connaître l'effet des conditions opératoires sur la perte d'activité catalytique pendant plusieurs centaines d'heures de réaction en conditions de méthanation de CO_2 stœchiométriques. La perte d'activité catalytique est quantifiée par la baisse de conversion de CO_2 puisque la sélectivité reste proche de l'unité. La baisse de conversion a de plus été mise en relation avec l'évolution temporelle du profil de température mesurée au centre du lit catalytique.

Le deuxième niveau a pour but d'échantillonner temporellement la durée de vieillissement sur plusieurs réacteurs, permettant ainsi le prélèvement d'échantillons de matériau catalytique dans différentes zones du réacteur bien définies, après l'arrêt de chaque période de vieillissement. Les prélèvements sont alors dépendants d'une variable temporelle et d'une variable spatiale et sont caractérisés par chimisorption d'hydrogène. Une perte de surface métallique et spécifique est mesurée au cours du temps, s'atténuant le long du réacteur. Les résultats des ATG ne mettent pas en évidence de dépôts carbonés sur les échantillons de catalyseur *post mortem* caractérisés. En conséquence, il est possible d'affirmer que le frittage des particules métalliques et du support est la voie principale de désactivation du catalyseur en réacteur milli-structuré et cela confirme par ailleurs l'hypothèse émise en début de Chapitre III. Pour les conditions de vieillissement considérées, la désactivation entraîne la perte d'activité du catalyseur seulement puisque la sélectivité en méthane du catalyseur reste proche de l'unité.

Il a été mis en évidence que l'activité catalytique expérimentale des échantillons *post mortem* prélevés dans chaque zone du réacteur est quasiment proportionnelle aux surfaces métalliques mesurées sur ces mêmes échantillons. De plus, une dépendance très

faible à la durée de vieillissement est observée pour les activités spécifiques (activités catalytiques ramenées à la surface métallique). Ceci va à l'encontre des résultats de Rostrup-Nielsen *et al.* (2007) en méthanation de CO.

Enfin, il est possible d'estimer convenablement les conversions de CO_2 et les sélectivités en CH_4 et CO obtenues avec les échantillons *post mortem* prélevés dans les zones 1, 2, 3 et 5 du réacteur entre 1 et 1000 h de vieillissement avec les lois d'activité linéaires définies dans le Chapitre III.

Le cinquième et dernier chapitre se focalise sur la modélisation multidimensionnelle du réacteur milli-structuré à lit fixe développée par R. Try (2018). Après avoir brièvement introduit la problématique de la modélisation des milieux poreux, le recours à la prise de moyenne volumique au sein d'un volume de contrôle est justifié. Le modèle numérique est ensuite décrit dans la phase gaz avec l'équation de conservation de la quantité de mouvement ainsi que les équations de conservations de la matière et de l'énergie. La modélisation étant hétérogène, des équations de conservations de la matière et de l'énergie sont résolues dans la phase solide. C'est dans cette phase que sont écrites les lois cinétiques.

Afin de réaliser des simulations précises en un temps de calcul acceptable, une modélisation du réacteur milli-structuré en deux dimensions axisymétrique est proposée avec le logiciel COMSOL Multiphysics. La réduction d'échelle du modèle en trois dimensions à celui en deux dimensions a été validée par R. Try (2018).

Le modèle cinétique établi en Chapitre II est implémenté dans la modélisation numérique et les résultats de simulation à 2,5 bar pour des températures opératoires comprises entre 250 et 290°C sont comparés à des essais réalisés par R. Try (2018) avec la version B du réacteur milli-structuré. Le modèle cinétique est validé à l'échelle d'un réacteur milli-structuré dans la gamme de température opératoire [270-290]°C.

L'implémentation des lois de désactivation dans la modélisation numérique est ensuite explicitée. Deux modèles de désactivation sont testés. Le premier est un modèle simplifié pour lequel le paramètre d'activité s'écrit au temps t comme le rapport entre la surface métallique au temps t et la surface métallique initiale. Ce modèle est proposé après avoir observé expérimentalement une proportionnalité entre les performances catalytiques et les surfaces métalliques des échantillons de catalyseur *post mortem* prélevés en réacteur milli-structuré (version A cf. Chapitre IV).

Le second est un modèle de désactivation pour lequel une loi de désactivation est explicitée pour chaque réaction. Ce modèle, plus complet, a été obtenu grâce à des tests catalytiques sur les échantillons de catalyseurs *post mortem* vieillis en conditions hydrothermales contrôlées. Il a été, par la suite, vérifié sur les échantillons de catalyseur *post mortem* prélevés en réacteur (version A), connaissant les surfaces métalliques de chaque échantillon prélevé (estimées par chimisorption d'hydrogène).

Quel que soit le modèle de désactivation, les sélectivités modélisées pendant 1000 h de réaction sont proches de l'unité, comme il a été observé expérimentalement. Les évolutions des taux de conversion modélisés grâce aux deux modèles de désactivation sont alors comparées à l'évolution expérimentale du taux de conversion de CO_2 dans les conditions suivantes : T = 300°C ; P = 3,5 bar ; GHSV = 12 500 h^{-1}. Un écart de 10% est observé entre les conversions initiales modélisées et expérimentales. Par conséquent, ce sont les évolutions de conversion normalisées à la conversion initiale qui sont comparées. Globalement, des résultats satisfaisants sont obtenus avec la modélisation simplifiée de la désactivation. Le modèle complet, quant à lui, sous-estime la perte d'activité avec la version B du réacteur monocanal, mais permet de modéliser correctement la tendance de désactivation entre 350 et 1000 h de réaction. Avec la version A du réacteur monocanal, une simulation des 150 premières heures de vieillissement permet d'obtenir des résultats encourageants et il serait nécessaire de simuler le comportement de la version A du réacteur monocanal pendant 1000 h de réaction de manière à conclure quant à l'intérêt d'utiliser le modèle complet de désactivation.

L'ensemble de ce travail ouvre de nombreuses perspectives.

Ce travail de thèse permet de représenter relativement fidèlement les cinétiques de réaction de méthanation de CO_2. Comme la cinétique et la thermique sont fortement couplés, il pourrait être envisagé d'améliorer le modèle numérique en représentant plus fidèlement les transferts thermiques. Il serait possible par exemple de prendre en compte les phénomènes de court-circuit aux parois du réacteur par l'introduction d'un modèle dispersif $\lambda(r)$. Ce modèle est basé sur une porosité du lit de particules non constante. Plusieurs équations empiriques dépendant de la forme des particules et des dimensions du réacteur ont été publiées pour décrire le profil de porosité dans le lit catalytique.

Par ailleurs, en se dotant de moyens de calculs appropriés il pourrait être envisagé de développer un modèle considérant chaque grain de catalyseur au sein du réacteur à lit fixe puisque la validité de la méthode de prise de moyenne volumique est sujette à controverse dans le cas des réacteurs milli-structurés.

Dans cette étude, l'effet de la température sur la vitesse de frittage des particules métalliques a été mis en évidence, ce qui suggère de limiter la température maximale atteinte au sein du réacteur (par exemple à 500°C) pour prolonger la durée de vie du catalyseur. Une optimisation du réacteur en ce sens est possible, par exemple en diluant le catalyseur ou en utilisant des inserts conducteurs. Il pourrait aussi être envisagé de déposer le catalyseur sur des structures conductrices telles que des mousses ou des monolithes, mais cela réduirait les conversions du fait de la faible densité de catalyseur et des vitesses de réaction limitées par les faibles températures atteintes au sein du réacteur.

La présente étude a été menée à l'échelle d'un unique canal réactif. Il serait alors intéressant d'étudier expérimentalement la désactivation du catalyseur au sein d'un réacteur à lit fixe constitué de plusieurs canaux réactifs. En effet, à l'échelle d'un réacteur multicanaux, des hétérogénéités de géométrie ou de remplissage peuvent conduire à une hétérogénéité des débits, températures et pressions d'un canal à l'autre. L'effet de ces hétérogénéités sur le vieillissement pourrait être caractérisé par des mesures de température et de composition de gaz le long de différents canaux du réacteur.

Aussi, il pourrait être intéressant d'utiliser le retour d'expériences des démonstrateurs actuels de méthanation de CO_2 utilisant ce catalyseur et de confronter les résultats expérimentaux aux résultats de simulation obtenus avec le modèle numérique couplé cinétique/désactivation. Le modèle pourrait ainsi être extrapolé à des temps de réactions supérieures à 1000 h.

Finalement, il pourrait être intéressant d'utiliser le modèle de désactivation dans l'objectif de mettre en place une stratégie de mitigation de la désactivation du catalyseur, laquelle permettrait de compenser la perte d'activité du catalyseur en modifiant les conditions opératoires.

Ce travail de thèse permet de définir un modèle cinétique couplé à des lois de désactivation dans le but de modéliser le comportement d'un réacteur au cours du temps. L'intégralité de ce travail s'applique pour un catalyseur Ni/Al_2O_3 commercial. Néanmoins, la méthodologie définie dans cette thèse pourrait être réutilisée afin de

modéliser la désactivation d'autres catalyseurs. Si le frittage thermique est la voie principale de désactivation, la méthodologie peut être reprise en l'état. En revanche, si d'autres voies de désactivation interviennent, des essais spécifiques devront être mis en place afin de déterminer les lois de désactivation correspondantes. Les lois pourront ensuite être implémentées dans le modèle numérique. Ainsi, le modèle peut être vu comme un assemblage de briques. Le modèle cinétique et les lois de frittages sont deux briques définies dans cette thèse. Il pourrait être envisagé de définir de nouvelles briques pour caractériser d'autres voies de désactivation permettant ainsi l'extension du modèle.

Dans un contexte de Power-to-Gas, il serait intéressant d'étudier expérimentalement l'effet des variations de débits dues au caractère intermittent de la production électrique sur la désactivation du catalyseur. En effet, ces variations de débits au sein d'une unité de Power-to-Gas peuvent avoir un impact sur la durée de vie du catalyseur puisqu'elles engendrent des périodes de standby durant lesquelles la température au sein du réacteur diminue jusqu'à la température opératoire. Le fait de répéter de nombreuses fois un cycle, caractérisé par une période de méthanation et une période de standby, peut alors favoriser la désactivation du catalyseur sous l'effet de contraintes thermomécaniques. Une étude de résistance du catalyseur en conditions intermittentes pourrait alors être menée expérimentalement afin de définir, si nécessaire, une nouvelle brique à implémenter dans le modèle numérique caractérisant les effets du cyclage sur le vieillissement du catalyseur.

Dans un contexte où le CO_2 peut être capté de fumées de combustion, la désactivation du catalyseur pourrait être liée à un empoisonnement notamment par des composés soufrés. Pour cela, il serait intéressant d'étudier la résistance de différents catalyseurs à différentes compositions en composés soufrés et dans quelles conditions (température, pression partielle d'hydrogène, pression partielle de soufre) la teneur en soufre n'est plus significative de manière à dimensionner correctement l'étape de purification de CO_2 en amont du réacteur de méthanation.

Dans un contexte où un syngas provenant d'une unité de gazéification des déchets de la biomasse est l'intrant d'une unité de méthanation, différents polluants pourraient désactiver le catalyseur (composés soufrés, inorganiques ou hydrocarbures par exemple). Il serait alors intéressant d'étudier la désactivation de différents catalyseurs dans ces conditions puisque la méthanation d'un syngas post-gazéification de déchets de biomasse permet de former du biométhane permettant ainsi de fermer le cycle du carbone.

Références bibliographiques

Aartun, I., Venvik, H. J., Holmen, A., Pfeifer, P., Görke, O. et Schubert, K. (2005) Temperature profiles and residence time effects during catalytic partial oxidation and oxidative steam reforming of propane in metallic microchannel reactors. Catalysis Today, vol. 110, n°1-2, p. 98-107.

ADEME, GRT Gaz et GrDF (2014) Etude portant sur l'hydrogène et la méthanation comme procédé de valorisation de l'électricité excédentaire.

Agora, E. et Sandbag (2018) The European Power Sector in 2017 - State of Affairs and Review of Current Developments.

Aldana, P. A. U., Ocampo, F., Kobl, K., Louis, B., Thibault-Starzyk, F., Daturi, M., Bazin, P., Thomas, S. et Roger, A. C. (2013) Catalytic CO_2 valorization into CH_4 on Ni-based ceria-zirconia. Reaction mechanism by operando IR spectroscopy. Catalysis Today, vol. 215, p. 201-207.

Bailera, M., Lisbona, P., Romeo, L. M. et Espatolero, S. (2017) Power to Gas projects review: Lab, pilot and demo plants for storing renewable energy and CO_2. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 69, p. 292-312.

Barrett, E. P., Joyner, L. G. et Halenda, P. P. (1951) The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. Journal of the American Chemical society, vol. 73, n°1, p. 373–380.

Bartholomew, C. H. (1982) Carbon Deposition in Steam Reforming and Methanation. Catalysis Reviews, vol. 24, n°1, p. 67-112.

Bartholomew, C. H. (1993) Sintering kinetics of supported metals: new perspectives from a unifying GPLE treatment. Applied Catalysis A: General, vol. 107, n°1, p. 1–57.

Bartholomew, C. H. (2001) Mechanisms of catalyst deactivation. Applied Catalysis A: General, vol. 212, n°1, p. 17–60.

Bartholomew, C. H. et Sorensen, W. L. (1983) Sintering kinetics of silica-and alumina-supported nickel in hydrogen atmosphere. Journal of Catalysis, vol. 81, n°1, p. 131–141.

Bartholomew, C. H., Strasburg, M. V. et Hsieh, H. (1988) Effect of support on carbon

formation and gasification on nickel during carbon monoxide hydrogenation-. Applied Catalysis, vol. 36, p. 147-162.

Bengaouer, A., Ducamp, J., Champon, I. et Try, R. (2018) Performance evaluation of fixed-bed, millistructured, and metallic foam reactor channels for CO_2 methanation. The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 96, n°9, p. 1937-1945.

Biot, M. A. (1941) General theory of three-dimensional consolidation. Journal of Applied Physics, vol. 12, n°2, p. 155-164.

Bird, R. B., Stewart, W. E. et Lightfoot, E. N. (2007) Transport Phenomena (Revised Second Edition.). New York : Wiley.

Blanco, H. et Faaij, A. (2018) A review at the role of storage in energy systems with a focus on Power to Gas and long-term storage. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 81, p. 1049-1086.

Bligaard, T., Nørskov, J. K., Dahl, S., Matthiesen, J., Christensen, C. H. et Sehested, J. (2004) The Brønsted–Evans–Polanyi relation and the volcano curve in heterogeneous catalysis. Journal of Catalysis, vol. 224, n°1, p. 206-217.

Borgschulte, A., Gallandat, N., Probst, B., Suter, R., Callini, E., Ferri, D., Arroyo, Y., Erni, R., Geerlings, H. et Züttel, A. (2013) Sorption enhanced CO_2 methanation. Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 15, n°24, p. 9620.

Bouallou, C. (2015) Le stockage d'énergie - conversion d'énergie en gaz combustible (Mines ParisTech.). Presses des Mines.

Brunauer, S., Emmett, P. H. et Teller, E. (1938) Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American chemical society, vol. 60, n°2, p. 309–319.

Catarina Faria, A., Miguel, C. V. et Madeira, L. M. (2018) Thermodynamic analysis of the CO_2 methanation reaction with in situ water removal for biogas upgrading. Journal of CO_2 Utilization, vol. 26, p. 271-280.

Chakraverty, B. K. (1967) Grain size distribution in thin films—1. Conservative systems. Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 28, n°12, p. 2401–2412.

Chapman, P. et Cowling, T. G. (1990) The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases (3rd Edition.). Cambridge : Cambridge University Press.

Chen, K. Y. et Cost, J. R. (1974) Coalescence of helium bubbles in aluminum. Journal of Nuclear Materials, vol. 52, n°1, p. 59–74.

Chiang, J. H. et Hopper, J. R. (1983) Kinetics of the hydrogenation of carbon dioxide over supported nickel. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, vol. 22, n°2, p. 225–228.

Chu, C. F. et Ng, K. M. (1989) Flow in packed tubes with a small tube to particle diameter ratio. AIChE journal, vol. 35, n°1, p. 148–158.

Clariant AG (2013) Clariant AG https://www.marketscreener.com/CLARIANT-AG-9364981/news/Clariant-AG-Clariant-Supplies-SNG-Catalyst-for-First-Commercial-CO2-Methanation-Plant-Power-to-Ga-17379638/ consulté le 12/08/2019.

Coenen, J. W. E., Van Nisselrooy, P., De Croon, M., Van Dooren, P. et Van Meerten, R. Z. C. (1986) The dynamics of methanation of carbon monoxide on nickel catalysts. Applied Catalysis, vol. 25, n°1-2, p. 1–8.

COP 21 (2015) Site internet du Gouvernement, COP 21 https://www.gouvernement.fr/action/la-cop-21 consulté le 01/07/2019.

Coussy, O. (1991) Mécanique des milieux poreux (Edition Technip.).

Delgado, J. M. P. Q. (2006) A critical review of dispersion in packed beds. Heat and Mass Transfer, vol. 42, n°4, p. 279-310.

Ducamp, J. (2015) Conception et optimisation d'un réacteur-échangeur de méthanation. Thèse de doctorat, Strasbourg.

Ducamp, J., Bengaouer, A. et Baurens, P. (2017) Modelling and experimental validation of a CO_2 methanation annular cooled fixed-bed reactor exchanger. The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 95, n°2, p. 241-252.

Ducamp, J.., Bengaouer, A. et Baurens, P. (2017) Modelling and experimental validation of a CO_2 methanation annular cooled fixed-bed reactor exchanger. The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 95, n°2, p. 241-252.

Eigenberger, G. et Ruppel, W. (2012) Catalytic Fixed-Bed Reactors. *In* Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (dir.), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Ergun, S. (1952) Fluid Flow through packed columns. Chemical Engineering Progress, vol. 48, p. 89-92.

Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F. et Weitkamp, J. (dir.) (2008) Handbook of Heterogeneous Catalysis (2nd Edition., Vol. 1). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

EU Action Climate Strategies and Targets (2014) 2030 climate & energy framework https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2030_en consulté le 01/07/2019.

Fairbanks, D. F. et Wilke, C. R. (1950) Diffusion coefficients in multicomponent gas mixtures. Industrial & Engineering Chemistry, vol. 42, n°3, p. 471–475.

Finsy, R. (2004) On the Critical Radius in Ostwald Ripening. Langmuir, vol. 20, n°7, p. 2975-2976.

Fornero, E. L., Chiavassa, D. L., Bonivardi, A. L. et Baltanás, M. A. (2017) Transient analysis of the reverse water gas shift reaction on Cu/ZrO_2 and $Ga_2O_3/Cu/ZrO_2$ catalysts. Journal of CO_2 Utilization, vol. 22, p. 289-298.

Forzatti, P. et Lietti, L. (1999) Catalyst deactivation. Catalysis today, vol. 52, n°2, p. 165–181.

Fuentes, G. A. (1985) Catalyst deactivation and steady-state activity: a generalized power law equation model. Applied Catalysis, vol. 15, p. 33-40.

Gao, J., Wang, Y., Ping, Y., Hu, D., Xu, G., Gu, F. et Su, F. (2012) A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas. RSC Advances, vol. 2, n°6, p. 2358-2368.

Gardner, D. C. et Bartholomew, C. H. (1981) Kinetics of carbon deposition during methanation of carbon monoxide. Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, vol. 20, n°1, p. 80–87.

Ghaib, K. et Ben-Fares, F.-Z. (2018) Power-to-Methane: A state-of-the-art review. Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 81, p. 433-446.

Ghaib, K., Nitz, K. et Ben-Fares, F.-Z. (2016) Chemical methanation of CO_2: a review. ChemBioEng Reviews, vol. 3, n°6, p. 266–275.

GIEC (2014) 5ème rapport du GIEC sur les changements climatiques et leurs évolutions futures http://leclimatchange.fr/ consulté le 01/07/2019.

Gierman, H. (1988) Design of laboratory hydrotreating reactors: scaling down of trickle-flow reactors. Applied Catalysis, vol. 43, n°2, p. 277–286.

Götz, M., Lefebvre, J., Mörs, F., McDaniel Koch, A., Graf, F., Bajohr, S., Reimert, R. et Kolb, T. (2016) Renewable Power-to-Gas: A technological and economic review. Renewable Energy, vol. 85, p. 1371-1390.

Green, D. W. et Perry, R. H. (2008) Perry's Chemical Engineers' Handbook (8th Edition.). New York : McGraw-Hill Professional.

Gruber, E. E. (1967) Calculated Size Distributions for Gas Bubble Migration and Coalescence in Solids. Journal of Applied Physics, vol. 38, n°1, p. 243-250.

Guisnet, M. et Naccache, C. (2004) Catalyse Hétérogène - Mode d'Action des Catalyseurs. Ed. Techniques Ingénieur.

Gunn, D. J. (1987) Axial and Radial Dispersion in Fixed Beds. Chemical Engineering Science, vol. 42, n°2, p. 363-373.

Hansen, T. W. et Stahl, K. (2006) Sintering and Particle Dynamics in Supported Metal Catalysts. Thèse de doctorat, Technial University of Denmark.

Hashimoto, K. (1994) Metastable metals for « green » materials for global atmosphere conservation and abundant energy supply. Materials Science and Engineering: A, vol. 179, p. 27–30.

Hayes, R. E., Thomas, W. J. et Hayes, K. E. (1985) A study of the nickel-catalyzed methanation reaction. Journal of Catalysis, vol. 92, p. 312-326.

Hsu, C. T. (2005) Dynamic modeling of convective heat transfer in porous media. Handbook of porous media. Kambiz Vafai.

Jensen, J. H., Poulsen, J. M. et Andersen, N. U. (2011) From coal to clean energy.

José-Yacamán, M., Gutierrez-Wing, C., Miki, M., Yang, D.-Q., Piyakis, K. N. et Sacher, E. (2005) Surface Diffusion and Coalescence of Mobile Metal Nanoparticles. The Journal of Physical Chemistry B, vol. 109, n°19, p. 9703-9711.

Kee, R. J., Coltrin, M. E. et Glarborg, P. (2003) Chemically Reacting Flow: Theory & Practice. Hoboken, New-Jersey : Wiley-Interscience.

Kirchner, H. O. K. (1971) Coarsening of Grain Boundary Precipitates. Metallurgical

Transactions, vol. 2, p. 2861-2864.

Klose, J. et Baerns, M. (1984) Kinetics of the methanation of carbon monoxide on an alumina-supported catalyst. Journal of Catalysis, vol. 85, n°1, p. 105-116.

Kopyscinski, J., Schildhauer, T. J. et Biollaz, S. M. A. (2010) Production of synthetic natural gas (SNG) from coal and dry biomass – A technology review from 1950 to 2009. Fuel, vol. 89, n°8, p. 1763-1783.

Kopyscinski, J., Schildhauer, T. J. et Biollaz, S. M. A. (2011) Methanation in a fluidized bed reactor with high initial CO partial pressure: Part I—Experimental investigation of hydrodynamics, mass transfer effects, and carbon deposition. Chemical Engineering Science, vol. 66, n°5, p. 924-934.

Koschany, F., Schlereth, D. et Hinrichsen, O. (2016) On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)x. Applied Catalysis B: Environmental, vol. 181, p. 504-516.

Lehr, M., Dachs, J., Egner, F., Bank, R., Stürmer, B., Frick, V. et Specht, M. (2015) Shell-and-tube reactor for carrying out catalytic gas phase reactions.

Levenspiel, O. (1999) Chemical reaction engineering (3rd ed.). New York : Wiley.

Lifshitz, I. M. et Slyozov, V. V. (1961) The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions. Journal of Physics and Chemistry of Solids, vol. 19, n°1/2, p. 35-50.

Li, J., Li, J. et Zhu, Q. (2018) Carbon deposition and catalytic deactivation during CO_2 reforming of CH_4 over Co/MgO catalyst. Chinese Journal of Chemical Engineering, vol. 26, n°11, p. 2344-2350.

Lunde, P. J. et Kester, F. L. (1974) Carbon dioxide methanation on a ruthenium catalyst. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, vol. 13, n°1, p. 27–33.

McBride, B. J., Gordon, S. et Reno, M. A. (1993) Coefficients for calculating thermodynamic and transport properties of individual species.

McCarty, J. G. et Wise, H. (1979) Hydrogenation of surface carbon on alumina-supported nickel. Journal of catalysis, vol. 57, n°3, p. 406–416.

Mears, D. E. (1971a) The role of axial dispersion in trickle-flow laboratory reactors.

Chemical Engineering Science, vol. 26, n°9, p. 1361–1366.

Mears, D. E. (1971b) Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors. Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development, vol. 10, n°4, p. 541-547.

Menon, P. G. (1990) Coke on catalysts-harmful, harmless, invisible and beneficial types. Journal of Molecular Catalysis, vol. 59, n°2, p. 207–220.

Miguel, C. V., Mendes, A. et Madeira, L. M. (2018) Intrinsic kinetics of CO_2 methanation over an industrial nickel-based catalyst. Journal of CO_2 Utilization, vol. 25, p. 128-136.

Ministère de la transition écologique et solidaire (2015) Ministère de la transition écologique et solidaire https://www.ecologique-solidaire.gouv.fr/ consulté le 01/07/2019.

Moulijn, J. A., Van Diepen, A. E. et Kapteijn, F. (2001) Catalyst deactivation: is it predictable?: What to do? Applied Catalysis A: General, vol. 212, n°1, p. 3–16.

NASA/GISS (2018) Global Climate Change https://climate.nasa.gov/vital-signs/global-temperature/ consulté le 01/07/2019.

Nichols, F. A. et Mullins, W. W. (1965) Morphological Changes of a Surface of Revolution due to Capillarity-Induced Surface Diffusion. Journal of Applied Physics, vol. 36, n°6, p. 1826-1835.

Ocampo, F., Louis, B., Kiwi-Minsker, L. et Roger, A.-C. (2011) Effect of Ce/Zr composition and noble metal promotion on nickel based $Ce_xZr_{1-x}O_2$ catalysts for carbon dioxide methanation. Applied Catalysis A: General, vol. 392, n°1-2, p. 36-44.

Oliveira, E. L. G., Grande, C. A. et Rodrigues, A. E. (2010) Methane steam reforming in large pore catalyst. Chemical Engineering Science, vol. 65, n°5, p. 1539-1550.

Poling, B. E. et Prausnitz, J. M. (2000) The Properties of Liquids & Gases (5th Edition.). New York : McGraw-Hill.

Presse Agence (2018) Presse Agence - ATMOSTAT présente le premier démonstrateur européen de CCU (Carbon Capture & Utilisation) - http://www.presseagence.fr/lettre-economique-politique-

paca/2018/12/03/paris-atmostat-presente-le-premier-demonstrateur-europeen-de-ccu-carbon-capture-utilisation/ consulté le 12/08/2019.

Quintard, M. et Whitaker, S. (2005) Coupled, nonlinear mass transfer and heterogeneous reaction in porous media. Handbook of Porous Media. Kambiz Vafai.

Riaz, A., Zahedi, G. et Klemeš, J. J. (2013) A review of cleaner production methods for the manufacture of methanol. Journal of Cleaner Production, vol. 57, p. 19-37.

Rohsenow, W. M., Hartnett, J. P. et Cho, Y. I. (dir.) (1998) Handbook of heat transfer. McGraw-Hill handbooks (3rd Edition.). New York : McGraw-Hill.

Rönsch, S., Schneider, J., Matthischke, S., Schlüter, M., Götz, M., Lefebvre, J., Prabhakaran, P. et Bajohr, S. (2016) Review on methanation – From fundamentals to current projects. Fuel, vol. 166, p. 276-296.

Rostrup-Nielsen, J. R., Pedersen, K. et Sehested, J. (2007) High temperature methanation Sintering and structure sensitivity. Applied Catalysis A: General, vol. 330, p. 134-138.

Rostrup-Nielsen, J. R. et Sehested, J. (2002) Hydrogen and synthesis gas by steam- and CO_2 reforming. Advances in Catalysis, vol. 47, p. 65-139.

Ruckenstein, E. et Pulvermacher, B. (1973) Kinetics of crystallite sintering during heat treatment of supported metal catalysts. AIChE Journal, vol. 19, n°2, p. 356–364.

Rynkowski, J. M., Paryjczak, T., Lewicji, A., Szynkowska, M. I., Maniecki, T. P. et Jozwiak, W. K. (2000) Characterization of Ru/CeO_2-Al_2O_3 Catalysts and their performance in CO_2 methanation. Reaction Kinetics and Catalysis Letter, vol. 71, n°1, p. 55-64.

Sabatier, J. et Senderens, P. (1902) Nouvelles synthèses de méthane. Compt. Rend., n°134, p. 514-516.

Sadeqzadeh, M., Hong, J., Fongarland, P., Curulla-Ferré, D., Luck, F., Bousquet, J., Schweich, D. et Khodakov, A. Y. (2012) Mechanistic Modeling of Cobalt Based Catalyst Sintering in a Fixed Bed Reactor under Different Conditions of Fischer–Tropsch Synthesis. Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 51, n°37, p. 11955-11964.

Scacchi, G., Bouchy, M., Foucaut, J. F., Zahraa, O. et Fournet, R. (2011) Cinétique et catalyse (Editions Tec & Doc.). ENSIC Nancy.

Schildhauer, T. J. et Biollaz, S. M. A. (2016) Synthetic Natural Gas: From Coal, Dry Biomass, and Pwer-to-Gas Applications (Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons.). Paul Scherrer Institut, Villigen/Switzerland.

Sehested, J. (2003) Sintering of nickel steam-reforming catalysts. Journal of Catalysis, vol. 217, n°2, p. 417-426.

Sehested, J. (2004) Sintering of nickel steam-reforming catalysts: effects of temperature and steam and hydrogen pressures. Journal of Catalysis, vol. 223, n°2, p. 432-443.

Sehested, J., Carlsson, A., Janssens, T. V. ., Hansen, P. . et Datye, A. . (2001) Sintering of Nickel Steam-Reforming Catalysts on $MgAl_2O_4$ Spinel Supports. Journal of Catalysis, vol. 197, n°1, p. 200-209.

Shen, W. M., Dumesic, J. A. et Hill, C. G. (1981) Criteria for stable Ni particle size under methanation reaction conditions. Journal of Catalysis, vol. 68, p. 152-165.

Spencer, M. S. (1995) On the activation energies of the forward and reverse water-gas shift reaction. Catalysis letters, vol. 32, n°1-2, p. 9–13.

Sun, D., Khan, F. M. et Simakov, D. S. A. (2017) Heat removal and catalyst deactivation in a Sabatier reactor for chemical fixation of CO_2 : Simulation-based analysis. Chemical Engineering Journal.

Szepe, S. et Levenspiel, O. (1971) Procedings of the Fourth European Symposium on Chemical Reaction Engineering. Pergamon Press, Brussels.

Todd, B. et Young, J. B. (2002) Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling. Journal of power Sources, vol. 110, n°1, p. 186–200.

Trambouze, P. et Euzen, J. P. (2004) Chemical Reactors (Editions Technip.). Paris.

Tronconi, E., Groppi, G. et Visconti, C. G. (2014) Structured catalysts for non-adiabatic applications. Current Opinion in Chemical Engineering, vol. 5, p. 55-67.

Trovarelli, A., de Leitenburg, C., Dolcetti, G. et LLorca, J. (1995) CO_2 methanation under transient and steady-state conditions over Rh/CeO_2 and CeO_2-promoted Rh/SiO_2: the role of surface and bulk ceria. Journal of Catalysis, vol. 151, p.

111-124.

Try, R., Bengaouer, A., Baurens, P., et Jallut, C. (2018) Dynamic modeling and simulations of the behavior of a fixed-bed reactor-exchanger used for CO_2 methanation. AIChE Journal, vol. 64, n°2, p. 468-480.

Try, R. (2018) Étude expérimentale et modélisation dynamique d'un réacteur catalytique modulaire pour l'hydrogénation du CO_2 en méthane (PhD Thesis). Thèse de doctorat, Université de Lyon.

Vengrenovitch, R. D. (1982) On the ostwald ripening theory. Acta Metallurgica, vol. 30, n°6, p. 1079-1086.

Wachs, I. E., Briand, L. E., Jehng, J.-M., Burcham, L. et Gao, X. (2000) Molecular structure and reactivity of the group V metal oxides. Catalysis Today, vol. 57, n°3, p. 323–330.

Wagner, V. C. (1961) Theorie der Alterung von Niedercshlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung). Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, vol. 65, n°7-8, p. 581-591.

Wang, Q., Robert, F., Xu, H. et Li, X. (2005) On the critical radius in generalized Ostwald ripening. Journal of Zhejiang University SCIENCE, vol. 6B, n°8, p. 705-707.

Wanke, S. E. et Flynn, P. C. (1975) The Sintering of Supported Metal Catalysts. Catalysis Reviews, vol. 12, n°1, p. 93-135.

Weatherbee, G. D. et Bartholomew, C. H. (1982) Hydrogenation of CO_2 on group VIII metals: II. Kinetics and mechanism of CO_2 hydrogenation on nickel. Journal of Catalysis, vol. 77, n°2, p. 460–472.

Wheeler, C. (2004) The water–gas-shift reaction at short contact times. Journal of Catalysis, vol. 223, n°1, p. 191-199.

Willertz, L. E. et Shewmon, P. G. (1970) Diffusion of Helium Gas Bubble in Gold and Copper Foils. Metallurgical Transactions, vol. 1, n°8.

Wojciechowski, B. W. (1968) A theoretical treatment of catalyst decay. The Canadian Journal of Chemical Engineering, vol. 46, n°1, p. 48–52.

Wynblatt, P. et Gjostein, N. A. (1975) Supported metal crystallites. Progress in solid

state chemistry, vol. 9, p. 21–58.

Wynblatt, P. et Gjostein, N. A. (1976) Particle growth in model supported metal catalysts -I. Theory. Acta Metallurgica, vol. 24, p. 1165-1174.

Xavier, K. O., Sreekala, R., Rashid, K. K. A., Yusuff, K. K. M. et Sen, B. (1999) Doping effects of cerium oxide on Ni/Al_2O_3 catalysts for methanation. Catalysis Today, n°49, p. 17-21.

Xu, J. et Froment, G. F. (1989) Methane steam reforming, methanation and water-gas shift: I. Intrinsic kinetics. AIChE Journal, vol. 35, n°1, p. 88–96.

Zeng, S., Gu, J., Yang, S., Zhou, H. et Qian, Y. (2019) Comparison of techno-economic performance and environmental impacts between shale gas and coal-based synthetic natural gas (SNG) in China. Journal of Cleaner Production, vol. 215, p. 544-556.

Zhang, J., Fatah, N., Capela, S., Kara, Y., Guerrini, O. et Khodakov, A. Y. (2013) Kinetic investigation of carbon monoxide hydrogenation under realistic conditions of methanation of biomass derived syngas. Fuel, vol. 111, p. 845-854.

Zuberbühler, U., Specht, M., Brinner, A., Baumgart, F., Stürmer, B. et Feigl., B. (2015) Power-to-Gas: Technical progress and perspectives. International Renewable Energy Storage Conference. Düsseldorf.

Annexe 1 – Evolution du rayon de la particule dans le cas d'un frittage par vieillissement d'Ostwald

Wynblatt et Gjostein (1976) ont étudié l'évolution du rayon de la particule. Dans leurs travaux, ils expriment la vitesse de croissance particulaire par :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{(2\pi R sin\theta \alpha \beta') \left(\frac{2\pi D_1}{\log\left(\frac{L}{Rsin\theta}\right)} \right)}{2\pi R sin\theta \alpha \beta' + \left(\frac{2\pi D_1}{\log\left(\frac{L}{Rsin\theta}\right)} \right)} \frac{2Cp^{eq}\beta\gamma_m\Omega^2}{4\pi R^2 \alpha_1 kT} \left(\frac{1}{R^*} - \frac{1}{R} \right) \quad (1.1)$$

$\beta' = \nu_s \exp(-H_m^s/kT)$, avec ν_s la fréquence de vibration sur le support et H_m^s la barrière énergétique à franchir pour occuper un site sur le support

$\beta = \nu_p/\nu_s \exp(-H_{ps}/kT)$, avec ν_p la fréquence de vibration d'un monomère sur la particule et H_{ps} la différence d'énergie entre un monomère sur le support et un monomère sur la particule.

α la distance interatomique.

D_1 le coefficient de diffusion du monomère : $D_1 = bl^2\nu_0 \left(\frac{S_m^s}{k}\right) \exp\left(-\frac{H_m^s}{kT}\right)$

b une constante géométrique, l la distance entre deux sites, ν_0 la fréquence de vibration initiale et S_m^s l'entropie de migration.

L la distance telle que la concentration C(R) soit égale à $\overline{C_s}$, concentration du monomère loin du cluster.

$k = 1{,}38064852.10^{-23}\, m^2 kg s^{-2} K^{-1}$ la constante de Boltzman

α_1 le facteur de forme associé au volume d'une sphère $V = \frac{4\pi R^3 \alpha_1}{3}$, où $\alpha_1 = \frac{2-3cos\theta+cos^3\theta}{4}$

R^* le rayon de la particule qui ni ne croit, ni ne décroit, il évolue avec le temps.

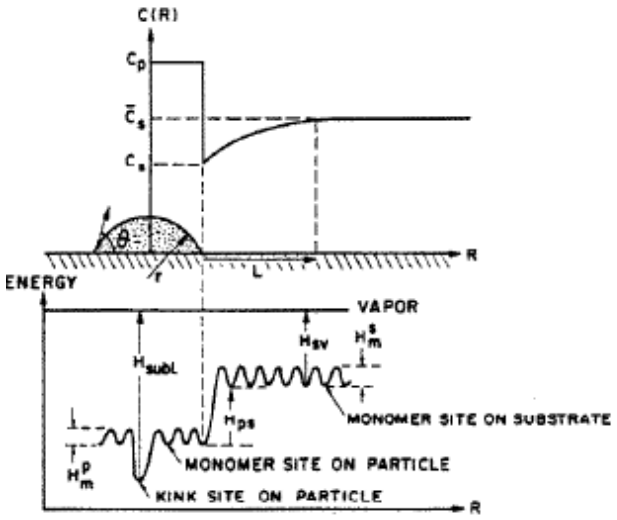


Figure 1.1 - Schéma de la concentration en monomère et des énergies de transition du monomère en fonction des sites sur la particule ou le substrat, issu de Wynblatt et Gjostein (1976)

Deux cas limites permettent de simplifier l'équation (1.1). Dans le premier cas, le processus est limité par un contrôle à l'interface ; lié au détachement des atomes. La diffusion des atomes en surface ou en phase vapeur est plus rapide que le transfert à l'interface :

$$\frac{2\pi D_1}{\log\left(\frac{L}{Rsin\theta}\right)} \gg 2\pi Rsin\theta\alpha\beta' \tag{1.2}$$

L'évolution du rayon de la particule s'exprime alors par :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{sin\theta\alpha\beta'\beta Cp^{eq}\gamma_m\Omega^2}{\alpha_1 kTR^2}\left(\frac{R}{R^*} - 1\right) \tag{1.3}$$

Il est alors possible d'exprimer l'évolution du rayon critique en fonction du temps :

$$\mathrm{R}_i^*(t) = R_i^*(0)\left(1 + \frac{\mathrm{K_i}t}{R_i^{*3}(0)}\right)^{\frac{1}{3}} \approx K_i t^{\frac{1}{3}} \tag{1.4}$$

Avec $K_i = \frac{4sin\theta\alpha\beta'\beta Cp^{eq}\gamma_m\Omega^2}{9\alpha_1 kT}$

D'après les travaux menés par Kirchner (1971), le rayon critique s'apparente au rayon moyen des particules.

Dans le deuxième cas, le processus est limité par un contrôle diffusionnel. Le transfert à l'interface est plus rapide que la diffusion en surface ou en phase vapeur :

$$\frac{2\pi D_1}{\log\left(\frac{L}{Rsin\theta}\right)} \ll 2\pi Rsin\theta\alpha\beta \tag{1.5}$$

L'évolution du rayon de la particule s'exprime par :

$$\frac{dR}{dt} = \frac{D_1\beta Cp^{eq}\gamma_m\Omega^2}{\log\left(\frac{L}{Rsin\theta}\right)\alpha_1 kTR^3}\left(\frac{R}{R^*} - 1\right) \tag{1.6}$$

Et le rayon critique :

$$\mathrm{R}_d^*(t) = R_d^*(0)\left(1 + \frac{\mathrm{K_D}t}{R_D^{*4}(0)}\right)^{\frac{1}{4}} \approx K_D t^{\ \frac{1}{4}} \tag{1.7}$$

avec $\mathrm{K_D} = \frac{27\mathrm{D}_1\beta c_p^{eq}\gamma_m\Omega^2}{64\log\left(\frac{L}{Rsin\theta}\right)\alpha_1 kT}$

Là encore, on peut écrire $R_d^* = \bar{R}_{\mathrm{d}}$.

Annexe 2 – Modèle de Sehested

Le modèle de Sehested est un modèle de frittage d'un catalyseur à base de nickel utilisé en reformage du méthane proposé par Sehested en (2003) et (2004). Ce modèle s'applique au cas du frittage par migration des particules et coalescence. Il se base sur la vitesse de collision binaire établi par Ruckenstein et Pulvermacher (1973) en supposant des particules sphériques ayant une distribution de taille initiale log-normale. La vitesse de collision par gramme de catalyseur est donnée par :

$$\phi\,(s^{-1}g^{-1}) = c_{cat}\int_{-\infty}^{+\infty}\phi_j(s^{-1})f_{Ln}(d_j)dln\left(\frac{d_j}{\bar{d}}\right) = const.\,c_{cat.}c_{car}D(\bar{d}^n) \tag{2.1}$$

Avec c_{cat} le nombre de particules par gramme de catalyseur :

$$c_{cat} = const\frac{X}{\rho d^3} \tag{2.2}$$

c_{car} le nombre de particules par surface spécifique de support :

$$c_{car} = const\frac{X}{\rho(1-X)Ad^3} \tag{2.3}$$

X est la fraction de métal, ρ la densité du métal et A la surface spécifique du support, D la constante de diffusion, f_{Ln} la fonction de distribution log-normale, ϕ_j la vitesse de collision de la particule de diamètre d_j, $\bar{d}$ le diamètre moyen de la particule.

L'augmentation du diamètre moyen en considérant une collision sur un ensemble de N particules est obtenue par intégration numérique :

$$\Delta(\bar{d}) = const\frac{\bar{d}}{N-1} \tag{2.4}$$

En considérant que N est grand :

$$\Delta(\bar{d}) \approx const\frac{\bar{d}}{N} \tag{2.5}$$

L'augmentation moyenne du diamètre moyen ramené à 1 gramme de catalyseur s'exprime par :

$$\frac{d(\bar{d})}{dt} = \phi\Delta(\bar{d}) = const\frac{\bar{d}}{c_{cat}}c_{cat}c_{car}D(\bar{d}^n) \tag{2.6}$$

Ce qui donne pour équation finale :

$$\frac{d(\bar{d})}{dt} = const\frac{D(\bar{d}^n)X}{\rho(1-X)A\bar{d}^2} \tag{2.7}$$

La constante de diffusion D est calculée par la loi de Gruber. Deux types d'espèces peuvent diffuser en surface : soit ce sont les ad-atomes (atomes adsorbés) de nickel, soit ce sont les complexes Ni_2OH, qui se forment en présence de forte pression partielle de vapeur d'eau et faible pression partielle d'hydrogène, et diffusent en surface de la particule.

L'énergie de formation d'un ad-atome de nickel est égale à 112 kJ/mol :

$$*_{Ni(1\,1\,1)} + Ni_{bulk} \leftrightarrows ad-atome\ de\ Ni\ sur\ Ni(1\,1\,1) \tag{2.8}$$

$*_{Ni(1\,1\,1)}$ est un site de surface sur la composante (1 1 1) du nickel.

L'énergie de formation du complexe Ni_2OH est égale à 54 kJ/mol :

$$2\,*_{Ni(1\,1\,1)} + H_2O\,(g) + 2Ni_{bulk} \leftrightarrows Ni_2 - OH\left(2\,*_{Ni(1\,1\,1)}\right) + 0{,}5\,H_2\,(g) \tag{2.9}$$

Comme la formation du complexe Ni_2OH requiert moins d'énergie, il se formera préférentiellement en présence de forte pression partielle de vapeur d'eau et faible pression partielle d'hydrogène. Il est cependant nécessaire de comparer les énergies associées à la diffusion atomique de chacune des deux espèces (ad-atome de Ni ou complexe Ni_2OH) pour connaître celle réalisant le transport de masse majoritaire. Or,

la barrière énergétique de diffusion du complexe sur Ni(1 1 1) est supérieure à celle d'un ad-atome de nickel : 24 kJ/mol contre 8 kJ/mol pour l'ad-atome. Mais comme le complexe est en concentration majoritaire en présence de forte pression partielle de vapeur d'eau, la vitesse de transport de masse via le complexe est 700 fois plus importante que celle via un ad-atome de nickel (Sehested, 2004).Le frittage est donc dominé par l'espèce Ni_2OH en présence de forte pression partielle de vapeur d'eau et faible pression partielle d'hydrogène.

Le point fort de ce modèle est qu'il considère l'atmosphère réactive. Il existe donc deux expressions du diamètre moyen des particules de nickel selon que le transport de masse se réalise par des ad-atomes de nickel ou par le complexe Ni_2OH.

Lorsque l'atmosphère réactive est neutre ou réductrice, le transport de masse se fait via des ad-atomes de nickel. La diffusion des particules est donnée par la théorie de Gruber (1967) :

$$D_p^{ad\ atom} = 4{,}818 D_{ad\ atom} \left(\frac{a^4}{d^4}\right) K_1 \tag{2.10}$$

Avec K_1 la constante d'équilibre de formation d'un ad-atome de nickel (Ea = 112 kJ/mol),

Le diamètre moyen des particules s'exprime donc par :

$$\frac{\bar{d}_{Ni}}{\bar{d}_0} = \left(const. \frac{K_1 D_{Ni} X t}{\bar{d}_0^7 (1-X) A} + 1\right)^{1/7} \tag{2.11}$$

Lorsque l'atmosphère réactive est oxydante, et que la pression partielle de vapeur d'eau est élevée et celle de l'hydrogène est faible, le transport de masse se fait par le complexe Ni_2OH. La constante d'équilibre de formation du complexe s'écrit :

$$K_2 = \frac{\theta_{Ni_2OH}}{1 - 2\theta_{Ni_2OH}} \frac{\sqrt{p_{H_2}}}{p_{H_2O}} \tag{2.12}$$

En faisant l'hypothèse d'un faible taux de recouvrement de Ni_2OH, les auteurs

expriment le taux de recouvrement en fonction de la constante d'équilibre de formation du complexe.

$$\theta_{Ni_2OH} \approx K_2 \frac{p_{H_2O}}{\sqrt{p_{H_2}}} \tag{2.13}$$

La diffusion des particules est donnée par :

$$D_p^{OH-dimer} = 9{,}632 D_{OH-dimer} \left(\frac{a^4}{d^4}\right) K_2 \frac{p_{H_2O}}{\sqrt{p_{H_2}}} \tag{2.14}$$

Et le diamètre moyen des particules de nickel s'exprime par :

$$\frac{\bar{d}_{Ni}}{\bar{d}_0} = \left(const. \frac{K_2 D_{\mathrm{OH-dimer}} Xt}{\bar{d}_0^7 (1-X) A} \frac{p_{H_2O}}{\sqrt{p_{H_2}}} + 1 \right)^{1/7} \tag{2.15}$$

Annexe 3 – Vérification de l'absence de limitations diffusionnelles

Tableau 3.1 – Critères de vérification de l'absence de limitations aux transferts thermique et de matière en régime permanent

Transfert thermique externe [1]	$\lvert\chi\rvert = \frac{r^{app}(-\Delta_r H)\left(d/6\right)}{h_s T_g} < \frac{0.05RT_g}{Ea}$	(3.1)
Transfert de matière externe [1]	$Ca = \frac{r^{app}\left(d/6\right)}{k_s C_A} = \frac{C_{A,g} - C_{A,s}}{C_{A,g}} < \frac{0.05}{n}$	(3.2)
Transfert thermique interne (critère d'Anderson [2])	$\lvert\alpha\rvert = \frac{r^{app}(-\Delta_r H)\left(\frac{d}{6}\right)^2}{\lambda_{eq} T_s} < \frac{0.05RT_s}{Ea}$	(3.3)
Transfert de matière interne (critère de Weisz-Prater [3])	$\varphi' = \frac{n+1}{2}\frac{r^{app}\left(\frac{d}{6}\right)^2}{D_{A,eff}\, C_{A,s}} < 0.10$	(3.4)

Les propriétés de la phase gaz ont été calculées avec les compositions d'entrée [4].

Le coefficient de transfert thermique entre la particule et le mélange de gaz est calculé selon la corrélation de Wakao *et al.* [5] :

$$Nu = \frac{h_s d_p}{\lambda_g} = 2 + 1.1 Re_d^{0.6} Pr^{\frac{1}{3}}$$

Le coefficient de transfert de matière entre la particule et le mélange de gaz est calculé selon la corrélation de Wakao *et al.* [5] :

$$Sh = \frac{k_s d_p}{D_A} = 2 + 1.1\, Re_d^{0.6} Sc^{\frac{1}{3}}$$

Tableau 3.2 – Paramètres utilisés pour vérifier les limitations thermique et de matière*.

Paramètre	Valeur	Unité	Paramètre	Valeur	Unité
n	1	-	r^{app}	25	mol s^{-1} m^{-3}
d	188 10^{-6}	m	C_A	52.6	mol m^{-3}
Cp [7]	1.08 10^{4}	J kg^{-1} K^{-1}	D_A [6]	4.00 10^{-6}	m^2 s^{-1}
$\Delta_r H$	-181.0	kJ mol^{-1}	$D_{A,eff}$	4.00 10^{-7}	m^2 s^{-1}
ρ_g	2.05 10^{-1}	kg m^{-3}	k_s	1.06 10^{-1}	m s^{-1}
Ea	100.0	kJ mol^{-1}	λ_g [7]	2.104 10^{-1}	W m^{-1} K^{-1}
μ_g [7]	2.90 10^{-5}	Pa s	h_s [8]	2.43 10^{3}	W m^{-2} K^{-1}
τ_p	5	-	λ_{eq} [8]	2.0 10^{-1}	W m^{-1} K^{-1}
ε_p	0.5	-			

* Paramètres estimés à partir des conditions d'entrée (72/18/10 $H_2/CO_2/N_2$) à 450°C, en considérant seulement la méthanation de CO_2

Tableau 3.3 – Vérification de l'absence de limitations aux transferts thermique et de matière en régime permanent

	Valeur Calculée	Critère
Transfert thermique externe	$\lvert\chi\rvert$ = 7,5 10^{-5}	3.0 10^{-3}
Transfert de matière externe	Ca = 2,5 10^{-4}	5.0 10^{-2}
Transfert thermique interne	$\lvert\alpha\rvert$ = 3,1 10^{-5}	3.0 10^{-3}
Transfert de matière interne	φ' = 1,2 10^{-3}	1.0 10^{-1}

L'ordre de réaction est pris ici égal à 1, ce qui est une estimation basique pour simplifier les calculs. Cependant, l'écart entre le nombre de Carberry calculé et le critère est suffisamment grand même si l'ordre de réaction est égal à 2 ou 3. Il en est de même pour le module de Weisz, qui est ici calculé pour une loi cinétique exponentielle d'ordre 1 par rapport au réactif limitant.

L'estimation de l'énergie d'activation est basée sur [9,10] et est très proche de celle obtenue expérimentalement (110 kJ mol^{-1}).

References

[1] D.E. Mears, Tests for Transport Limitations in Experimental Catalytic Reactors, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 10 (1971) 541–547.

[2] J.B. Anderson, A criterion for isothermal behaviour of a catalyst pellet, Chem. Eng. Sci. 18 (1963) 147–148.

[3] P.B. Weisz, C.D. Prater, Interpretation of measurements in experimental catalysis, in: Adv. Catal., Elsevier, 1954: pp. 143–196.

[4] B. Todd, J.B. Young, Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling, J. Power Sources. 110 (2002) 186–200.

[5] N. Wakao, S. Kaguei, T. Funazkri, Effect of fluid dispersion coefficients on particle-to-fluid heat transfer coefficients in packed beds, Chem. Eng. Sci. 34 (1979) 325–336.

[6] D.F. Fairbanks, C.R. Wilke, Diffusion coefficients in multicomponent gas mixtures, Ind. Eng. Chem. 42 (1950) 471–475.

[7] B. Todd, J.B. Young, Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cell modelling, J. Power Sources. 110 (2002) 186–200.

[8] J. Ducamp, Conception et optimisation d'un réacteur-échangeur de méthanation, Strasbourg, 2015.

[9] F. Koschany, D. Schlereth, O. Hinrichsen, On the kinetics of the methanation of carbon dioxide on coprecipitated NiAl(O)x, Appl. Catal. B Environ. 181 (2016) 504–516. doi:10.1016/j.apcatb.2015.07.026.

[10] C.V. Miguel, A. Mendes, L.M. Madeira, Intrinsic kinetics of CO 2 methanation over an industrial nickel-based catalyst, J. CO2 Util. 25 (2018) 128–136. doi:10.1016/j.jcou.2018.03.011.

Annexe 4 – Simplification du bilan d'énergie à l'échelle du lit fixe

L'équation de conservation de l'énergie interne s'exprime par :

$$\rho_g \frac{\partial E}{\partial t} = -(\nabla . \rho_g E \boldsymbol{u}) - \left(\nabla . \boldsymbol{q} \right) - p(\boldsymbol{\nabla} . \boldsymbol{u}) - (\tau : \boldsymbol{\nabla u}) + \mathrm{Q} \tag{4.1}$$

Cette équation décrit l'accumulation d'énergie interne par unité de volume comme étant égale à l'addition d'énergie interne par transport convectif par unité de volume (1er terme du membre de droite) ainsi que par transport conductif par unité de volume (2ème terme du membre de droite), ajoutée de l'augmentation d'énergie interne par unité de volume par compression (3ème terme du membre de droite) et par dissipation visqueuse (4ème terme du membre de droite), ainsi que du terme source d'énergie interne.

En négligeant le terme source Q et le terme de dissipation sous forme visqueuse $(\tau : \nabla u)$, l'équation 4.1 devient :

$$\rho_g \frac{\partial E}{\partial t} = -(\nabla . \rho_g E \boldsymbol{u}) - \left(\nabla . \boldsymbol{q} \right) - p(\boldsymbol{\nabla} . \boldsymbol{u}) \tag{4.2}$$

En utilisant l'équation de continuité :

$$\frac{D\rho_g}{Dt} = -\rho_g (\nabla . \boldsymbol{u}) \tag{4.3}$$

L'équation 4.2 devient :

$$\frac{\partial \rho_g E}{\partial t} + (\nabla . \rho_g E \boldsymbol{u}) \ = -\left(\nabla . \boldsymbol{q} \right) \ + \frac{p}{\rho_g} \frac{D\rho_g}{Dt} \tag{4.4}$$

En faisant intervenir une dérivée substantielle en énergie interne au terme de gauche :

$$\rho_g \frac{DE}{Dt} = -\left(\nabla . \boldsymbol{q} \right) \ + \ \frac{p}{\rho_g} \frac{D\rho_g}{Dt} \tag{4.5}$$

L'équation 4.5 devient alors :

$$\rho_g \frac{DE}{Dt} = -\left(\nabla . \boldsymbol{q} \right) - \rho_g \frac{D}{Dt}\left(\frac{p}{\rho_g} \right) + \frac{Dp}{Dt} \tag{4.6}$$

Et il est alors possible de faire intervenir le terme enthalpique :

$$\rho_g \frac{DH}{Dt} = -(\nabla . \boldsymbol{q}) + \frac{Dp}{Dt} \tag{4.7}$$

et donc les composantes en pression et température de l'enthalpie par application des formules thermodynamiques dans le cas de systèmes hors équilibres localement:

$$\rho_g c_{p,g} \frac{DT}{Dt} + \left(1 + \frac{\partial \ln \rho_g}{\partial \ln T}\right) \frac{Dp}{Dt} = -(\nabla . \boldsymbol{q}) + \frac{Dp}{Dt} \tag{4.8}$$

En supposant un mélange de gaz parfait, l'équation 4.8 devient

$$\rho_g c_{p,g} \frac{DT}{Dt} = -(\nabla . \boldsymbol{q}) + \left(\frac{\partial \ln \rho_g}{\partial \ln T}\right) \frac{Dp}{Dt} \tag{4.9}$$

Or d'après Bird (2007) et Kee *et al.* (2003), le terme :

$$\frac{DP}{Dt} = \frac{\partial P}{\partial t} + u . \nabla P \tag{4.10}$$

peut être négligé à faible vitesse de fluide. Dans le cas étudié ici, les variations temporelles de pression sont négligeables puisqu'un régulateur de pression est utilisé en aval du réacteur. De plus, le gradient de pression est très faible au sein du réacteur puisqu'il est inférieur à 10 mbar. Il est donc possible de négliger le terme Dp/Dt. Et l'équation 4.9 devient :

$$\rho_g c_{p,g} \frac{\partial T}{\partial t} = -\rho_g c_{p,g} \boldsymbol{u} . \boldsymbol{\nabla} T - (\nabla . \boldsymbol{q}) \tag{4.11}$$

Université de Strasbourg

Isabelle CHAMPON

EDSC École Doctorale des Sciences Chimiques

Compréhension et modélisation des mécanismes de désactivation d'un catalyseur de méthanation de CO_2 au sein d'un réacteur-échangeur milli-structuré à lit fixe

Résumé

Le Power-to-SNG est un procédé permettant de stocker le surplus d'énergie électrique renouvelable sous forme de SNG (Substitute Natural Gas) via la réaction de méthanation de CO_2, catalysée par un catalyseur solide. Dans le but d'une injection directe du SNG dans le réseau de gaz, il est nécessaire d'obtenir des taux de conversion élevés. Néanmoins, au cours du temps, le catalyseur se désactive et il est alors possible que le gaz produit ne respecte plus les spécifications d'injection dans le réseau de gaz. Dans ces travaux, une méthodologie est mise en place pour comprendre les principaux mécanismes de désactivation d'un catalyseur commercial (Ni/Al_2O_3) intervenant au sein d'un réacteur-échangeur milli-structuré à lit fixe afin de les modéliser. Elle consiste à aborder la désactivation du catalyseur sous un angle expérimental à différentes échelles. Un modèle cinétique ainsi que des lois de désactivation sont identifiés et sont par la suite implémentés dans un modèle de représentation du réacteur déjà existant. Finalement, les résultats de simulation sont confrontés aux résultats de désactivation expérimentaux obtenus à l'échelle du réacteur milli-structuré.

Mots clés : Désactivation, méthanation de CO_2, Power-to-Gas, cinétique, catalyseur Ni/Al_2O_3

Abstract

Power-to-SNG aims at storing the renewable electric surplus as SNG (Substitute Natural Gas) via the CO_2 methanation reaction with a solid catalyst. For the purpose of the SNG direct injection into the gas network, high conversion rates are needed. Nevertheless, over time, the catalyst deactivates and the SNG may no longer meet the gas network injection specifications. In this work, a methodology is developed to understand the main deactivation mechanisms of a commercial catalyst (Ni/Al_2O_3) in a milli-structured fixed-bed reactor-heat exchanger in order to model them. Deactivation is dealt with at different experimental scales. A kinetic model and deactivation laws are identified and subsequently implemented in an already existing multi-scale reactor model. Finally, the simulation results are compared with experimental deactivation results obtained at the scale of the milli-structured reactor.

Keywords: Deactivation, CO_2 methanation, Power-to-Gas, kinetic, Ni/Al_2O_3 catalyst