

Titre: Développement d'un procédé de réaction catalytique assisté par les micro-ondes : application pour le reformage du méthane par le CO₂
Title: micro-ondes : application pour le reformage du méthane par le CO₂

Auteur: Gautier Houriez
Author:

Date: 2019

Type: Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

Référence: Houriez, G. (2019). Développement d'un procédé de réaction catalytique assisté par les micro-ondes : application pour le reformage du méthane par le CO₂
Citation: [Mémoire de maîtrise, Polytechnique Montréal]. PolyPublie.
<https://publications.polymtl.ca/3929/>

Document en libre accès dans PolyPublie Open Access document in PolyPublie

URL de PolyPublie: <https://publications.polymtl.ca/3929/>
PolyPublie URL:

Directeurs de recherche: Jamal Chaouki
Advisors:

Programme: Génie chimique
Program:

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

**Développement d'un procédé de réaction catalytique assisté par les
micro-ondes : application pour le reformage du méthane par le CO₂**

GAUTIER HOURIEZ

Département de génie chimique

Mémoire présenté en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

Génie chimique

Juin 2019

POLYTECHNIQUE MONTRÉAL

affiliée à l'Université de Montréal

Ce mémoire intitulé :

Développement d'un procédé de réaction catalytique assisté par les micro-ondes : application pour le reformage du méthane par le CO₂

présenté par **Gautier HOURIEZ**

en vue de l'obtention du diplôme de *Maîtrise ès sciences appliquées*

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de :

Oumarou SAVADOGO, président

Jamal CHAOUKI, membre et directeur de recherche

Nikolai NESTERENKO, membre externe

REMERCIEMENTS

En tout premier lieu j'aimerais remercier le professeur Jamal CHAOUKI, mon directeur de recherche, pour sa confiance et son soutien durant ces deux années. Merci pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, de m'avoir partagé son goût pour la recherche, et pour ses nombreuses discussions intéressantes que nous avons pu avoir.

Merci aussi à tous les membres du laboratoire PEARL de polytechnique Montréal, non seulement pour l'aide que vous avez pu m'apporter pour mon projet, mais surtout pour m'avoir présenté différents travaux tous plus intéressants les uns que les autres, et d'avoir ainsi fait grandir ma curiosité et mes connaissances.

Merci aux nombreux techniciens et personnels du département de génie chimique pour avoir grandement faciliter la réalisation de cette maîtrise dans les meilleures conditions possibles.

Merci à Total pour le financement de ma recherche et aux nombreuses personnes qui ont cru en mon projet, m'ont encadré et aidé grandement sur le plan scientifique. Plus spécifiquement j'aimerais remercier Sébastien LEPLAT et les membres de l'équipe CRBC du TRTF, avec en particulier Stijn VAN DAELE et Nikolai NESTERENKO. Sébastien pour avoir cru en ce projet et pour l'avoir suivi. Stijn et Nikolai pour leur accueil leur aide et leurs très nombreux conseils qui m'ont grandement aidé.

Je remercie aussi toutes les personnes qui m'ont entouré durant ces deux années à Montréal dont le soutien m'a beaucoup aidé, parmi ces derniers mes colocataires et leur aide non négligeable.

Enfin je remercie ma famille, sans qui rien n'aurait été possible.

RÉSUMÉ

La réduction des gaz à effet de serre, et du dioxyde de carbone plus particulièrement est l'un des grands enjeux des années à venir. Il existe des procédés comme le reformage à sec du méthane pour recycler le CO₂ tout en donnant une plus grande valeur ajoutée au gaz naturel. Cependant ce procédé connu depuis le début du siècle dernier souffre de nombreux défauts, sa forte demande en énergie et le manque de catalyseur efficace sont les principaux. Afin d'apporter une solution pour le caractère énergivore de ce procédé, l'utilisation des micro-ondes comme sources de chauffage pourrait être une solution. Cette technologie permet de chauffer plus rapidement et de manière sélective. Mais pour cela, il est nécessaire de développer de nouveaux réacteurs, des matériaux capables de dissiper les micro-ondes sous formes de chaleur et de nouveaux catalyseurs.

Afin de tester le chauffage micro-ondes sur le reformage du méthane par le dioxyde de carbone la conception d'un réacteur lit fluidisé avec un système de chauffage micro-ondes d'une puissance de 5kw est nécessaire. La puissance du système de chauffage impose de grandes dimensions pour ce réacteur qui devra être chargé d'environ 5kg de catalyseur et aura une hauteur de 1m20. Pour avoir une telle quantité de catalyseurs, le lit est composé d'un mélange de catalyseurs, et de récepteur micro-ondes, des particules capables de dissiper les micro-ondes sous forme de chaleur.

Les récepteurs micro-ondes sont développés par déposition de carbone sur du sable. Le carbone provient du craquage thermique du propylène. On obtient ainsi des particules d'une taille moyenne de 235µm, d'une densité d'environ 2650 kg.m⁻³. Ces particules ont une quantité de carbone allant de 0 à 0,8% en pourcentage massique, une si petite quantité permet tout de même de chauffer jusqu'à 170°C en 30s avec un micro-onde d'une puissance de 1kW.

Les catalyseurs synthétisés doivent répondre à un lourd cahier des charges, il a donc été décidé de synthétiser deux catalyseurs. Le premier est un catalyseur au nickel (10% massique) déposé sur alumine gamma, ses capacités catalytiques sont supposées bonnes mais sa résistance et sa durabilité très mauvaise. Le deuxième catalyseur est un catalyseur bimétallique de cobalt et de molybdène déposés sur alumine gamma capable de dissiper les micro-ondes sous forme de chaleur. Ce catalyseur plus expérimental pourrait avoir une résistance accrue grâce à la combinaison des deux métaux.

Mots clés : Reformage à sec du méthane, Micro-ondes, réacteurs lit fluidisé, récepteur micro-ondes, déposition de carbone.

ABSTRACT

One of the big challenges for the coming years will be the reduction of greenhouse gas and more specifically carbon dioxide. Some process exists, just like the Dry Reforming of Methane (DRM) that allows to recycle CO₂ while giving greater value to natural gas. However, this process discovered a long time ago has several inconvenient. Among them, the most important are its high energy needs and the lack of viable catalyst. A solution to make this process industrially viable could be to use microwave heating instead than conventional heating. This technology allows to heat faster and selectively so the energy is used more efficiently. In order to use microwave heating, it is necessary to develop new reactors, new materials able to dissipate microwave into heat and new catalysts.

In order to test microwave heating for DRM, a fluidised bed reactor assisted with microwave heating needs to be designed. The heating system has a power of 5kW. This large power source requires specific dimensions for the reactor. The bed will be loaded with around 5kg of catalyst material, and the total height of the reactor will be around 1m20. In order to have that amount of catalyst material we mix the catalyst with some microwave receptors, some materials able to convert microwaves into heat.

Microwave receptors are developed by coating some silica sand particle with carbon. The carbon comes from the thermal cracking of propylene. Thus, we obtain some particles sized around 235µm, with a volumic mass of 2650 kg.m⁻³. These particles have weight percentage of carbon between 0 and 0,8%. These small quantities of carbon are sufficient to allow the receptors to have high heating rate, we were allowed to reach 170°C in 30s heating with a 1kW microwave heating device.

The catalysts have to answer a lot of criteria, the synthesis is then limited to two catalysts. The first one is composed of nickel (10% weight) supported on gamma-alumina, it is supposed to be active but not resistant. The second one is a bi-metallic catalyst of cobalt and molybdenum supported on gamma alumina, it should be able to dissipate microwaves into heat.

Keywords: Dry reforming of methane, microwaves, fluidized bed reactor, microwave receptor, carbon coating.

TABLE DES MATIÈRES

| | |
|--|------|
| REMERCIEMENTS | iii |
| RÉSUMÉ..... | iv |
| ABSTRACT | v |
| TABLE DES MATIÈRES..... | vi |
| LISTE DES TABLEAUX..... | ix |
| LISTE DES FIGURES | xi |
| LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS..... | xiv |
| LISTE DES ANNEXES | xvii |
| CHAPITRE 1 INTRODUCTION..... | 1 |
| CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE | 3 |
| 2.1 Reformage du méthane | 3 |
| 2.1.1 Le reformage du gaz naturel | 3 |
| 2.1.2 Le gaz de synthèse | 4 |
| 2.2 Reformage du méthane par le dioxyde de carbone | 6 |
| 2.2.1 Le catalyseur | 7 |
| 2.2.2 Paramètres du procédé | 21 |
| 2.3 Le chauffage par micro-ondes..... | 25 |
| 2.3.1 Les micro-ondes | 25 |
| 2.3.2 Le chauffage micro-ondes..... | 26 |
| 2.3.3 Permittivité diélectrique | 30 |
| 2.3.4 Distance de pénétration | 32 |
| 2.3.5 Utilisation des micro-ondes..... | 33 |
| CHAPITRE 3 OBJECTIFS..... | 38 |

| | | |
|--|--|----|
| 3.1 | Réacteur micro-ondes..... | 38 |
| 3.2 | Récepteur de micro-ondes..... | 38 |
| 3.3 | Le catalyseur de réaction..... | 38 |
| CHAPITRE 4 CONCEPTION DU RÉACTEUR | | 40 |
| 4.1 | Définition des objectifs | 40 |
| 4.2 | Propagation des ondes dans le réacteur..... | 40 |
| 4.2.1 | Simulation | 41 |
| 4.2.2 | Conception du lit fluidisé | 44 |
| CHAPITRE 5 SYNTHÈSE DE RÉCEPTEUR MICRO-ONDES | | 56 |
| 5.1 | Décomposition du propylène | 56 |
| 5.2 | Procédé..... | 56 |
| 5.2.1 | Matériaux | 57 |
| 5.2.2 | Montage pour la déposition de vapeur en lit fluidisé | 57 |
| 5.2.3 | Manipulations..... | 58 |
| 5.3 | Analyse..... | 59 |
| 5.4 | Résultats | 61 |
| 5.4.1 | Analyse LECO | 61 |
| 5.4.2 | Spectromètre Raman | 62 |
| 5.4.3 | Taux de chauffage | 64 |
| 5.5 | Discussion | 66 |
| CHAPITRE 6 SYNTHÈSE DE CATALYSEUR | | 67 |
| 6.1 | Définitions des objectifs..... | 67 |
| 6.2 | Un catalyseur classique | 68 |
| 6.2.1 | Procédé..... | 68 |

| | |
|-------------------------------------|----|
| 6.2.2 Analyse..... | 70 |
| 6.3 Un catalyseur Micro-ondes | 73 |
| 6.3.1 Procédé..... | 74 |
| 6.3.2 Analyse..... | 75 |
| CHAPITRE 7 CONCLUSION | 80 |
| BIBLIOGRAPHIE | 82 |
| ANNEXES | 87 |

LISTE DES TABLEAUX

| | |
|---|----|
| Tableau 2-1 Émissions de dioxyde de carbone par TEP brûlée pour différents produits combustibles (Jancovici, 2000) | 3 |
| Tableau 2-2 Réactions possibles dans le réacteur de DRM | 7 |
| Tableau 2-3 Températures limites des réactions responsables du cokage | 10 |
| Tableau 2-4 Activités de différents métaux pour le CH ₄ et le CO ₂ (Hou et al., 2006) | 12 |
| Tableau 2-5 Carbone déposé sur des catalyseurs Nickel faits de différents supports (R.-j. Zhang et al., 2015)..... | 14 |
| Tableau 2-6 Résultats de catalyseurs nickel sur différents supports (Naeem et al., 2013) | 15 |
| Tableau 2-7 Propriétés des catalyseurs, traduit de (Aramouni et al., 2018) | 16 |
| Tableau 2-8 Angle de perte de différents matériaux carbonés..... | 17 |
| Tableau 2-9 Différents mécanismes de polarisation (traduit de (Wong & Gupta, 2007)) | 29 |
| Tableau 2-10 Propriétés diélectriques de certains matériaux à 2,45 GHz (Wong & Gupta, 2007). | 31 |
| Tableau 2-11 Distances de pénétration de certains matériaux à 2,45 GHz (Wong & Gupta, 2007) | 32 |
| Tableau 2-12 Dimensions des guides d'ondes rectangulaires en fonction des fréquences d'utilisation | 37 |
| Tableau 4-1 Valeur de sphéricité pour le sable | 45 |
| Tableau 4-2 Valeurs de WHSV trouvées et utilisées dans la littérature | 46 |
| Tableau 4-3 Propriétés du catalyseur utilisé pour dimensionner notre réacteur | 46 |
| Tableau 4-4 Valeurs de ϵ_{mf} pour différentes particules fluidisées (Leva, 1959)..... | 47 |
| Tableau 5-1 Récapitulatifs des paramètres des expériences de décomposition du propylène et du méthane | 59 |
| Tableau 5-2 Indices I _D /I _G des différents échantillons | 62 |
| Tableau 5-3 Taux de chauffages des différents échantillons | 65 |

| | |
|--|----|
| Tableau 6-1 Paramètres de synthèse du catalyseur Ni/Al ₂ O ₃ par IWI..... | 70 |
| Tableau 6-2 Résultats XRF du catalyseur Ni/Al ₂ O ₃ | 71 |
| Tableau 6-3 Résultats d'analyses BET du Catalyseur Ni/Al ₂ O ₃ | 73 |
| Tableau 6-4 Températures de calcination étudiées pour le catalyseur CoMo/Al ₂ O ₃ | 75 |
| Tableau 6-5 Résultats XRF catalyseur CoMo/Al ₂ O ₃ | 75 |
| Tableau 6-6 Résultats d'analyses BET du Catalyseur CoMo/Al ₂ O ₃ pour différentes températures de calcination..... | 79 |

LISTE DES FIGURES

| | |
|---|----|
| Figure 2-1 Principales voies de reformage du méthane | 4 |
| Figure 2-2 Exemples de voies d'utilisation possible du méthane (basé sur(Kiennemann & Courty, 2002)) | 5 |
| Figure 2-3 Mécanisme du reformage à sec du catalyseur (Papadopoulou, Matralis, & Verykios, 2012)..... | 8 |
| Figure 2-4 Conversions de CO ₂ et du CH ₄ sur charbon actif en étant chauffé par une fournaise électrique (d) par un four micro-ondes (e) (B. Fidalgo et al., 2008) | 19 |
| Figure 2-5 Conversions du CO ₂ (ligne continue) et du CH ₄ (ligne pointillée) obtenues par reformage à sec avec chauffage micro-ondes sur un mélange de catalyseur Charbon actif/Ni/Al ₂ O ₃ , à 800°C, CO ₂ :CH ₄ =1:1 et un débit de 3L. h ⁻¹ .g ⁻¹ (B. M. Fidalgo, J. A., 2012)... | 20 |
| Figure 2-6 a) Influence de la température sur la conversion b) Influence de la température sur la composition du flux sortant (Serrano-Lotina & Daza, 2014)..... | 22 |
| Figure 2-7 Températures en dessous desquelles le carbone se dépose en fonction de la composition en entrée et de la pression (Gadalla & Bower, 1988)..... | 24 |
| Figure 2-8 Influence sur la réaction du temps de rétention : masse de catalyseur sur débit de gaz (Serrano-Lotina & Daza, 2014)..... | 25 |
| Figure 2-9 Spectre électromagnétique et principales applications des ondes électromagnétiques | 25 |
| Figure 2-10 Illustration des deux composantes d'une onde électromagnétique | 26 |
| Figure 2-11 Comparaison entre les mécanismes de chauffage conventionnel et de chauffage micro-ondes..... | 27 |
| Figure 2-12 Types d'interaction des micro-ondes avec les matériaux (Wong & Gupta, 2007) | 28 |
| Figure 2-13 Propriétés diélectriques de l'eau à différentes températures en fonction de la fréquence appliquée (traduit de (Wong & Gupta, 2007)) | 31 |
| Figure 2-14 Températures observées dans un lit fluidisé de C-SiO ₂ . Vitesse de fluidisation : 10 cm/s (Hamzehlouia, Shabanian, Latifi, & Chaouki, 2017) | 34 |

| | |
|--|----|
| Figure 2-15 Exemple d'un réacteur conçu à partir d'un magnétron commercial (Sizgek & Sizgek, 2002)..... | 34 |
| Figure 2-16 Exemple d'un réacteur conçu à partir d'un micro-ondes commercial (Goksu, Sumnu, & Esin, 2005) | 35 |
| Figure 2-17 a) Magnétron b) Vue en coupe de la cavité du micro-ondes traduit de (Wong & Gupta, 2007)..... | 36 |
| Figure 2-18 Illustration schématique d'un guide d'onde | 37 |
| Figure 4-1 Visualisation de l'amplitude de champs électrique dans un modèle de réacteur, lorsque les micro-ondes arrivent a) par-dessus. b) sur le côté. | 43 |
| Figure 4-2 Corrélation entre la vitesse terminale adimensionnée des particules : U_t^* et le diamètre adimensionné des particules d_p^* pour différentes sphéricités | 53 |
| Figure 4-3 Courbe de corrélation du facteur Cd en fonction du rapport épaisseur/ diamètre des trous (W.-C. Yang, 2003)..... | 54 |
| Figure 4-4 Schéma illustrant la disposition des trous du distributeur, avec les dimensions de cet agencement et la disposition triangulaire | 55 |
| Figure 5-1 Schéma du montage à induction utilisé pour la déposition de carbone sur du sable.... | 58 |
| Figure 5-2 Montage utilisé pour déterminer le taux de chauffage micro-ondes des différents matériaux | 60 |
| Figure 5-3 Spectre Raman de l'échantillon s1 et sa déconvolution..... | 63 |
| Figure 5-4 Spectre Raman de l'échantillon S7 | 64 |
| Figure 5-5 Taux de chauffage en fonction de la quantité de carbone déposée | 65 |
| Figure 6-1 Analyse MEB de la surface du catalyseur Ni/Al ₂ O ₃ et spectre EDX | 71 |
| Figure 6-2 Analyse EDM de la surface du catalyseur Ni/Al ₂ O ₃ et spectre EDX | 72 |
| Figure 6-3 Analyse MEB de la surface du catalyseur CoMo/Al ₂ O ₃ et spectre EDX | 76 |
| Figure 6-4 Analyse MEB de la surface du catalyseur CoMo/Al ₂ O ₃ et spectre EDX | 77 |
| Figure 6-5 Vue en coupe du catalyseur CoMo/Al ₂ O ₃ et ligne d'analyse EDX | 77 |

Figure 6-6 Quantité de métaux à l'intérieur du catalyseur CoMo/Al₂O₃ le long de la ligne d'analyse

..... 78

LISTE DES SIGLES ET ABRÉVIATIONS

Abréviations :

BET : Brunauer, Emmett et Teller ; méthode d'analyse de surface spécifique de catalyseur.

CVD : Chemical Vapor Deposition ; Déposition chimique en phase vapeur.

DRM : Dry Reforming of Methane ; Reformage à sec du méthane.

MEB : Microscopie Électronique à Balayage.

EDX : Energy Dispersive X-ray spectroscopy ; Analyse dispersive en énergie

GPL : Gaz de Pétrole Liquéfié

GTL : Gas-To-Liquide

IWI : Incipient Wetness Impregnation

PID : Proportionnel Integral Dérivé

TEP : Tonne Équivalent Pétrole

TOF : Turn-Over Frequency

WHSV : Weight Hourly Space Velocity

XRF : X-Ray Fluorescence Frequency

Variables et symboles :

A_{trou} : Aire d'un trou du distributeur (m^2)

$A_{\text{réacteur}}$: Aire intérieur d'une coupe horizontale du réacteur (m^2)

C_D : Coefficient de trainée

D : Diamètre du réacteur (m)

D_p : Distance de pénétration des micro-ondes (m)

d_h : diamètre des trous du distributeur (m)

d_p : diamètre moyen des particules (m)

d_p^* : diamètre moyen des particules adimensionné (-)

e : constante de Néper (-)

ϵ_r : permittivité diélectrique relative d'un matériau (-)

ϵ_{mf} : Porosité du lit fluidisé lors du régime de fluidisation minimale (-)

ϵ_0 : Permittivité diélectrique référence du vide ($F.m^{-1}$)

ϵ : permittivité diélectrique d'un matériau ($F.m^{-1}$)

ϵ^* : permittivité diélectrique complexe relative à un matériau ($F.m^{-1}$)

ϵ' : permittivité diélectrique réelle ($F.m^{-1}$)

ϵ'' : permittivité diélectrique complexe ($F.m^{-1}$)

g : Constante gravitationnelle ($N.m^2.kg^{-2}$)

g_{carb} : masse de carbone (g)

g_{cat} : masse de catalyseur (g)

H_{lit} : Hauteur du lit (m)

L_j : Longueur des jets de gaz en sortie de distributeur (m)

M_x : Masse molaire d'un produit X ($g.mol^{-1}$)

m_{cat} : masse de catalyseur (g)

m_x : masse d'un produit X (g)

m_{lit} : masse de solide dans le lit (g)

μ : Viscosité dynamique du gaz (Pa.s)

μ' : Perméabilité magnétique ($H.m^{-1}$)

μ_0 : Constante magnétique ($H.m^{-1}$)

N_{trous} : Nombre de trous dans le distributeur (-)

P_{gen} : Puissance du générateur (W)

ΔP_{grid} : Différence de pression entre l'entrée et la sortie du distributeur (Pa)

ΔP_{lit} : Différence de pression entre le haut et le bas du lit (Pa)

Φ_s : Sphéricité des particules (-)

ρ_{lit} : masse volumique du lit catalytique (kg.m^{-3})

ρ_s : masse volumique des solides fluidisés (kg.m^{-3})

ρ_g : masse volumique du gaz responsable de la fluidisation (kg.m^{-3})

ρ_{mf} : masse volumique du lit fluidisé au minimum de fluidisation (kg.m^{-3})

$\tan\delta$: Angle de perte (-)

U_g : Vitesse superficielle du gaz (m.s^{-1})

U_f : (m.s^{-1})

U_{or} : Vitesse du gaz au travers du distributeur (m.s^{-1})

U_x : Vitesse du gaz X (m.s^{-1})

u_t : Vitesse terminale des particules (m.s^{-1})

u_t^* : Vitesse terminale des particules adimensionnée

U_{mf} : Vitesse du gaz pour atteindre l'état de fluidisation minimale (m.s^{-1})

Wt% : Pourcentage massique (-)

ω : Fréquence angulaire (rad.s^{-1})

γ_{gen} : Rendement du générateur (-)

LISTE DES ANNEXES

| | |
|---|----|
| Annexe A – Plan du réacteur avec dimension..... | 87 |
| Annexe B – Spectres Raman de l'ensemble des échantillons S1 à S7..... | 88 |

CHAPITRE 1 INTRODUCTION

Durant le siècle dernier, l'activité industrielle de l'homme s'est très rapidement accélérée allant de pair avec une augmentation de nos émissions de gaz à effet de serre (CO₂, CH₄ ...). Ces gaz étant en grande partie responsables du dérèglement climatique que nous vivons, il est devenu impossible de nier le rôle de l'homme dans ce dérèglement. Endiguer ce phénomène est devenu l'un des principaux défis du 21^{ème} siècle. Et nous aurons besoin de changements profonds que ce soit économique, politique et sociétal, pour pouvoir minimiser les catastrophes à venir, et maintenir un milieu viable sur notre terre. Ce défi doit cependant commencer par un changement de nos habitudes énergétiques. Le 19^{ème} siècle a été marqué par l'utilisation du charbon, le 20^{ème} par l'utilisation du pétrole. Le 21^{ème} doit être le siècle des énergies nouvelles. Il apparaît aujourd'hui crucial d'avoir non seulement une utilisation de notre énergie plus efficace, mais aussi une production énergétique plus variée entre les énergies fossiles, et renouvelables. Enfin, il faut trouver des moyens de limiter notre empreinte écologique, et pour cela, des voies pour réutiliser, recycler et augmenter l'emploi des ressources en cycle fermé. De nombreux experts prédisent aujourd'hui l'épuisement de ces dernières dans un futur très proche (pétrole, Lithium, phosphate).

Cependant, tout n'est pas désespéré, il existe des pistes d'amélioration possible. Ce travail est relatif à l'une d'entre elles. L'un des défauts majeurs des énergies renouvelables (solaire, éolien, hydrolien ...) est leur intermittence. Pour pallier cela, la principale solution est le développement de batteries et autres moyens de stockage pour permettre de lisser la production et la consommation. Une autre solution serait d'utiliser directement ces sources d'électricité. Afin par exemple de produire des produits chimiques ou des gaz. Ces produits serviraient ainsi de moyen de stockage pour récupérer l'énergie stockée, il s'agirait alors de faire la réaction. Ces solutions sont de plus en plus privilégiées on appelle cela le « Power To gaz » ou « Power to chemicals ». Elles pourraient non seulement s'avérer plus efficaces, mais aussi avoir un impact environnemental moins grand que la conception de batteries.

L'utilisation des micro-ondes que nous explorons dans ce mémoire est l'une des voies porteuses pour permettre d'utiliser l'électricité directement dans des procédés chimiques classiques. La

rapidité du chauffage micro-ondes permet de diminuer drastiquement le temps de mise en route et donc d'opérer seulement quand l'énergie est disponible. L'utilisation des micro-ondes n'est qu'au stade expérimental, il est nécessaire de continuer la recherche dans ce domaine pour faire murir la technologie. Ce mémoire se penche sur l'implémentation des micro-ondes comme source d'énergie dans un procédé chimique à une échelle plus grande que celle habituellement pratiquée. Cependant pour pouvoir confirmer ou non des avantages de la technologie micro-ondes il est nécessaire de choisir un procédé de démonstration.

L'un des principaux gaz à effet de serre que l'homme émet est le dioxyde de carbone. On remarque notamment que son émission a augmenté de manière quasi exponentielle depuis le début de l'ère industrielle allant de pair avec l'augmentation des températures moyennes sur terre. Il est temps de mettre fin à une production sans limites du CO₂, et pour cela de fermer la boucle du carbone, en captant et recyclant le CO₂ émis. Le dioxyde de carbone est une forme très stable du carbone qui demande donc une grande quantité d'énergie pour être modifiée. L'un des moyens de convertir le dioxyde de carbone est le reformage à sec du méthane qui permet de faire réagir le dioxyde de carbone avec du méthane, c'est le procédé que nous avons choisi d'étudier. Ce procédé a le double avantage d'avoir comme réactifs deux parmi les plus importants gaz à effet de serre et pourrait donc être une solution pour diminuer les émissions de gaz à effet de serre. Il permet par ailleurs de donner une valeur plus grande à ces deux gaz. Enfin, c'est un procédé qui demande une très grande quantité d'énergie et pourra donc parfaitement illustrer les avantages et inconvénients d'un procédé assisté par micro-ondes.

CHAPITRE 2 REVUE DE LITTÉRATURE

2.1 Reformage du méthane

2.1.1 Le reformage du gaz naturel

Ces dernières années, la place du gaz naturel dans le mix énergétique a très largement augmenté. Cette augmentation peut en partie s'expliquer par l'exploitation du gaz de schiste par les États-Unis qui a fait baisser son coût et diversifier ses sources. Mais on peut aussi attribuer cet attrait croissant aux propriétés mêmes du gaz naturel, qui possède un fort pouvoir calorifique et produit moins de CO₂ lors de sa combustion que d'autres produits pétroliers plus complexes (essence, kérósène ...). On en parle d'ailleurs comme une énergie d'avenir.

Tableau 2-1 Émissions de dioxyde de carbone par TEP brûlée pour différents produits combustibles (Jancovici, 2000)

| Produit combustible | CO₂ dégagé par TEP brûlée, en kg équivalent carbone | Émissions par tep par rapport au gaz naturel |
|----------------------------|---|---|
| Gaz naturel | 651 | 0% |
| Charbon (moyenne) | 1123 | +73% |
| Essence | 830 | +27% |
| Fioul lourd | 890 | +37% |
| GPL | 731 | +12% |
| Kérósène | 845 | +30% |

Cependant, on utilise le gaz naturel principalement comme source de chauffage en le brûlant, ce qui est un énorme gaspillage. En effet, on pourrait utiliser le gaz naturel pour créer des produits à

plus grande valeur ajoutée. Le gaz naturel est généralement composé à 95% de méthane, les 5% restant étant un mélange d'éthane de propane et de butane. Il est donc possible par reformage du méthane d'obtenir du gaz de synthèse pour ensuite produire des produits plus complexes. Il existe trois principales voies de reformage du méthane :

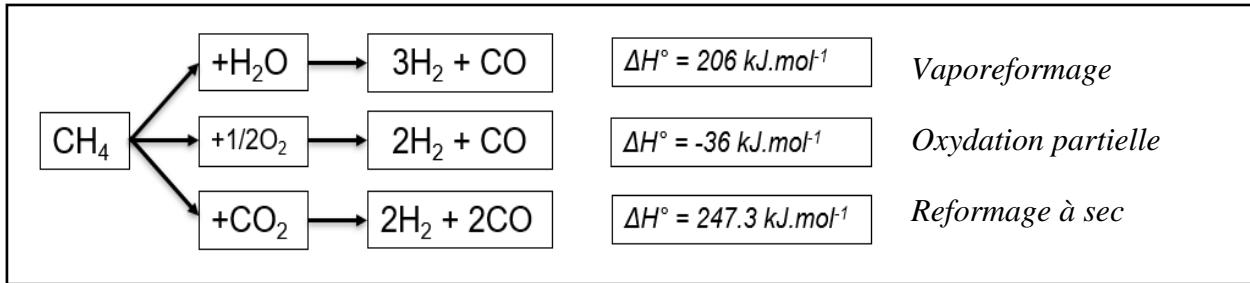
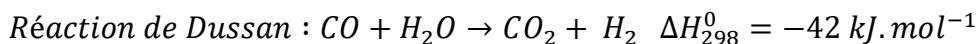
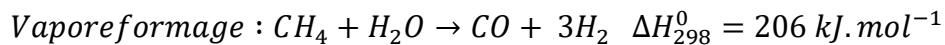


Figure 2-1 Principales voies de reformage du méthane

Ces trois différentes voies vont toutes donner du gaz de synthèse, mais de concentrations différentes on privilégiera donc une voie plutôt qu'une autre selon le produit final désiré.

2.1.2 Le gaz de synthèse

Le gaz de synthèse est un mélange de dihydrogène, de monoxyde de carbone et dans une moindre mesure de dioxyde de carbone. Il est produit et utilisé depuis le début du 20^{ème} siècle par des procédés de gazéification. Il est aujourd’hui produit industriellement par vaporeformage pour la production de dihydrogène. En effet toutes les méthodes de synthèse ne donnent pas le même ratio de H₂/CO. Le plus grand ratio étant obtenu par vaporeformage 3 :1 voire 4 :1 s’il est suivi d’une réaction de Dussan il est donc logique de privilégié cette réaction pour la production de dihydrogène.



Cependant, le mélange peut être utilisé tel qu'il est sans nécessairement devoir séparer le monoxyde de carbone du dihydrogène, ce gaz peut servir à produire de nombreux produits organiques lorsque le pourcentage de dihydrogène est plus faible. Il peut être converti en carburant liquide avec le procédé Fischer Tropch ou GTL (« Gas to liquid »). Enfin une autre grande utilisation du gaz de synthèse est la conversion en méthanol, qui peut lui-même être converti en d'autres produits

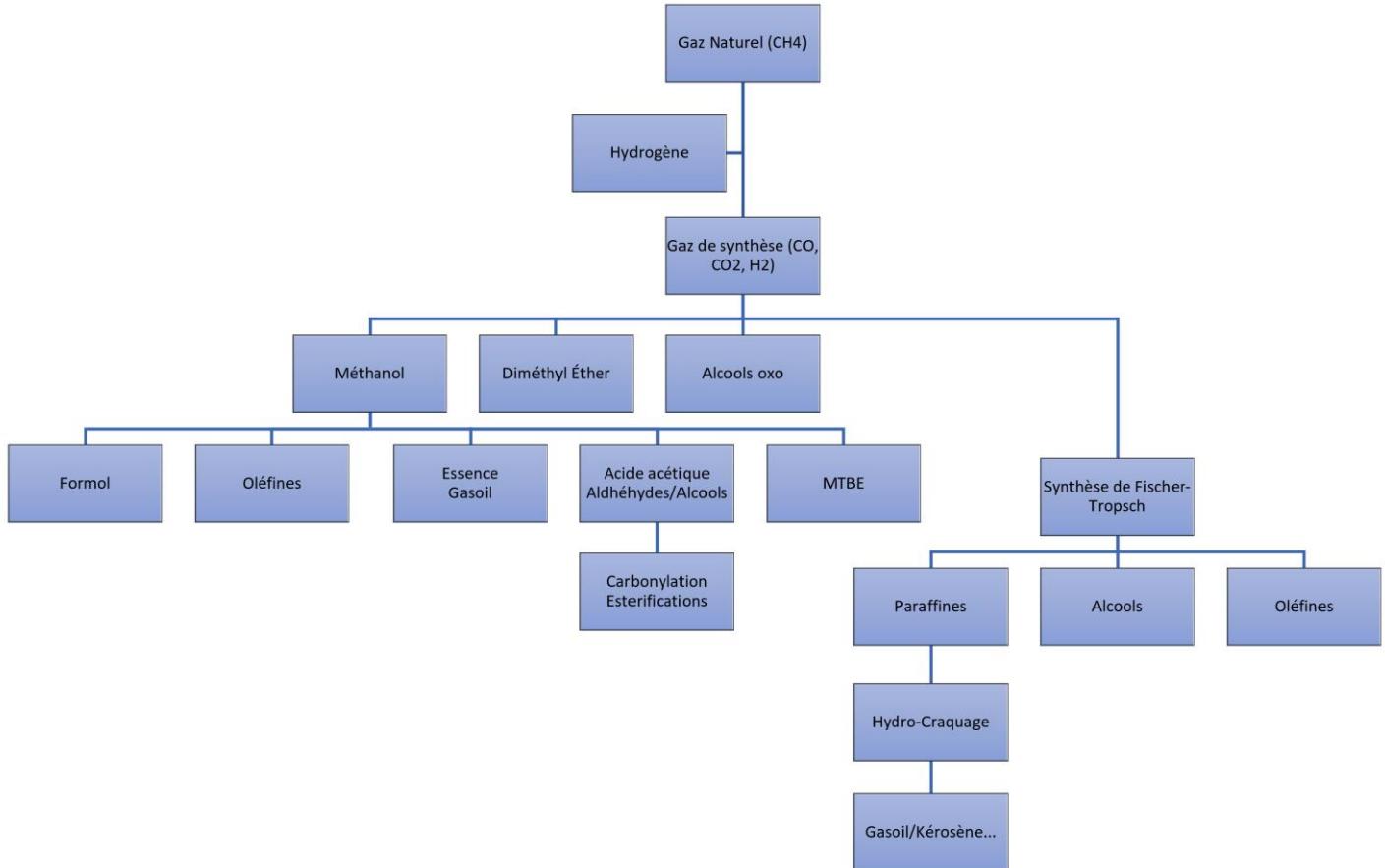


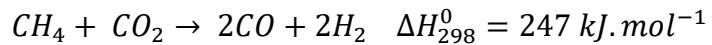
Figure 2-2 Exemples de voies d'utilisation possible du méthane (basé sur(Kiennemann & Courty, 2002))

chimiques. Finalement, le gaz de synthèse est souvent considéré comme un ensemble de briques élémentaires. Ces dernières peuvent alors être utilisées pour construire de nombreuses molécules plus complexes.

Aujourd'hui la demande mondiale explose pour le méthanol, le kérozène ou le dihydrogène. Il devient donc particulièrement intéressant de faire progresser les méthodes de production du gaz de synthèse.

2.2 Reformage du méthane par le dioxyde de carbone

Parmi les trois voies de reformage du méthane, deux sont des technologies déjà matures, il convient donc de développer la troisième voie pour la rendre viable industriellement. Cette voie est celle du reformage du méthane par le dioxyde de carbone, qui consiste à faire réagir du méthane avec du dioxyde de carbone pour obtenir du gaz de synthèse :



Cette réaction étudiée pour la première fois en 1928 par Fischer et Tropsch (Fischer & Tropsch, 1928) n'a jamais été industrialisée du fait des obstacles trop conséquents pour qu'elle soit rentable. Il existe plusieurs problèmes avec cette réaction. Tout d'abord son endothermicité, elle nécessite une très grande quantité d'énergie. De plus, comme beaucoup de réactions gazeuses elle requiert un catalyseur solide, c'est une réaction en catalyse hétérogène. Ce qui pose problème, car il n'existe aujourd'hui aucun catalyseur assez performant et surtout assez durable. Les catalyseurs existants sont rapidement désactivés à cause du cokage et du frittage (Muraza & Galadima, 2015). Enfin la réaction est en concurrence avec de très nombreuses autres réactions il est donc souvent difficile d'obtenir une bonne sélectivité (Tableau 2-2).

Cependant ses avantages uniques en font une piste particulièrement intéressante pour essayer de réduire les émissions de gaz à effet de serre. En effet, elle fait réagir deux des principaux gaz à effet de serre le méthane et le dioxyde de carbone pour en faire du gaz de synthèse. Enfin, cette réaction étant très énergivore elle peut être un bon exemple pour mettre en lumière les avantages ou inconvénients d'une méthode de chauffage vis à vis d'une autre, dans notre cas le chauffage micro-ondes.

Tableau 2-2 Réactions possibles dans le réacteur de DRM

| RÉACTIONS CONCURRENTES AU DRM | ΔH_{298K} KJ/MOL |
|--|--------------------------|
| $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$ | 247 |
| $H_2 + CO_2 \leftrightarrow CO + H_2O$ | 41 |
| $2CH_4 + CO_2 \leftrightarrow C_2H_6 + CO + H_2O$ | 106 |
| $2CH_4 + 2CO_2 \leftrightarrow 2CO + C_2H_4 + 2H_2O$ | 284 |
| $C_2H_6 \leftrightarrow C_2H_4 + H_2$ | 136 |
| $CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_3OH$ | -90.6 |
| $3H_2 + CO_2 \leftrightarrow CH_3OH + H_2O$ | -49.1 |
| $CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$ | 74.9 |
| $2CO \leftrightarrow C + CO_2$ | -172.4 |
| $CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow C + 2 H_2O$ | -90 |
| $CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$ | -131.3 |
| $CH_3OCH_3 + CO_2 \leftrightarrow 3CO + 3H_2$ | 258.4 |
| $3H_2O + CH_3OCH_3 \leftrightarrow 2CO_2 + 6H_2$ | 136 |
| $H_2O + CH_3OCH_3 \leftrightarrow 2CO + 4H_2$ | 204.8 |
| $2CH_3OH \leftrightarrow CH_3OCH_3 + H_2O$ | -37 |
| $4H_2 + CO_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$ | -165 |
| $3H_2 + CO \leftrightarrow CH_4 + H_2O$ | -206.2 |

2.2.1 Le catalyseur

Le catalyseur de réaction est un élément essentiel du procédé de réaction, c'est aussi le principal point bloquant pour une commercialisation de ce procédé, car ce catalyseur est très souvent victime de désactivation. Lorsqu'il est chauffé en présence de gaz carbonés, il est rapidement désactivé par une déposition de carbone sur les sites actifs. L'importance du catalyseur dans ce procédé a poussé la recherche à étudier ses catalyseurs sous tous ces aspects.

Ainsi la plus grande majorité des métaux ont été étudiés comme catalyseur pour le reformage du méthane au dioxyde de carbone, une distinction est souvent faite entre les métaux nobles et les autres. Outre le métal, le support sur lequel on le dépose à lui aussi une importance dans les performances de la réaction, et mérite donc une attention. Pour bien comprendre le rôle et l'importance d'un catalyseur, il est nécessaire de connaître le mécanisme de la réaction.

2.2.1.1 Mécanisme

Aujourd’hui même s’il est difficile de dire avec certitude comment se déroule la réaction, on s’accorde à dire que la réaction suit un mécanisme en 4 étapes comme illustré en Figure 2-3 (Papadopoulou et al., 2012).

Au cours d’une première étape, le méthane va s’adsorber au métal et se dissocier en se défaissant des hydrogènes, c’est l’étape de dissociation qui est alors déterminante. Et le choix du métal aura toute son importance pour parvenir à raccourcir et faciliter au maximum cette dissociation en stabilisant les éléments dissociés.

La deuxième étape est également une adsorption dissociative, mais du dioxyde de carbone cette fois. C’est une étape plutôt rapide. À la différence du méthane, le dioxyde de carbone ne va pas s’adsorber sur le métal, mais plutôt à la surface de contact entre le métal et le support, c’est pourquoi le choix du support ne peut pas être négligé.

Dans un troisième temps il y a formation de groupe hydroxyles à la surface du support, cette étape est souvent considérée comme assez rapide et se produisant plus favorablement à des températures inférieures à 800°C.

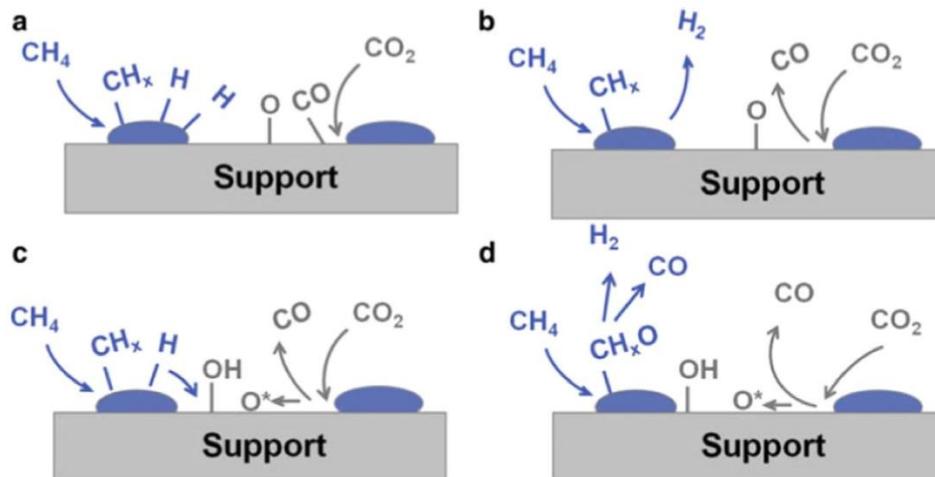


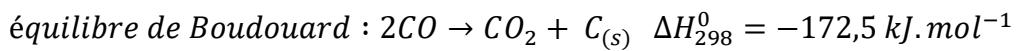
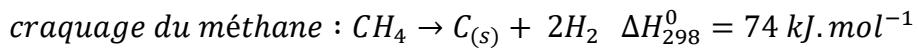
Figure 2-3 Mécanisme du reformage à sec du catalyseur (Papadopoulou, Matralis, & Verykios, 2012)

Enfin, lors d'une quatrième étape des groupements métal-CH_xO et métal-CO vont se former puis se décomposer et se désorber. Il n'y a pas de consensus concernant cette étape de la réaction. En effet, certains auteurs affirment que le groupement CO provient d'une réduction de CO₂, d'autres qu'il vient plutôt d'un groupement métal-CH_xO, ou bien que les groupements métal-CO se forment directement sans intermédiaire. Cependant il y a un consensus pour reconnaître que l'étape de formation ou de décomposition des complexes métal-CH_xO est l'étape limitante de la réaction. Car la désorption de CO et de l'hydrogène est considérée comme rapide.

Ce mécanisme implique donc que le métal doit avoir une bonne interaction avec le carbone et plus précisément le méthane, et le support aussi avec le dioxyde de carbone. Cette réaction est connue depuis presque un siècle. Il y a donc eu de nombreuses études sur les catalyseurs possibles, et leurs performances.

2.2.1.2 Le cokage

Le reformage à sec du carbone fait réagir deux gaz contenant du carbone, ce dernier va avoir tendance à se déposer et ainsi inhiber les sites actifs du catalyseur, c'est ce qu'on appelle le cokage. L'origine du cokage est majoritairement attribuée aux réactions suivantes (B. M. Fidalgo, J. A., 2012; Ginsburg, Piña, El Solh, & de Lasa, 2005; Muraza & Galadima, 2015) :



Le craquage du méthane est une réaction endothermique, elle va être favorisée à haute température. À l'inverse, l'équilibre de Boudouard est exothermique il va donc être inhibé lorsque la température augmente. On peut alors retrouver des températures limites pour ces réactions (Tableau 2-3).

Tableau 2-3 Températures limites des réactions responsables du cokage

| Réactions | Reformage à sec | Équilibre de Boudouard | Craquage du méthane |
|-------------------------------|-----------------|------------------------|---------------------|
| Température limite inférieure | 640°C | - | 557°C |
| Température limite supérieure | - | 820°C | - |

Il y a déposition de carbone provenant des deux réactions entre 557°C et 820°C, or la réaction de reformage à sec n'est favorable thermodynamiquement qu'à partir de 640°C. On se retrouve alors directement dans la zone de température favorable à une déposition de carbone par les deux réactions responsables. Pour chercher à diminuer la déposition de carbone due à l'équilibre de Boudouard, on va donc devoir travailler à des températures plus hautes souvent aux alentours de 800°C. Une augmentation de la température de réaction est souvent suivie d'une diminution de la déposition de carbone sur le catalyseur. Ceci a aussi pour effet de favoriser la réaction de reformage, du fait de son endothermicité. Cette diminution du carbone déposé a une limite, lorsque la température devient trop haute le craquage du méthane est favorisé par rapport au reformage du méthane, on assiste alors à une désactivation rapide du catalyseur. Il y a nécessairement un compromis à faire au niveau de la température, en effet la réaction ne peut pas être réalisée à des températures trop élevées cela serait trop couteux énergétiquement et demanderait des matériaux plus résistants donc plus couteux.

Il est donc possible de diminuer le problème du cokage grâce aux paramètres de réaction, mais impossible de l'éliminer complètement. Or le problème de cokage représente l'obstacle majeur à une industrialisation du procédé de reformage à sec. D'autres paramètres vont jouer un rôle dans la diminution du cokage, notamment le métal utilisé pour le catalyseur.

2.2.1.3 Métal

Il existe de nombreux métaux capables de catalyser la réaction de reformage(Aramouni, Touma, Abu Tarboush, Zeaiter, & Ahmad, 2018; Hou, Chen, Fang, Zheng, & Yashima, 2006; Ma et al., 2009). Le plus classique étant le Nickel, qui est très répandu du fait de son faible coût et de sa grande disponibilité. Il a été très étudié et possède une très forte activité catalytique. Cependant il possède une faible durabilité, il est rapidement désactivé. C'est le cas de nombreux métaux que l'on qualifiera de métaux non-nobles qui souvent possèdent une bonne voire très bonne activité catalytique, mais une faible résistance et durée de vie.

On opposera souvent ces métaux non-nobles aux métaux nobles comme le platine ou l'Iridium, qui ont non seulement une bonne activité catalytique, mais aussi une bonne stabilité. Cependant, leur utilisation reste marginale à cause de leur coût et de leur disponibilité.

On retrouve notamment dans l'étude de (Hou et al., 2006), une comparaison de l'activité et de la résistance de catalyseurs (10wt%) au Nickel et au Cobalt (métaux non-nobles) avec des catalyseurs (5wt%) au Rubidium, Rhodium, Platine, Palladium et Iridium. Tous les catalyseurs sont préparés de la même manière, par imprégnation et sur un support d' α -Al₂O₃. Pour tous ces catalyseurs, on a mesuré les taux de conversions à 30 et 240 minutes de réaction. En plus de ce dernier, on a aussi mesuré la quantité de carbone déposé et la stabilité de chaque catalyseur.

Les conditions de réactions ont été les suivantes, température 800°C, débit de méthane 25ml (STP)/min, débit de dioxyde de carbone 25ml (STP)/min, masse de catalyseur 50 mg. Avec ces conditions, les résultats obtenus (Tableau 2-4 Activités de différents métaux pour le CH₄ et le CO₂ (Hou et al., 2006)) permettent d'établir une certaine hiérarchie entre les métaux. Mais surtout, ces résultats confirment la plus grande résistance des métaux nobles par rapport au cobalt ou au nickel vis-à-vis du cokage. En effet on n'observe aucun dépôt de carbone excepté sur le palladium.

Tableau 2-4 Activités de différents métaux pour le CH₄ et le CO₂ (Hou et al., 2006)

| Catalyseur | Conversion initiale (à t=30 min) (mol%) | | Conversion finale (à t=240 min) (mol%) | | Carbone déposé (mg coke/gcat h) | Stabilité | TOF |
|--|--|-----------------|---|-----------------|---------------------------------------|-----------|------|
| | CH ₄ | CO ₂ | CH ₄ | CO ₂ | | | |
| Ni(10wt%)/α-Al ₂ O ₃ | 71,5 | 77,1 | 67,4 | 73,7 | 24,0 | -5,74 | 0,19 |
| Co(10wt%)/α-Al ₂ O ₃ | 56,0 | 66,0 | 36,9 | 50,3 | 49,4 | -1,00 | 0,16 |
| Ru(5wt%)/α-Al ₂ O ₃ | 39,2 | 51,9 | 36,9 | 63,8 | 0,0 | -5,82 | 0,41 |
| Rh(5wt%)/α-Al ₂ O ₃ | 57,2 | 64,4 | 56,9 | 63,8 | 0,0 | -0,54 | 0,52 |
| Pt(5wt%)/α-Al ₂ O ₃ | 25,6 | 31,1 | 11,0 | 17,0 | 0,0 | -57,03 | 0,48 |
| Pd(5wt%)/α-Al ₂ O ₃ | 38,8 | 41,2 | 12,7 | 15,8 | 4,9 | -67,27 | 0,34 |
| Ir(5wt%)/α-Al ₂ O ₃ | 25,6 | 38,1 | 26,6 | 39,3 | 0,0 | 4,95 | 0,57 |

Ici, la stabilité du catalyseur est un pourcentage défini comme la différence entre la conversion finale de CH₄ et la conversion initiale, divisée par la conversion initiale. Le TOF (Turn Over Frequency) est défini comme le nombre de moles de CO₂ réagissant par minute divisé par le nombre de moles de métaux.

On observe une désactivation de certains des catalyseurs aux métaux nobles. Le rubidium, le platine ou le palladium ont en effet une stabilité très basse. Ceci n'est pas dû au problème de cokage, on peut observer la faible quantité de carbone déposé. Ces métaux sont désactivés du fait de l'attrition du catalyseur.

Ces résultats permettent de classer nos métaux du plus actif au moins actifs (en se basant sur la conversion initiale de méthane) :

$$Ni > Rh > Co > Ru > Pd > Ir > Pt$$

Et des plus stables aux moins stables :

$$Ir > Rh > Co > Ni > Ru > Pt > Pd$$

La plus grande résistance des métaux nobles au cokage est confirmée par d'autres études (Safariamin, Tidahy, Abi-Aad, Siffert, & Aboukaïs, 2009).

Toutes les études ne s'accordent pas sur la réactivité relative de chaque métal, on retrouve parfois que le rhodium est le métal qui présente les meilleures performances en matière d'activité et de stabilité ce qui ne se retrouve pas dans cette étude (Tsyganok et al., 2003). Cette différence de résultats peut s'expliquer par la différence de temps pour définir la stabilité entre les deux études ou même des différences de conditions opératoires.

Ces résultats devraient encourager à choisir des métaux comme l'Iridium ou le rhodium. Mais le prix et la disponibilité de ces métaux pousse généralement à préférer le Nickel et dans une moindre mesure le cobalt qui possèdent une forte activité et un prix abordable. On préférera essayer d'optimiser ces catalyseurs afin d'essayer de minimiser les phénomènes de cokage ou d'attrition. Les métaux nobles ne sont donc pas nécessairement la meilleure solution. Plusieurs paramètres vont ainsi jouer sur la performance du catalyseur, comme sa méthode et ses conditions de préparation, sa charge métallique, l'ajout ou non d'un promoteur ou son support.

2.2.1.4 Support

Le support sur lequel nous déposons le métal qui va catalyser notre réaction a son importance, de nombreuses études ont essayé de déterminer l'influence du support sur l'activité du catalyseur, pour des métaux nobles comme le rhodium (H. Y. Wang & Ruckenstein, 2000). Ou pour des métaux plus utilisés comme le Nickel (R.-j. Zhang et al., 2015). Ces études ont porté sur la comparaison de différents supports assez communs dans le milieu de la catalyse comme le dioxyde de silicium, le silicium, l'alumine et d'autres encore.

On retrouve des comparaisons de performances de catalyseurs au nickel préparés par imprégnation sur les supports suivants : SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , MA (Al_2O_3 modifié par MgO) (préparé par le Research Institute Petroleum Processing, RIPP), ZrO_2 et MgO . La quantité de Nickel sur chaque catalyseur est de 8wt% (R.-j. Zhang et al., 2015). Ces catalyseurs sont testés en présence d'un débit équimolaire de CH_4 et de CO_2 à 750°C. Et deux paramètres sont observés, leurs activités et la quantité de carbone déposé en $\text{g}_{\text{carb.}}(\text{g}_{\text{cat.}}\cdot\text{h})^{-1}$.

On observe alors des différences significatives entre les différents supports, ce qui confirme l'importance du choix du support. En ce qui concerne la déposition de carbone, l'alumine modifiée présente les meilleurs résultats (Tableau 2-5)

Tableau 2-5 Carbone déposé sur des catalyseurs Nickel faits de différents supports (R.-j. Zhang et al., 2015)

| Catalyseur | Carbone déposé (g _{carb.} ·(g _{cat.} ·h) ⁻¹) |
|------------------------------------|---|
| NiO/SiO ₂ | 3,0 |
| NiO/TiO ₂ | 24,7 |
| NiO/Al ₂ O ₃ | 16,3 |
| NiO/MA | 1,7 |
| NiO/ZrO ₂ | 21,0 |
| NiO/MgO | 4,2 |

En termes de conversion, les performances suivent à peu près le même ordre que la résistance de ces catalyseurs au cokage. NiO/TiO₂ a une activité très faible, NiO/ZrO₂ a une conversion initiale de presque 90%, mais son activité décroît très rapidement. Parmi les 4 autres catalyseurs on peut observer une moins bonne activité de NiO/Al₂O₃ et trois performances initiales assez similaires, mais avec NiO/MA qui reste quasi constant dans sa conversion. La perte d'activité du NiO/SiO₂ pourrait s'expliquer par la trop faible interaction métal support favorisant l'attrition, celle du NiO/Al₂O₃ au contraire est victime de la trop grande interaction métal support favorisant la formation de complexes NiAl₂O₄.

D'autres études se sont penchées sur les différences d'activités entre différents supports, et notamment (Naeem, Al-Fatesh, Khan, Abasaed, & Fakeeha, 2013), comparant les performances de catalyseurs Nickel (5wt%) déposés sur 3 supports différents γ-Al₂O₃, CeO₂, et ZrO₂ par la méthode de polyol.

Il en retient cette fois une très bonne résistance au cokage du catalyseur sur γ-Al₂O₃, mais une activité inférieure au catalyseur supporté par le zirconium (Tableau 2-6). Cette bonne résistance du catalyseur supporté sur γ-Al₂O₃ peut s'expliquer notamment par une dispersion plus fine du métal et une plus grande basicité facilitant la gazéification d'espèces carbonées.

Tableau 2-6 Résultats de catalyseurs nickel sur différents supports (Naeem et al., 2013)

| Catalyseur | Conversion CH ₄ (mol%) | | Stabilité | Carbone déposé (g _{carb.} ·(g _{cat.} ·h) ⁻¹) |
|---|--------------------------------------|--------|-----------|--|
| | initiale | finale | | |
| Ni(5wt%)/γ-Al ₂ O ₃ | 84,4 | 84,3 | -0,59 | 0,015 |
| Ni(5wt%)/ZrO ₂ | 87,2 | 86,8 | -0,46 | 0,02 |
| Ni(5wt%)/CeO ₂ | 83,2 | 85,3 | +2,46 | 0,025 |

L'éventail des supports possibles est grand il suppose aussi une bonne connaissance des propriétés de chaque support. De nombreuses revues de littératures plus détaillées existent reprenant certains des articles présentés précédemment notamment. On peut notamment retrouver dans la revue de littérature publiée par (Aramouni et al., 2018), une synthèse des différents avantages et interaction entre les métaux et leurs supports. Cette synthèse est reprise au Tableau 2-7.

Tableau 2-7 Propriétés des catalyseurs, traduit de (Aramouni et al., 2018)

| | | Métal | | | | |
|---------|----------------------------------|---|---|--|--|--|
| | | Monométallique | | Bimétallique | | |
| | | Non-Noble | Noble | Non-Noble | Mixte | Noble |
| Support | Oxydes métalliques réductibles | Bonnes propriétés redox et la mobilité de l'oxygène améliore l'attrition | Résistance des métaux nobles au cokage, et l'attrition contre les faibles interactions métal-support. Une moins bonne activité, mais une meilleure stabilité | Des effets synergiques améliorent la dispersion, mais les interactions métal - support restent faibles tout comme les performances | La présence en petite quantité de métal noble améliore la dispersion des métaux actifs non-nobles et améliore la résistance au cokage | Un échange entre faible interaction métal support et grande dispersion pourrait donner des résultats acceptables Mais aucun test de connu |
| | Oxydes métalliques irréductibles | Moins enclin à l'attrition grâce aux meilleures interactions métal-support La basicité de la surface améliore la résistance au cokage | Réduis le risque de formation de carbone Peut acide la surface basique à éliminer la formation de coke | Bonnes interactions métal-support. Plus grande activité, mais aussi déposition de carbone qu'avec un métal noble Ni/Co peut être une bonne combinaison, car il forme un alliage. Ni-Ce/Al₂O₃ | Formation de coke réduite le métal noble comme promoteur améliore la réductibilité Les oxydes irréductibles ont une meilleure activité que les OMR | Stabilité et activité excellente en raison de la force du support et des métaux nobles, un effet synergique |
| | Mésoporeux | La désactivation peut être ralentie en confinant le métal à l'intérieur du support mésoporeux -la formation de coke n'est elle pas ralentie. Co/Charbon actif | Les supports mésoporeux couplés aux métaux nobles peuvent atteindre de meilleurs taux de conversion La dispersion métallique est meilleure | Nous n'avons pas connaissance d'une étude combinant deux métaux non-nobles sur support mésoporeux Ni-Co/SBA15 pourrait être essayé | Un support mésoporeux a un fort potentiel dans la résistance au cokage Rh-Ni/SBA15 | On suppose que la très grande dispersion de métaux nobles confinés dans un support mésoporeux pourrait améliorer la stabilité |
| | Composites | -Un bon équilibre entre interaction métal support, basicité de la surface et dispersion du métal peut être obtenu en mixant deux supports. Ni/MgO-Al₂O₃ | Rh et Ru sont facilement réductibles, avec une très bonne activité catalytique De bonnes interactions métal-support Rh sur Perovskites | Les propriétés électriques du support et les effets synergiques donnent de bonnes performances Ni-Mo/SBA15-La₂O₃ | MgO-Alumina est un bon support mésoporeux -les métaux mixtes déposés sur composites sont très prometteurs | Gros potentiel en termes de performance, mais les métaux nobles couteux et rares rendent cette option moins envisageable |

2.2.1.5 Propriétés micro-ondes :

2.2.1.5.1 Matériaux carbonés

Le mécanisme de chauffage par micro-ondes est expliqué dans la partie qui suit. Tous les matériaux ne dissipent pas les micro-ondes sous forme de chaleur. Pour mettre au point un procédé micro-ondes il est nécessaire d'avoir des catalyseurs capables de dissiper les micro-ondes sous forme de chaleur, d'avoir des matériaux absorbants. Comme il sera expliqué plus tard, cette capacité à dissiper de la chaleur dépend des propriétés diélectriques des matériaux.

Il est parfois difficile de connaître les propriétés diélectriques des matériaux. Cependant une tendance semble se dégager. Il semblerait que les matériaux carbonés seraient de très bons absorbants micro-ondes (B. Fidalgo & Menendez, 2012). On peut ainsi trouver une étude (Menendez et al., 2010) qui recense les propriétés diélectriques de différents matériaux carbone :

Tableau 2-8 Angle de perte de différents matériaux carbonés

| Matériaux | $\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$ | Reference |
|----------------------|--------------------------------------|-----------|
| Charbon | 0,02-0,08 | |
| Mousse de carbone | 0,05-0,20 | |
| Charbon de bois | 0,11-0,29 | |
| Noir de carbone | 0,35-0,83 | |
| Charbon actif | 0,57-0,80 | |
| Charbon actif (398K) | 0,22-2,95 | |
| Nanotubes de carbone | 0,25-1,14 | |
| Nanofibres CSi | 0,58-1,00 | |
| Eau distillée | 0,118 | |

On remarque la supériorité de $\tan \delta$ des matériaux carbonés vis-à-vis de l'eau par exemple. Or $\tan \delta$ est directement liée à la capacité d'un matériau d'être absorbant ou non. Cette tendance des matériaux carbonés à être absorbants aux micro-ondes, est la raison pour laquelle on les utilise souvent comme récepteur de micro-ondes.

Il existe de nombreuses manières de synthétiser un matériau carboné, donc un récepteur de micro-ondes. L'une des plus courantes est la méthode de déposition chimique en phase vapeur (ou CVD) cette méthode a souvent été utilisée pour la production de nanotubes de carbone.

Elle a été adaptée pour synthétiser des récepteurs micro-ondes plus performants encore que le carbure de silicium souvent utilisé comme récepteur. Ainsi on retrouve dans l'article de (Hamzehlouia, Latifi, & Chaouki, 2017) une méthode CVD développée pour déposer une fine couche de carbone sur du sable (SiO_2) afin de rendre ce sable absorbant aux micro-ondes.

Dans cette étude, la déposition de carbone provient de la décomposition du méthane à très haute température (entre 800°C et 1000°C). Le sable est lui mis dans un lit fluidisé chauffé par induction. L'énergie apportée par le chauffage à induction sert à décomposer le méthane qui va se déposer en couche fine de carbone. On obtient ainsi un récepteur micro-ondes très performants, ayant des performances dépassant le carbure de silicium. On peut se demander quelle forme de carbone possède la meilleure propension à dissiper les micro-ondes sous forme de chaleur, et si la quantité de carbone déposée améliore cette capacité à chauffer. Cette étude répond en partie à cette question.

2.2.1.5.2 Le charbon actif.

En remarquant la propension des matériaux carbonées à chauffer aux micro-ondes certains auteurs ont eu l'idée d'utiliser comme récepteur micro-ondes et comme catalyseur, du charbon actif (B. Fidalgo, Dominguez, Pis, & Menendez, 2008). Ces catalyseurs montrent une très bonne activité catalytique lorsqu'ils sont chauffés aux micro-ondes avec des conversions initiales pouvant atteindre 100% du méthane et du dioxyde de carbone. Cependant ces conversions chutent très rapidement atteignant 80% de conversion du CO_2 , et moins de 70% de conversion de Méthane après 300 minutes de fonctionnement (Figure 2-4).

Cette étude permet aussi de démontrer les avantages qu'a le chauffage micro-ondes vis-à-vis du chauffage conventionnel. Les conversions atteintes avec un chauffage micro-ondes étant plus grandes que celles atteintes avec une fournaise électrique conventionnelle. Cependant le ratio H_2/CO atteint grâce au charbon actif est lui bien en dessous de l'unité, car la conversion du CO_2 est bien supérieure. Et la désactivation ayant tout de même lieu. On peut penser que le charbon actif n'est pas le catalyseur idéal. Nous reviendrons plus tard sur cet article, car il pose des résultats fondamentaux pour le choix de nos paramètres de fonctionnement.

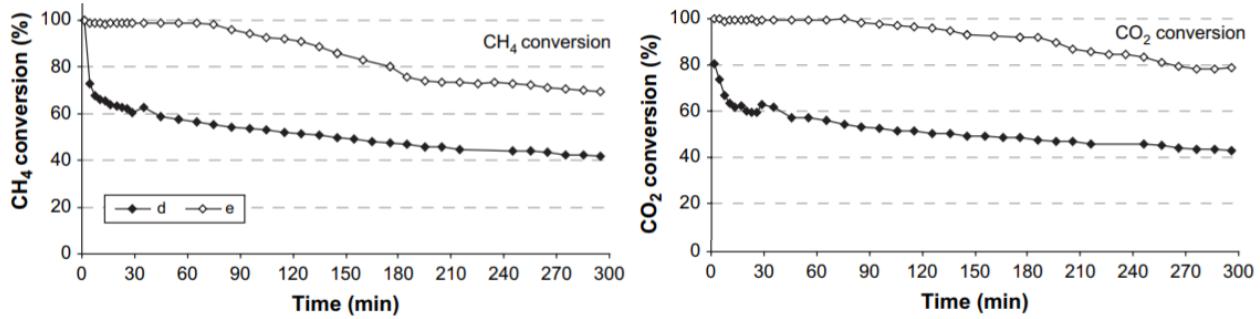


Figure 2-4 Conversions de CO₂ et du CH₄ sur charbon actif en étant chauffé par une fournaise électrique (d) par un four micro-ondes (e) (B. Fidalgo et al., 2008)

2.2.1.5.3 Utilisation de récepteurs micro-ondes

Il n'est pas toujours aisé de déposer un métal sur un support carboné ou de disposer d'un catalyseur capable de chauffer aux micro-ondes. C'est pourquoi on utilise souvent un mélange de deux catalyseurs. L'un capable de chauffer aux micro-ondes qu'on désigne souvent par récepteur micro-ondes, l'autre un catalyseur métallique ayant de bonnes performances pour la réaction étudiée (B. M. Fidalgo, J. A., 2012; Hamzehlouia, Jaffer, & Chaouki, 2018).

Cette technique a notamment obtenu des résultats très satisfaisants pour la durabilité des catalyseurs. L'équipe de B. Fidalgo a notamment pu obtenir des résultats supérieurs à 80% de conversion sur une durée dépassant les 15h (Figure 2-5). Cette bonne performance a été obtenu avec un mélange de charbon actif avec un catalyseur de Ni sur alumine (Ni/Al₂O₃) (B. M. Fidalgo, J. A., 2012).

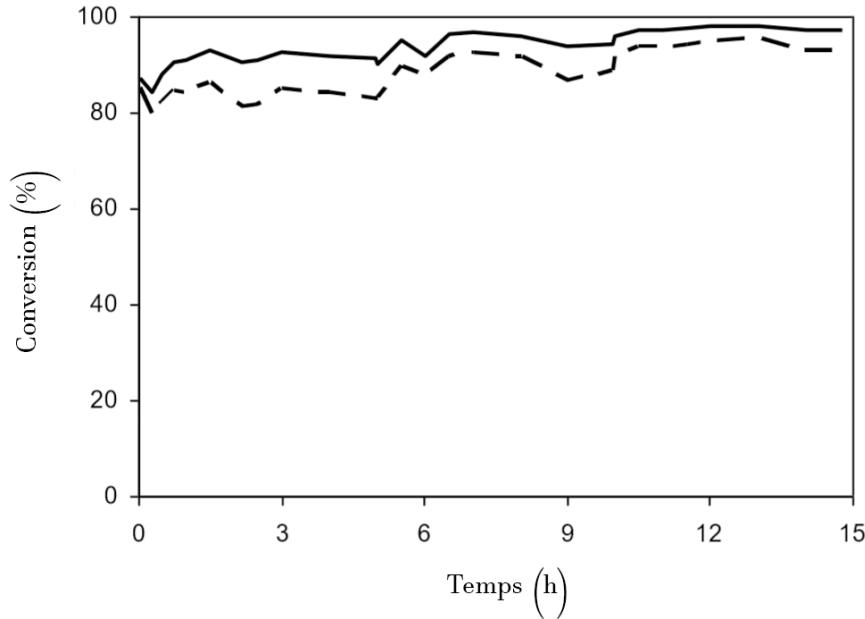


Figure 2-5 Conversions du CO₂ (ligne continue) et du CH₄ (ligne pointillée) obtenues par reformage à sec avec chauffage micro-ondes sur un mélange de catalyseur Charbon actif/Ni/Al₂O₃, à 800°C, CO₂:CH₄=1:1 et un débit de 3L. h⁻¹.g⁻¹ (B. M. Fidalgo, J. A., 2012)

Le charbon actif avait le défaut d'avoir une mauvaise conversion du méthane. Ce défaut est compensé par l'ajout d'un catalyseur au Nickel qui permet d'améliorer la conversion du méthane. Le récepteur micro-ondes carboné permet donc la conversion du CO₂ plus efficacement. On peut de plus remarquer la conversion augmente au cours du temps ceci peut s'expliquer selon les auteurs par une meilleure performance du carbone déposé par rapport au charbon actif. Ou bien juste en changeant le rapport Ni/C les performances pourraient être amélioré. En améliorant le récepteur de micro-ondes, on pourrait donc améliorer les performances d'un tel procédé.

2.2.1.5.4 Alliage sensible aux micro-ondes

Sans utiliser de nécessairement de matériaux carbonés, il existe des catalyseurs qui sont récepteurs micro-ondes sans carbone grâce notamment à un alliage de métal. Ainsi on peut trouver des travaux (Nguyen et al., 2018) utilisant un catalyseur traditionnellement destiné à des opérations de désulfurisation à base de Cobalt et de Molybdène, dans un procédé ayant comme source d'énergie un système de chauffage micro-ondes.

Le catalyseur utilisé est un catalyseur CoMo déposé sur de l'alumine, l'idée était à l'origine de coupler les bonnes performances catalytiques du cobalt avec la bonne résistance du molybdène vis-à-vis du cokage. Les auteurs ont pu alors remarquer que le cobalt comme le molybdène n'a aucun effet catalytique s'ils sont disposés seuls sur un support d'alumine. Mais c'est bien l'alliage des deux métaux qui donne un catalyseur capable d'atteindre des conversions de proches de 100% lorsqu'il est soumis aux micro-ondes.

Les auteurs de cette étude n'ont rapporté aucune température de conversion, mais seulement les puissances utilisées. Ils font ainsi le constat que lorsque la puissance est trop basse il n'y a aucune conversion, mettant ainsi en lumière l'existence d'un seuil de puissance à partir duquel la réaction a lieu.

Enfin, il est aussi bon de noter que les auteurs rapportent l'existence d'une proportion optimale de Cobalt par rapport au molybdène. Les conversions augmentant avec la quantité de cobalt jusqu'à atteindre un maximum pour le rapport molaire Co : Mo égal 2, au-delà de deux la conversion diminue. Les auteurs attribuent cette diminution à la faible résistance du cobalt au cokage qui affecterait les performances du catalyseur lorsque le cobalt est trop présent. Ce catalyseur offrirait donc de bonnes performances sans nécessairement l'ajout de récepteur de micro-ondes. Cependant on découvre que ce catalyseur possède certaines limites notamment sa durée de vie. Lorsque la conversion est maximale, c'est-à-dire le maximum de puissance on remarque une forte baisse de l'activité du catalyseur (conversion du méthane inférieure à 60%) au bout d'une dizaine d'heures.

2.2.2 Paramètres du procédé

Il existe différents paramètres qui permettent d'optimiser le procédé reformage du méthane ces paramètres peuvent dépendre du catalyseur, mais on peut essayer de les optimiser indépendamment du catalyseur. Ces paramètres sont principalement la température, le ratio CO₂:CH₄ et la vitesse spatiale du gaz dans le lit de catalyseur.

2.2.2.1 Température de réaction

En ce qui concerne la température, il a été observé par de nombreuses équipes, que plus la température était haute, plus la conversion était haute, ceci est dû à l'endothermicité de la réaction. Plus que le caractère endothermique, on a pu observer des conversions supérieures à l'équilibre thermodynamique (Serrano-Lotina & Daza, 2014; Xu, Zhou, Li, Wang, & Ma, 2010). Ceci est expliqué par les auteurs par la présence de réactions parallèles comme la réaction de Dussan ou la décomposition du méthane.

C'est cette dernière réaction qui limite la température, en effet au-delà de 850°C le craquage du méthane devient la réaction principale et désactive le catalyseur beaucoup trop rapidement. De plus, une augmentation de la température favorisant la décomposition du méthane elle augmente le ratio H₂/CO qui reste toujours en dessous de l'unité.

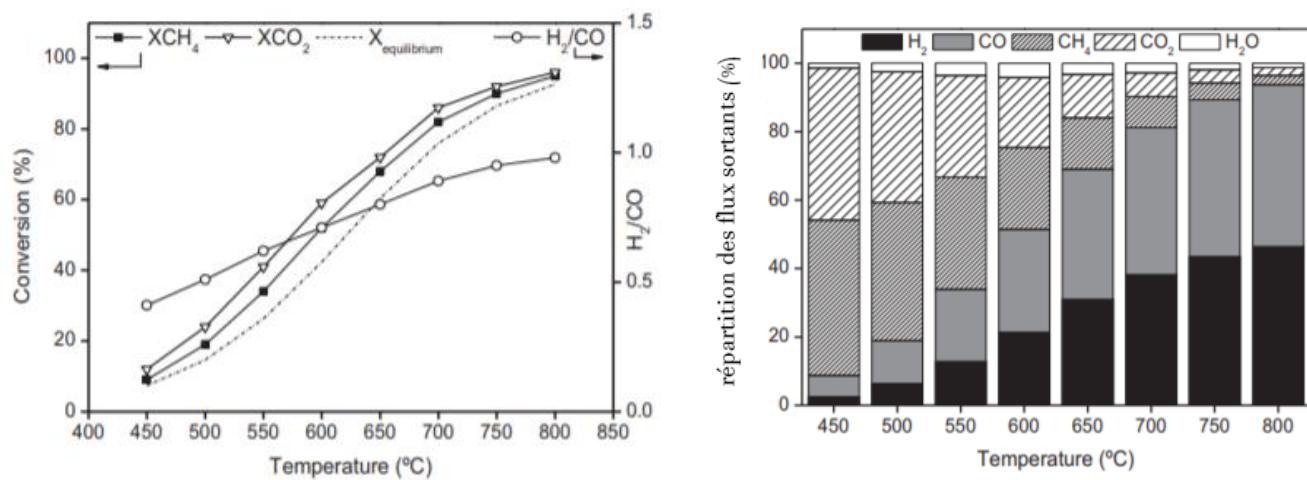


Figure 2-6 a) Influence de la température sur la conversion b) Influence de la température sur la composition du flux sortant (Serrano-Lotina & Daza, 2014)

L'idée est donc de rester à 800°C afin d'avoir les meilleures conversions possibles, et cela en maintenant les deux réactions parallèles que sont la décomposition du méthane et l'équilibre de Boudouard (Tableau 2-3).

2.2.2.2 Ratio méthane : dioxyde de carbone

La composition d'entrée du gaz a aussi un impact sur la réaction. A priori on aurait tendance à avoir un flux entrant avec un ratio CO_2/CH_4 égal à 1. Mais du fait de la présence de réactions parallèles, il peut s'avérer utile de changer ce ratio. On pourrait en effet penser que l'augmenter pourrait aider à renverser l'équilibre de Boudouard et donc limiter le cokage. C'est pourquoi certaines études utilisant un ratio inférieur à un se sont très rapidement retrouvées avec des catalyseurs désactivés (Yasyerli, Filizgok, Arbag, Yasyerli, & Dogu, 2011). Certaines études ont observé que la conversion de méthane avait tendance à augmenter avec l'augmentation de ce rapport (Serrano-Lotina & Daza, 2014; Xu et al., 2010). En revanche la conversion du CO_2 a elle tendance à diminuer. Tout en restant supérieure à celle prévue par l'équilibre thermodynamique. Cela est expliqué par la réaction de Dussan, on retrouve en effet beaucoup d'eau dans les produits lorsque le ratio est supérieur à un. Cette eau est quasiment absente lorsque le ratio est inférieur à un. La présence d'eau qui accompagne la meilleure conversion du méthane n'est pas nécessairement une bonne chose étant donné qu'elle est aussi témoin d'une diminution dans les produits du ratio H_2/CO .

Il n'existe aucune condition parfaite, mais nous privilégierons une plus grande conversion du méthane et un rapport H_2/CO inférieur à un, car cela peut permettre d'allonger la durée de vie des catalyseurs. C'est en effet en accord avec les résultats rapportés par (Gadalla & Bower, 1988) plus le ratio est grand plus la température maximale de formation du carbone est basse avec une certaine limite. A priori nous privilégierons un ratio égal à 2.

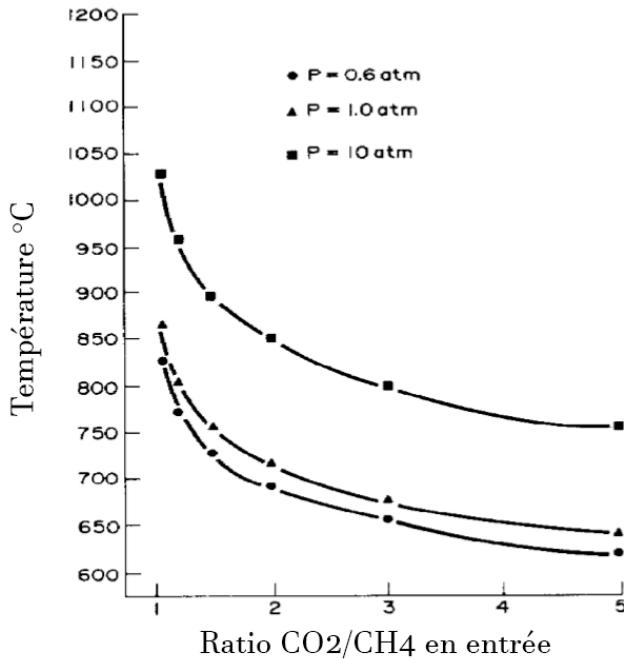


Figure 2-7 Températures en dessous desquelles le carbone se dépose en fonction de la composition en entrée et de la pression (Gadalla & Bower, 1988)

2.2.2.3 Débit de gaz

Un dernier paramètre capable d'influencer la réaction est le débit de gaz. Généralement on prend comme valeur le rapport masse de catalyseur/débit de gaz ce critère donne une idée du temps où le gaz va être en contact avec le solide, le temps de rétention.

Différentes études se sont penchées sur l'influence du temps de rétention sur les performances d'une réaction(Chen, Honda, & Zhang, 2005; Serrano-Lotina & Daza, 2014). Elles sont arrivées généralement à la même conclusion, il existe un seuil au-delà duquel le rapport catalyseur/débit de gaz n'a plus d'importance (Figure 2-8), ce qui semble logique. Au-delà d'une certaine valeur, le temps de rétention n'est plus limitant, la limite devient le temps de réaction. Ce qui est vrai pour la conversion du méthane ou du dioxyde de carbone est aussi vrai pour le ratio H₂/CO qui est beaucoup plus faible lorsque le temps de rétention est faible. Ces études mettent comme valeur limite : masse de catalyseur/débit de gaz = 0,05.

Cependant cette valeur dépend du catalyseur il s'agira donc de s'adapter au catalyseur et de choisir un temps de rétention suffisamment long.

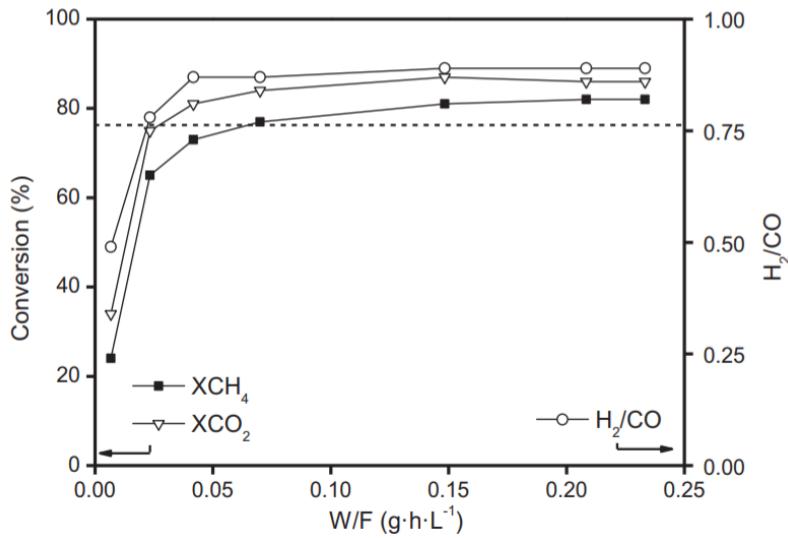


Figure 2-8 Influence sur la réaction du temps de rétention : masse de catalyseur sur débit de gaz
(Serrano-Lotina & Daza, 2014)

2.3 Le chauffage par micro-ondes

2.3.1 Les micro-ondes

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques dont la fréquence est comprise entre 300MHz et 300 GHz ce qui correspond à des longueurs d'onde comprises entre 1m et 1mm.

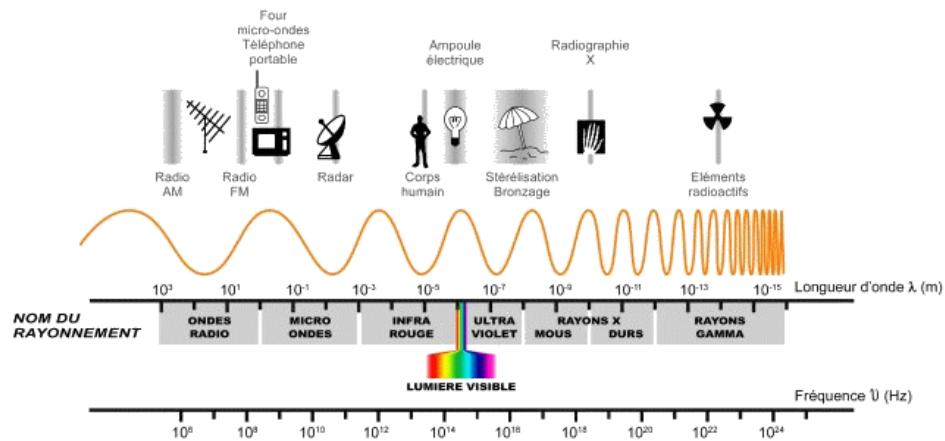


Figure 2-9 Spectre électromagnétique et principales applications des ondes électromagnétiques

Ces ondes comme toutes les ondes électromagnétiques possèdent un champ électrique et un champ magnétique oscillants et orthogonaux.

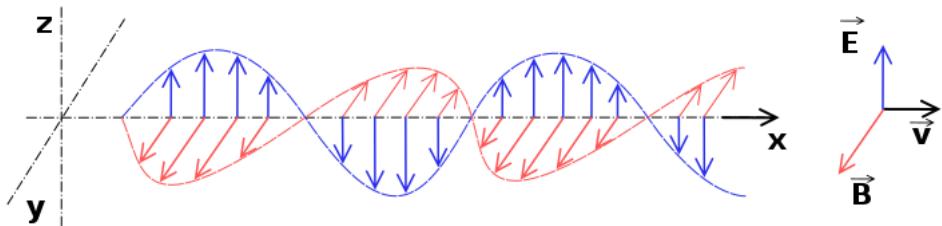


Figure 2-10 Illustration des deux composantes d'une onde électromagnétique

Même si le spectre des fréquences micro-ondes peut paraître très large en théorie, il en va autrement dans la pratique. Les applications des micro-ondes qu'elles soient domestiques ou industrielles utilisent principalement les fréquences 915 MHz et 2.45 GHz, en effet l'Union internationale des télécommunications (UIT) régule l'utilisation des ondes. Cette dernière autorise une utilisation non régulée des ondes sur neuf plages de fréquences dont font partie 915 MHz et 2.45 GHz (Wong & Gupta, 2007).

2.3.2 Le chauffage micro-ondes

Les micro-ondes sont aujourd’hui utilisés pour de nombreuses applications et notamment pour le chauffage. Dans l’industrie, la recherche ou l’agroalimentaire, on utilise déjà cette technologie, principalement pour des opérations de séchage (Punathil & Basak, 2016), car l’eau est particulièrement sensible aux micro-ondes. Mais aussi pour réaliser des synthèses organiques (Schanche, 2003) ou pour traiter certains déchets par pyrolyse (Farag & Chaouki, 2015).

La recherche pour l’intégration des micro-ondes dans les procédés traditionnels s’est intensifiée ces dernières années. Car cette technologie de chauffage possède de nombreux avantages par rapport au chauffage conventionnel (Farag, Sobhy, Akyel, Doucet, & Chaouki, 2012; Jones, Lelyveld, Mavrofidis, Kingman, & Miles, 2002; Mokhtar, Omar, & Idris, 2012). Mais aussi en raison d’une volonté croissante d’inclure l’électricité renouvelable parmi les utilités traditionnelles

(gaz, charbon...). Le chauffage par micro-ondes possède de nombreux avantages, on peut notamment relever les trois avantages suivants :

- chauffage sélectif
- chauffage volumique
- démarrage et extinction faciles et rapides

En effet, tous les matériaux ne vont pas chauffer lorsqu'ils sont dans un champ micro-ondes ce qui peut permettre en faisant des choix appropriés de ne chauffer que les éléments voulus et donc d'optimiser notre dépense énergétique. De plus le chauffage micro-onde chauffe la matière dans son volume contrairement aux méthodes de chauffages traditionnelles, il n'y a plus de limitation due aux échanges en surface, ce phénomène est illustré en Figure 2-11. Enfin, les micro-ondes peuvent chauffer très rapidement la matière, il n'y a pas de temps d'allumage comme avec les sources de chauffages conventionnelles comme le charbon ou le gaz. Ceci rend cette technologie particulièrement compatible avec des sources d'électricité renouvelables souvent intermittentes (solaire, éolien).

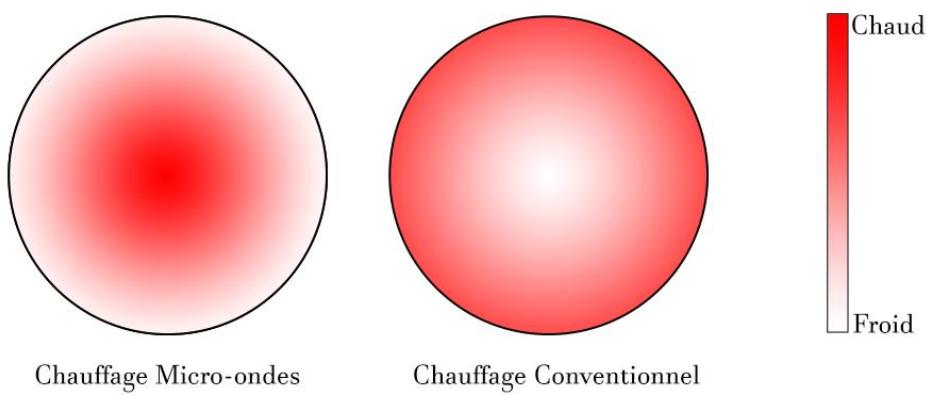


Figure 2-11 Comparaison entre les mécanismes de chauffage conventionnel et de chauffage micro-ondes

Pour pouvoir expliquer ces différentes propriétés il est nécessaire de bien comprendre comment fonctionne le chauffage micro-ondes. Comme nous l'avons dit précédemment les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques elles sont dès lors constituées de deux champs orthogonaux un champ électrique et un champ magnétique, le chauffage aux micro-ondes repose principalement sur la composante électrique de ces ondes. Tout dipôle qui se trouve dans ce champ va s'orienter selon ce dernier. On parle alors de polarisation, il existe différents mécanismes de polarisation présentés au Tableau 2-9 (Wong & Gupta, 2007).

Le champ électrique est oscillant, les dipôles étant orientés selon ce champ ils vont changer de position avec les oscillations et ainsi entrer en vibration. Ce sont ces mêmes vibrations qui vont provoquer des chocs entre tous les dipôles composant la matière et provoquer l'échauffement de cette dernière. Pour pouvoir utiliser efficacement le chauffage micro-ondes, il est nécessaire de connaître le comportement de chaque matériau vis-à-vis d'un champ électromagnétique, sa polarisabilité. On recense généralement trois types de matériaux vis-à-vis des micro-ondes, les matériaux opaques, transparents et absorbants, Figure 2-12 (Wong & Gupta, 2007). Les matériaux opaques vont réfléchir les micro-ondes ce sont généralement les métaux ils vont bloquer les micro-ondes, on peut s'en servir notamment pour faire des cavités dans lesquels les micro-ondes vont être enfermées et rebondir. Les matériaux transparents vont laisser passer les ondes au travers en ne les atténuant pas ou très peu, on peut penser notamment au quartz. Enfin, les matériaux absorbants vont absorber les micro-ondes et les convertir en énergie thermique ils vont chauffer. On peut citer comme exemple notable une grande partie des matériaux organique (la plupart des aliments notamment) ou bien plus simplement l'eau (Wong & Gupta, 2007).

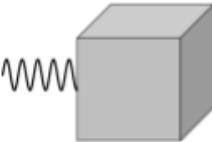
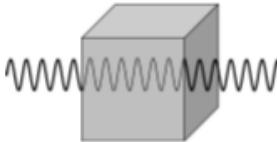
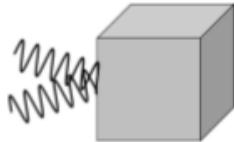
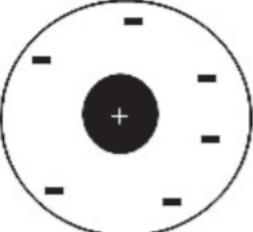
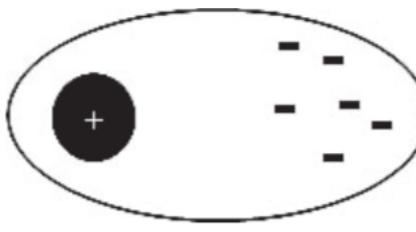
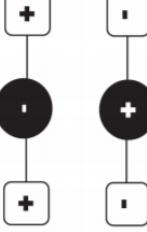
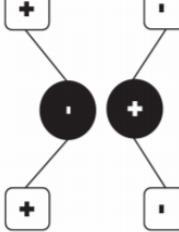
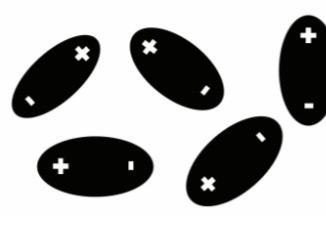
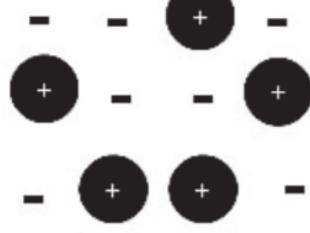
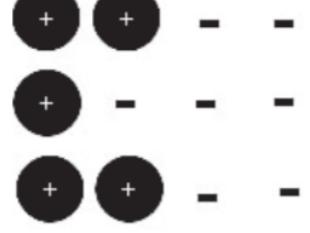
| Absorption | Transmission | Réflexion |
|---|---|---|
|  |  |  |

Figure 2-12 Types d'interaction des micro-ondes avec les matériaux (Wong & Gupta, 2007)

Tableau 2-9 Différents mécanismes de polarisation (traduit de (Wong & Gupta, 2007))

| Mécanisme de polarisation | | |
|---------------------------|---|--|
| | Sans champ électrique ($\vec{E}=0$) | Avec un champ électrique ($\vec{E} \neq 0$) |
| Électronique |  |  |
| Ionique ou atomique |  |  |
| Dipolaire |  |  |
| Interfacial |  |  |

Les propriétés des matériaux qui vont influencer son comportement dans un champ électrique sont ses propriétés diélectriques. Deux d'entre elles vont être déterminantes pour la caractérisation d'un matériau vis-à-vis d'un champ électromagnétique : sa permittivité diélectrique et sa perméabilité magnétique.

2.3.3 Permittivité diélectrique

La permittivité diélectrique est une propriété caractérisant le comportement d'un matériau soumis à un champ électrique, elle est liée à la polarisation ou à la capacité à se polariser de ce matériau (Meredith, 2019; Wong & Gupta, 2007). On va généralement exprimer la permittivité diélectrique comme le produit d'une permittivité relative aux matériaux et sans dimensions ϵ_r avec une permittivité de référence ϵ_0 , qui est la permittivité du vide.

$$\begin{aligned}\epsilon &= \epsilon_r \epsilon_0 \\ \epsilon_0 &= 8,854187 * 10^{-12} F.m^{-1}\end{aligned}$$

Cependant, cette valeur de la permittivité n'est pas complète en effet il est nécessaire d'ajouter à cette permittivité un terme caractérisant la perte. On parlera alors de permittivité complexe ϵ^* , comprenant un terme réel ϵ' caractérisant la pénétration des ondes dans ce matériau et d'un terme complexe ϵ'' caractérisant la perte d'énergie du champ donc la capacité du matériau à stocker l'énergie.

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon''$$

De cette permittivité complexe on peut extraire un dernier paramètre diélectrique particulièrement utile pour le chauffage micro-ondes : l'angle de perte $\tan\delta$.

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

Cet angle de perte permet de caractériser la capacité d'un matériau à chauffer lorsqu'il est soumis à un champ électrique. Ainsi plus $\tan\delta$ sera grand, plus le matériau aura tendance à chauffer lorsqu'il est soumis aux micro-ondes. Ces propriétés ne sont pas des constantes elles varient avec la température et la fréquence comme l'illustre le graphique ci-dessus (Figure 2-13). Pour illustrer ces propriétés on retrouvera quelques exemples de propriétés diélectriques dans le Tableau 2-10.

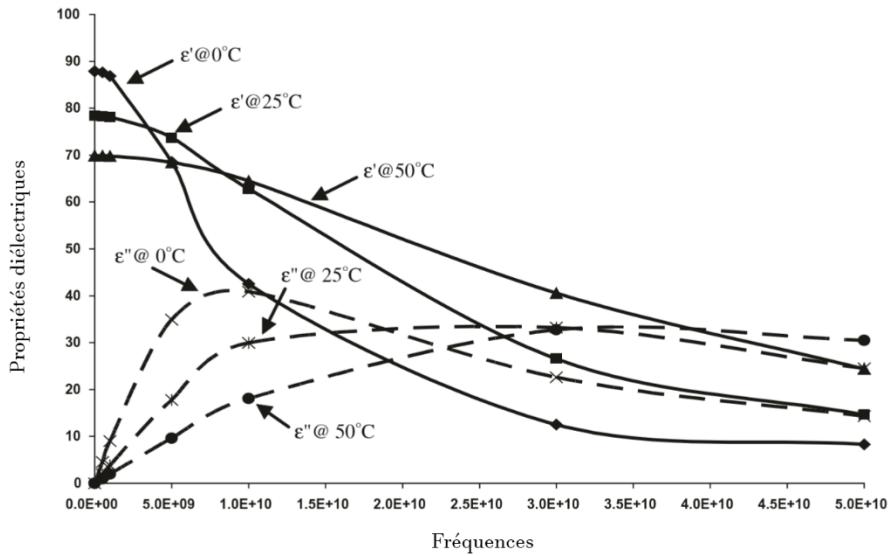


Figure 2-13 Propriétés diélectriques de l'eau à différentes températures en fonction de la fréquence appliquée (traduit de (Wong & Gupta, 2007))

Tableau 2-10 Propriétés diélectriques de certains matériaux à 2,45 GHz (Wong & Gupta, 2007).

| Matériaux | Conditions T (°C) | ϵ' | ϵ'' | Tan δ |
|---------------|-------------------|-------------|--------------|---------|
| Eau distillée | 25 | 78,0 | 12,0 | 0,15 |
| Pomme | 19 | 57 | 12 | 0,21 |
| Céramique | 25 | 8,9 | 0,009 | 0,001 |
| Polyéthylène | - | 2,3 | 0,001 | 0,00044 |
| Quartz | 20 | 4,0 | 0,001 | 0,00025 |

2.3.4 Distance de pénétration

Le chauffage micro-ondes possède des limites. La pénétration des ondes dans la matière est limitée, le chauffage volumique n'est donc vrai que dans une certaine limite. Les ondes en pénétrant la matière vont s'atténuer jusqu'à disparaître il existe une distance maximale qu'une onde peut parcourir dans un matériau donné, on nomme cela la distance de pénétration. Au-delà de cette distance, les micro-ondes n'ont aucun effet. On considère par définition que cette distance correspond à la distance à laquelle l'amplitude du champ est réduite de 1/e (0,368) par rapport à son amplitude à la surface du matériau, e est ici la constante de Néper. De ce fait, il devient indispensable de connaître l'épaisseur que les micro-ondes vont être capables de traverser dans une matière pour mesurer l'effet de notre chauffage ou déterminer la taille maximale de nos particules. Il est possible de retrouver cette distance de pénétration en employant bien les équations de Maxwell on retrouve alors :

$$D_p = \frac{1}{2\omega} \left(\frac{2}{\mu' \mu_0 \epsilon' \epsilon_0} \right)^{1/2} \left[(1 + (\epsilon''/\epsilon')^2)^{1/2} - 1 \right]^{-1/2}$$

Cette distance de pénétration dépend donc de la fréquence du champ, des propriétés diélectriques du matériau (ϵ' et ϵ'') et des propriétés magnétiques du matériau (μ'). On peut en utilisant cette formule déterminer les distances de pénétrations de certains matériaux soumis à un champ de micro-ondes de fréquence 2,45GHz :

Tableau 2-11 Distances de pénétration de certains matériaux à 2,45 GHz (Wong & Gupta, 2007)

| Matériaux | Conditions T en °C | D _p distance de pénétration en m |
|---------------|--------------------|---|
| Eau distillée | 20 | 0,0144 |
| Pomme | 19 | 0,012 |
| Céramique | 25 | 6,326 |
| Polyéthylène | - | 29,53 |
| Quartz | 20 | 38,95 |

2.3.5 Utilisation des micro-ondes

2.3.5.1 Utilisation industrielle

L'utilisation des micro-ondes pour le chauffage s'est beaucoup développée depuis la fin de seconde guerre mondiale. L'exemple le plus probant est le développement des micro-ondes domestiques d'une puissance proche de 1kW, présents aujourd'hui dans chaque foyer. Cependant cette utilisation s'est aussi répandue dans une industrie particulière celle du séchage. En effet la sélectivité du chauffage micro-ondes en a fait une technologie particulièrement intéressante pour des opérations de séchage dans l'industrie agroalimentaire, pharmaceutique ou de traitement de la biomasse par exemple. Les micro-ondes ne se dissipent pas ou très peu en milieu gazeux, de plus elles chauffent très efficacement l'eau liquide. Cette habileté permet de pratiquer un séchage beaucoup plus efficacement en chauffant uniquement les matériaux humides et non l'air autour. C'est pourquoi cette industrie est la principale industrie utilisant aujourd'hui le chauffage micro-ondes.

On peut trouver des études établissant la meilleure efficacité du séchage par chauffage micro-ondes par rapport aux méthodes traditionnelles. Pour l'industrie du bois notamment on observe un intérêt croissant pour cette technologie. On lui reconnaît des temps de séchage plus courts, une efficacité plus grande et une consommation énergétique plus faible (Leiker & Adamska, 2004; M. Zhang, Tang, Mujumdar, & Wang, 2006).

2.3.5.2 Utilisation en lit fluidisé

Cette tendance des micro-ondes à ne pas chauffer les gaz a par ailleurs été étudié et pourrait permettre de rendre beaucoup plus efficace des réactions gazeuses en catalyse hétérogène. En ne chauffant que le catalyseur et pas le gaz, on peut ainsi diminuer les réactions annexes en phase gazeuse et augmenter le rendement du chauffage. On a ainsi mis en évidence l'existence d'une différence de température entre le lit catalytique et le gaz de fluidisation (Hamzehlouia, Shabanian, Latifi, & Chaouki, 2017). Cette étude permet d'espérer de bien meilleurs résultats pour des réactions de catalyse hétérogènes en phase gaz. En utilisant cette différence de température les résultats du reformage à sec du méthane pourraient être grandement augmentés, grâce à une meilleure sélectivité.

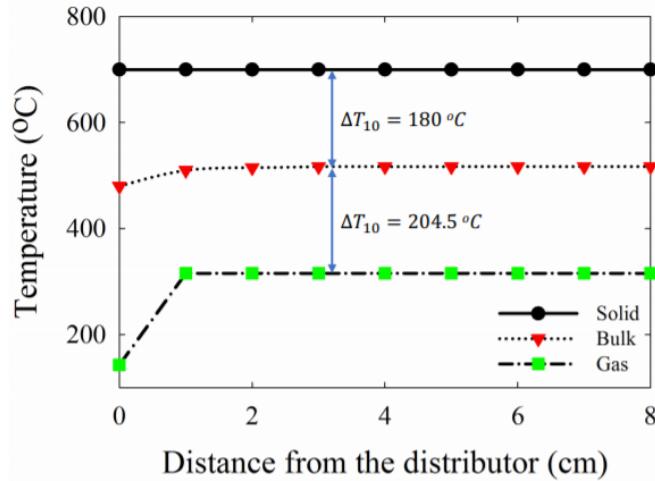


Figure 2-14 Températures observées dans un lit fluidisé de C-SiO₂. Vitesse de fluidisation : 10 cm/s (Hamzehlouia, Shabanian, Latifi, & Chaouki, 2017)

2.3.5.3 Exemples de réacteurs chimiques chauffés par micro-ondes

L'utilisation des micro-ondes est déjà appliquée dans certains domaines de la chimie. En effet, on utilise déjà les micro-ondes pour accélérer certaines synthèses organiques. Car la présence de points très chauds localisés permet parfois l'apparition de plasma et facilite ainsi des réactions qui demandent de forts apports énergétiques (Goksu, Sumnu, & Esin, 2005; Karches, Takashima, & Kanno, 2004; Sizgek & Sizgek, 2002).

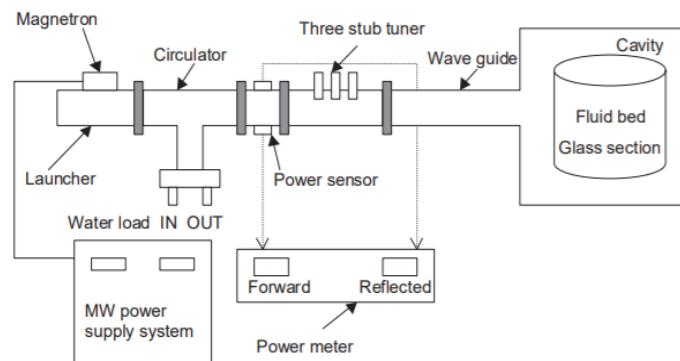


Figure 2-15 Exemple d'un réacteur conçu à partir d'un magnétron commercial (Sizgek & Sizgek, 2002)

Ces réacteurs sont souvent de petites tailles et nécessitent donc de petites puissances (max 3kW). Il existe en effet très peu de réacteurs utilisant une puissance de chauffage supérieure. Les réacteurs utilisés sont souvent conçus par les laboratoires eux-mêmes, il s'agit de réacteur sur mesure.

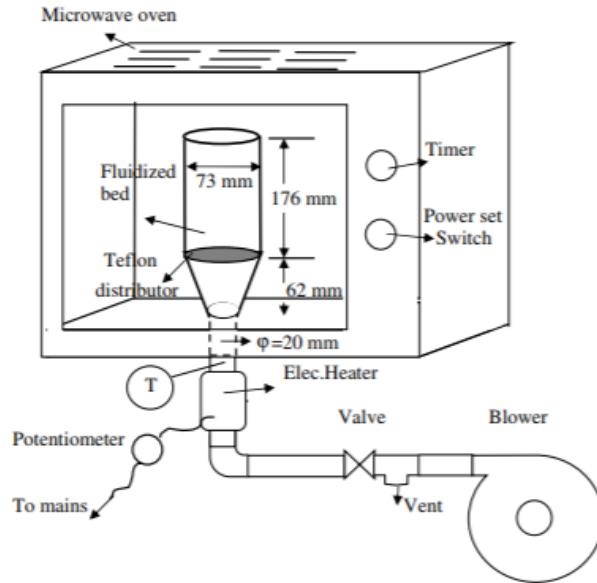


Figure 2-16 Exemple d'un réacteur conçu à partir d'un micro-ondes commercial (Goksu, Sumnu, & Esin, 2005)

Il existe certaines entreprises (CEM, biotage...) qui se sont spécialisées dans la production de réacteur chauffés par des micro-ondes pour les laboratoires. Cependant ces derniers restent couteux et avec des applications très restreintes. C'est pourquoi un grand nombre de laboratoires privilégie la construction de réacteurs à partir de micro-ondes domestiques (Figure 2-16).

2.3.5.4 Composition d'un réacteur

Un réacteur chauffé par les micro-ondes diffère d'un réacteur classique car il doit s'adapter au moyen de chauffage. Pour pouvoir chauffer avec des micro-ondes il est nécessaire d'avoir deux pièces un magnétron, qui produit des ondes électromagnétiques, et un guide d'ondes qui achemine les ondes jusqu'au milieu réactionnel.

Le magnétron est le générateur le plus classique de micro-ondes, il s'agit d'une cavité vide dans laquelle vont osciller des électrons. Les composantes essentielles d'un magnétron sont l'anode, la cathode et le champ magnétique qui va produire un nuage d'électrons oscillants. Les oscillations de ces électrons sont responsables de la création d'ondes électromagnétiques (Meredith, 2019; Wong & Gupta, 2007).

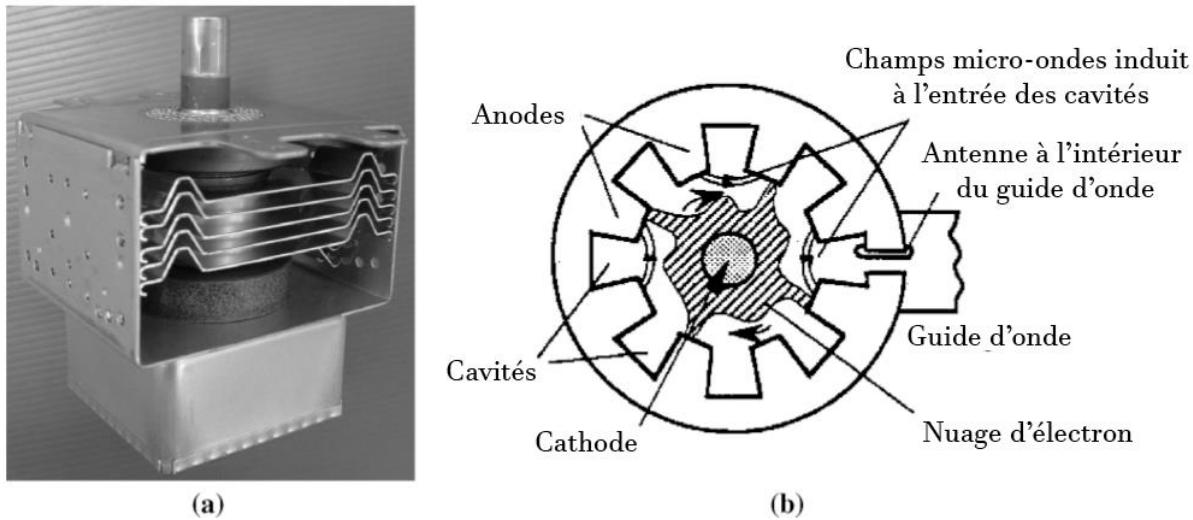


Figure 2-17 a) Magnétron b) Vue en coupe de la cavité du micro-ondes traduit de (Wong & Gupta, 2007)

Une fois ces ondes formées il est nécessaire de les acheminer vers le réacteur chimique pour cela on emploi des guides d'ondes. Ce sont des tubes métalliques de géométrie bien précise (circulaire ou rectangulaire), les dimensions sont définies en fonction de la fréquence des ondes transportées. Ces cavités métalliques ont la propriété de pouvoir transmettre une onde dans une direction bien définie avec une perte d'énergie minime. Cette perte d'énergie dépend des propriétés diélectriques des matériaux, on utilise ainsi souvent le cuivre ou le laiton pour faire des guides d'ondes efficaces.

Tableau 2-12 Dimensions des guides d'ondes rectangulaires en fonction des fréquences d'utilisation

| Bandé de fréquence d'utilisation (GHz) | Dimensions intérieures a x b (mm) | Standard EIA / Standard RG |
|--|-----------------------------------|----------------------------|
| 1,12 à 1,7 | 165,1 x 82,55 | WR650 / RG69 |
| 1,7 à 2,6 | 109,22 x 54,61 | WR430 / RG104 |
| 2,1 à 3 | 86,36 x 43,18 | WR340 |
| 2,6 à 3,95 | 72,14 x 34,04 | WR248 / RG48 |
| 3,3 à 4,9 | 58,17 x 29,08 | WR229 |

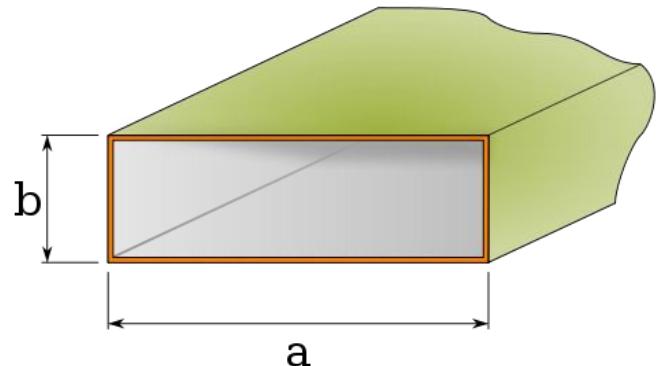


Figure 2-18 Illustration schématique d'un guide d'onde

2.3.5.5 Limitations technologiques

La première limitation de cette technologie est sa faible utilisation. Le marché des magnétrons industriels est très petit et il existe donc très peu d'innovations technologiques permettant de faire évoluer les magnétrons pour les rendre plus puissant ou plus efficace.

De plus cette technologie souffre de sa difficile mise à l'échelle. Les difficultés liées à la conception de réacteurs utilisant les micro-ondes, augmentent de manière exponentielle avec la puissance du chauffage. En effet plus la puissance augmente, plus l'amplitude des champs électromagnétiques est grande et donc plus le risque de voir apparaître des arcs électriques est grande. Ceci a aussi pour effet de limiter la puissance des magnétrons. Il n'existe pas encore de magnétron commercialisable supérieur à 100kW. Car l'amplitude des champs électromagnétiques serait trop grande il serait nécessaire pour cela de changer les matériaux dans lesquels les ondes seraient émises et transportées. Or les faibles ventes de magnétrons de haute puissance ne permet pas de lancer des recherches dans ce sens-là. Il serait donc nécessaire de mieux connaître cette technologie pour démocratiser son utilisation.

CHAPITRE 3 OBJECTIFS

Les objectifs de ce projet de maîtrise sont multiples ils concernent en effet la technique de chauffage et la réaction. Il y a donc eu une découpe du projet en trois axes de recherches. Le premier concerne le réacteur, le deuxième concerne la production de récepteurs micro-ondes enfin le troisième se rapporte au catalyseur de reformage.

3.1 Réacteur micro-ondes

Le premier objectif est la conception d'un réacteur qui dispose de nombreuses caractéristiques tout d'abord ce réacteur doit être un lit fluidisé. Ce type de réacteur est très utilisés pour les réactions de catalyse hétérogène il est donc déjà beaucoup étudié et décrit dans la littérature. Cependant en plus d'être fluidisé ce réacteur sera chauffé par des micro-ondes. Cela a un impact non négligeable sur la conception du réacteur. Il sera non seulement nécessaire d'optimiser la propagation des ondes dans le réacteur, mais aussi d'éviter tout risque de points de surchauffe où de points de forts champs électromagnétiques. Car cela peut créer des arcs électriques. Enfin, un dernier point non négligeable de ce réacteur est qu'il doit être d'une puissance de 5 kW. Cette puissance est supérieure à la plus grande partie des réacteurs micro-ondes utilisés en recherche. Cela ajoute donc des complications pour l'utilisation des ondes en matière de sécurité et complique aussi l'optimisation du chauffage.

3.2 Récepteur de micro-ondes

Afin de développer des procédés utilisant les micro-ondes, il est nécessaire d'avoir des matériaux capables de convertir les ondes électromagnétiques en chaleur. Ces matériaux existent déjà cependant il est certainement possible de les rendre ou bien plus performants ou bien plus faciles à produire. Pour cela nous étudierons des méthodes pour déposer du carbone sur des supports communs de catalyse.

3.3 Le catalyseur de réaction.

Le catalyseur est le principal point qui empêche une industrialisation du procédé de reformage à sec. En effet il n'existe pas aujourd'hui de catalyseur viable. Il est donc nécessaire pour mener à bien cette étude de développer un catalyseur ayant de meilleures performances que les catalyseurs

existants. Cependant nous essayons ici de réduire les problèmes du procédé de reformage à sec grâce au réacteur et à la technologie micro-ondes. Ceci implique donc que les exigences de stabilité et d'activité envers le catalyseur sont plus basses qu'avec un procédé traditionnel. Cependant cela implique aussi que le catalyseur contrairement à un catalyseur traditionnel doit posséder des propriétés diélectriques compatibles avec l'utilisation de micro-ondes. Cela rajoute donc une contrainte pour la synthèse du ou des catalyseurs.

CHAPITRE 4 CONCEPTION DU RÉACTEUR

L'objectif de notre réacteur est de réaliser un reformage du méthane par le dioxyde de carbone avec comme source d'énergie un magnétron de 5kW.

4.1 Définition des objectifs

Le réacteur que nous voulons fabriquer est un réacteur lit fluidisé ayant comme source d'énergie des micro-ondes. La principale contrainte fixée est celle de la puissance du magnétron. Un magnétron utilisé dans les micro-ondes domestiques est de 1,2kW maximum. Le magnétron que nous voulons utiliser pour notre réacteur a une puissance de 5kW. Les difficultés liées à l'utilisation des micro-ondes n'évoluent cependant pas de manière linéaire avec la puissance.

Il est assez aidé de concevoir un réacteur lit fluidisé, la technologie étant aujourd'hui relativement bien connue. La difficulté principale sera la présence d'ondes électromagnétiques. En effet pour pouvoir travailler en toute sécurité il faudra veiller à deux principaux points lors de la conception du réacteur :

- la présence de points chauds, éviter de les avoir sur des zones sensibles (ex. : parois du réacteur)
- minimiser les zones de forts champs électromagnétiques, qui pourraient conduire à la formation d'arc électrique. Pour cela il faudra faire en sorte que les ondes soient absorbées le plus rapidement possible et le plus efficacement.

4.2 Propagation des ondes dans le réacteur

Il est nécessaire de connaître la propagation des ondes dans le réacteur pour pouvoir optimiser la géométrie et les dimensions du réacteur. Pour cela nous simulons avec le logiciel comsol® la propagation des ondes dans le réacteur.

La géométrie d'un lit fluidisé est assez simple initialement, ce que les simulations comsol® vont nous permettre de déterminer c'est principalement le diamètre du réacteur.

4.2.1 Simulation

4.2.1.1 Limitations du logiciel

4.2.1.1.1 Physique unique

Le logiciel COMSOL permet en théorie de combiner plusieurs théories physiques (mécanique des fluides, thermodynamique, électromagnétique ...). Cependant la combinaison de différentes physiques demande une grosse capacité de calcul et n'est pas aisée pour de nombreuses applications, c'est le cas pour la nôtre. Nous allons donc devoir nous contenter d'une seule théorie physique, l'électromagnétisme régi par les équations de Maxwell :

équation de Maxwell – Gauss :

$$\operatorname{div}(\vec{E}) = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

équation de Maxwell – Faraday :

$$\operatorname{rot}(\vec{E}) = -\frac{\delta \vec{B}}{\delta t}$$

équation de Maxwell – Flux :

$$\operatorname{div}(\vec{B}) = 0$$

équation de Maxwell – Ampère :

$$\operatorname{rot}(\vec{B}) = \mu_0 \vec{J} + \frac{1}{c^2} \frac{\delta \vec{E}}{\delta t}$$

Ces équations écrites ici sous forme locale sont celles utilisées par le logiciel pour simuler le champ électromagnétique au sein du réacteur.

4.2.1.1.2 Lit non fluidisé

Une autre limitation du logiciel COMSOL est sa gestion du lit fluidisé. Il est possible de simuler un lit fluidisé COMSOL en utilisant l'approche Euler-Euler. Cette méthode de calcul est à privilégier pour les simulations multiphasiques. Cependant tout comme pour l'utilisation de plusieurs physiques elle demande une très grande puissance de calcul. De plus nous n'avons pas réussi à la rendre compatible avec les simulations électromagnétiques.

Nous avons donc dû nous contenter d'une simulation d'un lit fixe. Nous avons défini une porosité pour notre matériau composant ce lit fixe pour traduire la présence de gaz dans le lit. Mais la

porosité n'est pas prise en compte dans les simulations électromagnétiques. Elle est seulement utilisée pour les simulations d'écoulements par exemple.

Dès lors notre simulation n'est plus réaliste pour simuler notre réacteur, elle ne sera pas révélatrice de notre matériau. En effet la distance de pénétration n'est pas la même pour un solide et un solide granulaire.

4.2.1.2 Choix de paramètres.

Il a été nécessaire de faire un choix en connaissant les limitations du logiciel vis-à-vis de notre problème. Les objectifs de cette simulation sont assez faibles et ils se limitent à déterminer quel rayon de réacteur pourra permettre d'éviter la présence de points chauds sur les parois du réacteur. Pour ne pas détériorer le réacteur.

Pour mener cette simulation nous choisissons donc de continuer avec un matériau solide à la place du lit tout en diminuant sa valeur de permittivité diélectrique complexe ϵ'' . Cela aura donc pour effet d'augmenter la distance de pénétration des ondes électromagnétiques dans notre lit fixe et donc de mettre en lumière les points chauds susceptibles d'apparaître dans notre lit fluidisé.

On choisit donc une étude électromagnétique avec une fréquence de 2,45 GHz. Le modèle du réacteur choisi est un modèle standard composé de 2 cylindres l'un représentant le lit du réacteur, l'autre la zone de désengagement. Les deux cylindres sont liés par un cône les dimensions du cône et du cylindre de désengagement seront déterminées ultérieurement.

Cette simulation permet aussi de confirmer le placement de l'entrée des micro-ondes (au-dessus du lit, en dessous ou sur le côté). En effet en plaçant le guide d'onde au-dessus du lit on se rend vite compte que la zone de désengagement sera alors une zone propice à la création d'arcs électriques que l'on cherche à éviter (Figure 4-1). Placer la source de micro-ondes en dessous du réacteur pose un problème pour le distributeur du lit fluidisé. On se voit donc obliger de placer la source des micro-ondes sur le côté du lit fluidisé.

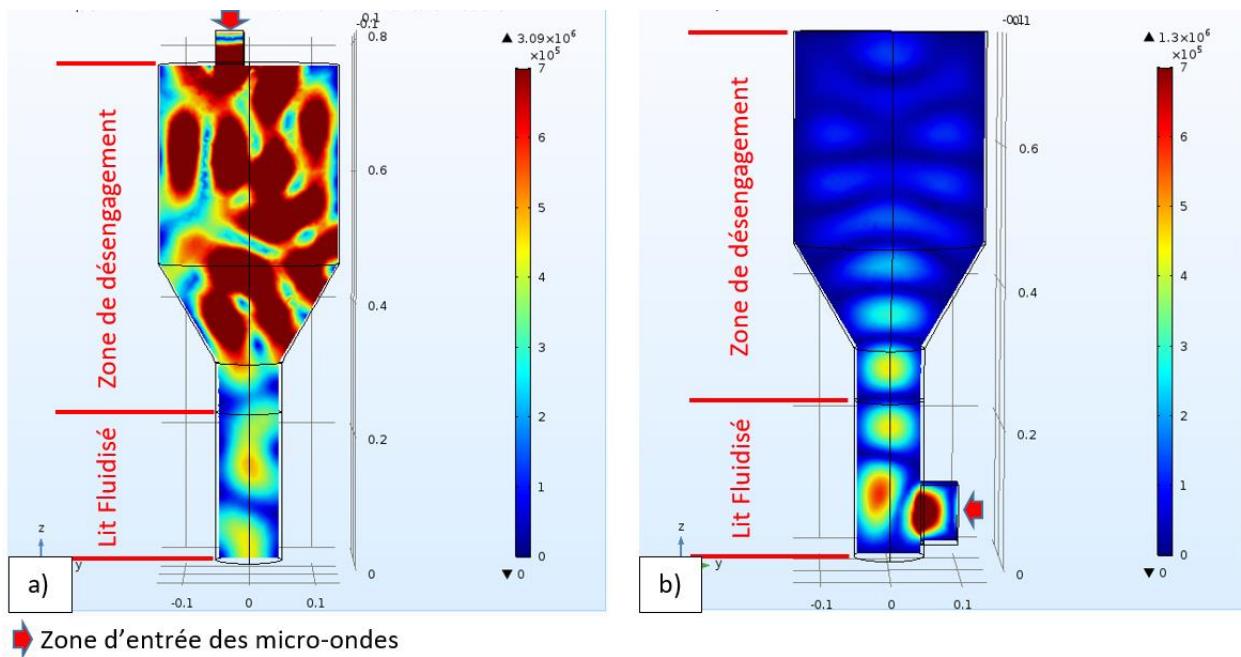


Figure 4-1 Visualisation de l'amplitude de champs électriques dans un modèle de réacteur, lorsque les micro-ondes arrivent a) par-dessus. b) sur le côté.

On choisit un matériau ayant une faible propension à dissiper les micro-ondes sous forme de chaleur, mais une assez forte capacité à transmettre les ondes, cela revient à choisir une grande permittivité diélectrique réelle et une faible permittivité diélectrique complexe.

Dans notre simulation, on choisit une permittivité de : $\epsilon = 1 - 0.01j$.

On fait alors varier le diamètre du lit fluidisé. En faisant varier ce diamètre, on observe que pour un diamètre inférieur à 15,24 cm (6 pouces), les points chauds du réacteur, les zones du lit pour lesquelles le champ électromagnétique est le plus fort sont présent sur les parois du réacteur. C'est ce que l'on veut éviter.

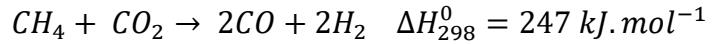
On choisit donc pour le reste du design, un diamètre de 15,24 cm pour centrer les zones possibles de point chaud, tout en gardant en mémoire que ces simulations ont des limites et ne sont pas vérifiables.

Une fois ce critère fixé nous pouvons nous occuper au design du réacteur, il s'agit alors de fixer tous les paramètres caractérisant un lit fluidisé.

4.2.2 Conception du lit fluidisé

4.2.2.1 Rappel du problème.

Il est nécessaire de connaître les différents paramètres réactionnels pour concevoir un réacteur optimisé et approprié. Le réacteur doit être dimensionné pour la réaction de reformage du méthane :



Cette réaction très endothermique nécessite une grande quantité d'énergie, et se produit donc à des températures très élevées : entre 650°C et 950°C.

Cette réaction doit se faire en présence d'un catalyseur, dont nous devons connaître les propriétés. Afin de concevoir le réacteur nous prendrons comme modèle le récepteur de micro-ondes développé par (Hamzehlouia, Latifi, et al., 2017). Il s'agira alors de synthétiser un catalyseur ayant les mêmes propriétés que ce récepteur.

4.2.2.2 Propriétés du catalyseur

Le récepteur développé par (Hamzehlouia, Latifi, et al., 2017). Est constitué de sable sur lequel du carbone a été déposé. Les propriétés de ce récepteur dépendant donc du sable initialement choisi. Lorsque l'on étudie la fluidisation au sein d'un réacteur la forme d'un catalyseur est primordiale, en effet les paramètres de fluidisations dépendent uniquement du catalyseur et non la quantité de catalyseurs. Les propriétés requises sont, le diamètre moyen du catalyseur, sa densité et sa sphéricité. Par ailleurs nous prendrons aussi en compte le paramètre WHSV (Weight Hourly Space Velocity, vitesse spatiale horaire en poids) ce paramètre permet d'optimiser la masse de catalyseur au flux de gaz pour un procédé et un catalyseur donné.

On choisit comme catalyseur le catalyseur utilisé par (Hamzehlouia, Latifi, et al., 2017). C-SiO₂, $\rho=2650 \text{ kg/m}^3$, $d_p= 212\text{-}250 \mu\text{m}$ on connaît alors les deux principales caractéristiques de notre catalyseur. Pour adapter notre réacteur à un autre catalyseur, il faudra jouer sur les paramètres de ce nouveau catalyseur pour qu'il ait la même vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}) que notre catalyseur de conception. Pour les autres propriétés, nous prendrons les valeurs dans des tables

disponibles dans la littérature. Pour la sphéricité nous utilisons les valeurs établies par (Leva, Weintraub, Grummer, & Pollchik, 1949) pour le sable :

Tableau 4-1 Valeur de sphéricité pour le sable

| SPHÉRICITÉ | |
|-----------------------|------|
| SABLE POLI | 0,86 |
| SABLE GROSSIER | 0,66 |

On rappelle que la sphéricité d'une particule est définie comme le rapport de la surface extérieure d'une sphère ayant un volume identique à notre particule sur la surface extérieure de notre particule.

$$\phi_s = \frac{\text{Surface d'une sphère}}{\text{Surface de la particule}}$$

Le WHSV propre à un procédé et donc à un catalyseur il permet généralement de relier débit de gaz et masse de catalyseur. On le définit comme le rapport entre la masse de réactif réagissant par heure par masse de catalyseur. Cette propriété est liée à la cinétique de la réaction et va donc nous permettre de prévoir les débits ou la masse de catalyseur. Cependant cette propriété dépend de chaque catalyseur nous prendrons donc une valeur de WHSV connue et déjà utilisée dans la littérature pour un catalyseur classique comme Ni/Al₂O₃ (Tableau 4-2).

Tableau 4-2 Valeurs de WHSV trouvées et utilisées dans la littérature

| Catalyseur | WHSV (h ⁻¹) | Température (°C) | Ratio CO ₂ : CH ₄ : He | Temps de réaction (h) | Reference |
|--|----------------------------|---------------------|---|--------------------------|--|
| 1wt%Ni/Al ₂ O ₃ | 3,32 | 800 | 1 : 1 : 0 | 10 | (San José-Alonso, Illán-Gómez, & Román-Martínez, 2013) |
| 10wt%Ni/Al ₂ O ₃ | 8,65 | 800 | 1 : 1 : 2 | 10 | (Newnham, Mantri, Amin, Tardio, & Bhargava, 2012) |
| Ni/ γ Al (commercial) | 8,6 | 940 | 3,55 : 1 : 0 | 108 | (Gadalla & Bower, 1988) |

On décide donc de choisir une valeur WHSV de 8,6 pour la conception de notre réacteur, elle nous permettra de déterminer la masse de catalyseur nécessaire.

On obtient pour notre catalyseur les propriétés présentées dans le Tableau 4-3 :

Tableau 4-3 Propriétés du catalyseur utilisé pour dimensionner notre réacteur

| PROPRIÉTÉ | VALEUR | SOURCE |
|------------|------------------------|-------------------------------------|
| DENSITÉ | 2650 kg/m ³ | (Hamzehlouia, Latifi, et al., 2017) |
| DIAMÈTRE | 210-250 μ m | (Hamzehlouia, Latifi, et al., 2017) |
| SPHÉRICITÉ | 0,86 | (Leva et al., 1949) |
| WHSV | 8,6 h ⁻¹ | (Gadalla & Bower, 1988) |

Enfin connaissant toutes les propriétés de notre catalyseur nous pouvons retrouver une donnée qui nous sera utile dans la suite du travail de conception, la vitesse minimale de fluidisation (U_{mf}). Cette vitesse est définie comme la vitesse minimale du gaz pour laquelle notre solide granulaire prend les propriétés d'un fluide. Elle dépend uniquement du solide et non du réacteur ni de la quantité de solide. Il existe certaines corrélations permettant d'estimer sa valeur. On utilise pour déterminer U_{mf} le diamètre du catalyseur d_p la masse volumique du gaz ρ_g et du solide ρ_s , la sphéricité du catalyseur Φ_s la porosité du lit lorsqu'il est au minimum de fluidisation ε_{mf} , la constante de gravité g et la viscosité dynamique du gaz μ . Ces paramètres sont utilisés par la corrélation suivante (Kunii & Levenspiel, 1991):

$$U_{mf} = \frac{d_p^2(\rho_s - \rho_g)g}{150\mu} \frac{\varepsilon_{mf}^3 \Phi_s^2}{1 - \varepsilon_{mf}}$$

On obtient par ailleurs ε_{mf} la porosité du milieu lorsque le lit est fluidisé en utilisant les corrélations de (Wen & Yu, 1966) :

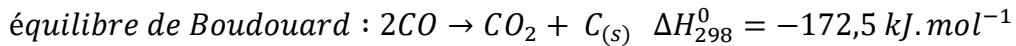
$$\varepsilon_{mf} = (14\Phi_s)^{-1/3} = 0,44$$

Cette valeur de ε_{mf} correspond aux corrélations trouvées dans le Tableau 4-4 (Leva, 1959).

Tableau 4-4 Valeurs de ε_{mf} pour différentes particules fluidisés (Leva, 1959)

| | Diamètre des particules (mm) | | | | | |
|--|-------------------------------------|------|------|------|------|------|
| | 0,05 | 0,07 | 0,10 | 0,20 | 0,30 | 0,40 |
| Sable grossier $\Phi_s=0,67$ | 0,60 | 0,59 | 0,58 | 0,54 | 0,50 | 0,49 |
| Sable poli $\Phi_s=0,86$ | 0,56 | 0,52 | 0,48 | 0,44 | 0,42 | - |
| Sable poli mélangé | - | 0,42 | 0,42 | 0,41 | - | - |

Pour connaître la masse volumique du gaz, il est nécessaire de connaître le ratio dans l'alimentation entre les deux réactifs CO_2 et CH_4 . On privilégiera un excès de CO_2 et choisirra un ratio de 3 : 1. On effet il a été observé dans certaines études que ce ratio avait tendance à diminuer la production de coke. En effet une partie du coke provient de l'équilibre de Boudouard. En augmentant le ratio de CO_2 , on contrebalance cet équilibre en faveur du monoxyde de carbone et défavorisons la production de coke et la désactivation de notre catalyseur.



Enfin pour la viscosité dynamique du gaz μ on prendra la viscosité du gaz dominant c'est-à-dire celle du dioxyde de carbone.

On obtient alors les vitesses minimales de fluidisation suivante :

Pour 250 μm : 8,4 cm.s^{-1}

Pour 210 μm : 5,9 cm.s^{-1}

4.2.2.3 Débit de gaz.

Notre réacteur a une puissance de 5 kW, cette valeur va nous permettre de déterminer notre débit de gaz autorisé pour essayer d'obtenir un rendement de 100% soit une conversion totale.

$$\text{débit molaire théorique de méthane} = \frac{\gamma_{gen} * P_{gen}}{\Delta rH^\circ} = \frac{0,9 * 5}{247} = 0,018 \text{ mol/s}$$

$$\text{débit massique théorique de méthane} = \frac{M_{\text{CH}_4}}{\Delta rH^\circ / \gamma_{gen} * P_{gen}} = \frac{20}{247 / 0,9 * 5} = 0,36 \text{ g/s}$$

$$\text{débit volumique théorique de méthane} = \frac{\frac{M_{\text{CH}_4}}{\rho_{\text{CH}_4}}}{\Delta rH^\circ / \gamma_{gen} * P_{gen}} = \frac{\frac{20}{0,656}}{247 / 0,9 * 5} = 0,555 \text{ l/s}$$

On utilise pour cela l'enthalpie standard de réaction ΔrH^0 et on ajoute aussi un facteur d'efficacité de notre magnétron γ_{gen} , il est pris arbitrairement égal à 90%. Les débits massiques et volumiques sont donnés à 1 bar et 15°C.

On peut alors obtenir notre débit volumique de CO₂ :

$$\text{débit volumique théorique de } CO_2 = \frac{3 * \frac{M_{CO_2}}{\rho_{CO_2}}}{\Delta rH^\circ / \gamma_{gen} * P_{gen}} = \frac{3 * \frac{44}{1,87}}{\frac{247}{0,9 * 5}} = 1,29 l.s^{-1}$$

Nous avons donc un débit volumique total de 1,84 l.s⁻¹

Le diamètre de notre réacteur étant de 15,24 cm cela revient à une vitesse de gaz de 10cm.s⁻¹ supérieur donc à la vitesse minimale de fluidisation :

$$U_{CH_4} = \frac{0,000555 + 0,00129}{\pi * R^2} = \frac{0,000555 + 0,00129}{3,14 * 0,0762^2} = 0,10 m.s^{-1}$$

4.2.2.4 Masse minimale de catalyseur

On a défini la valeur de WHSV comme le rapport entre la masse de réactif réagissant par heure par masse de catalyseur :

$$WHSV = \frac{\text{flux massique de réactif}}{m_{cat}}$$

À l'aide de cette valeur on peut déterminer une masse minimale de catalyseur pour obtenir une conversion maximale de nos réactifs. À l'aide notamment de l'enthalpie standard de réaction de la puissance du générateur, de son facteur d'efficacité et enfin du WHSV choisi précédemment. On a alors :

$$m_{cat} = \frac{\text{flux massique de réactif}}{\text{WHSV}}$$

$$\text{flux massique de réactif} = \frac{M_{CO_2} + M_{CH_4}}{\Delta rH^\circ / \gamma_{gen} * P_{gen}}$$

$$m_{cat} = \frac{\frac{M_{CO_2} + M_{CH_4}}{\Delta rH^\circ / \gamma_{gen} * P_{gen}}}{\text{WHSV}} = \frac{\frac{44 + 20}{247 / 0,9 * 5}}{8,6 / 3600}$$

$$m_{cat} = 488,1 \text{ g}$$

On obtient une masse minimale de catalyseur de 488 g.

4.2.2.5 Dimensions du réacteur.

Nous avons pu déterminer grâce au logiciel Comsol que notre diamètre minimal est de 15,24 cm, à cela s'ajoute une arrivée des ondes transversale. Cela a aussi des répercussions sur la conception de notre réacteur.

Pour que les ondes se déplacent depuis le magnétron où elles sont produites jusqu'au réacteur il est nécessaire de les guider. Elles sont acheminées au travers d'un tunnel métallique aux dimensions bien définies pour assurer le transport des ondes sans perte d'énergie et sans risque de décharge dans l'air. On appelle ces tunnels des guides d'ondes, leurs dimensions vont dépendre exclusivement de leur géométrie (rectangulaire ou circulaire) et de la longueur d'onde utilisée.

Dans notre cas, nous utilisons un guide d'ondes circulaire qui arrive sur le côté du réacteur. Le diamètre de ce guide d'onde est donc de 17cm. Or nous désirons éviter au maximum d'avoir des

zones de forts champs électromagnétiques dans notre réacteur. Pour cela il est nécessaire d'absorber les micro-ondes dès leur arrivée dans le réacteur. Et donc d'avoir un lit d'une hauteur supérieure à 17cm, nous voulons donc un lit d'une hauteur de 19cm pour nous donner une marge de sécurité. Pour avoir un tel lit, il sera nécessaire de mettre plus que les 500g prévus par nos calculs précédents. Le lit sera un mélange de catalyseur (500g) avec des particules réceptrices de micro-ondes pas nécessairement catalytique. La masse totale du lit sera de 5kg.

$$m_{lit} = H_{lit} * D * \rho_{mf}$$

$$\rho_{mf} = \rho(1 - \varepsilon_{mf})$$

$$m_{lit} = 0,19 * 0,1524 * 2650(1 - 0,44) = 5,2 \text{ kg}$$

H_{lit} et D sont respectivement la hauteur et le diamètre du lit fluidisé .

On prendra une hauteur totale de réacteur égale à 50cm, qui sera accompagné d'un deuxième cylindre de désengagement dont le diamètre sera le double du diamètre du réacteur soit 30 cm. Dans cette zone, la vitesse du gaz sera divisée par 4, ce qui permet de ne pas emporter de particules du lit. On retrouvera un plan détaillé du réacteur en annexe 1.

4.2.2.6 Zone de désengagement

La zone de désengagement est faite pour que les petites particules emportées par le gaz perdent leur vitesse et retombent au sein du lit. On veut savoir si certaines particules vont être entraînées au-delà de cette zone de désengagement. Les particules qui vont être entraînées au-delà de la zone de désengagement sont celles dont la vitesse terminale est inférieure à la vitesse du gaz dans la partie supérieure du réacteur :

$$U_g = U_f * \frac{\text{Aire inférieur}}{\text{Aire supérieur}} = \frac{U_f}{4} = 2.5 \text{ cm/s}$$

La vitesse terminale d'une particule est la vitesse qu'atteint une particule en chute libre dans un fluide. Il existe des corrélations et des formules pour retrouver la vitesse terminale d'une particule. Cette vitesse dépend du diamètre de la particule d_p , des masses volumiques du gaz et de la particule respectivement ρ_s et ρ_g , de la constante gravitationnelle g et enfin d'un facteur C_D appelé coefficient de trainée. On peut cependant retrouver graphiquement des corrélations entre la vitesse terminale et le diamètre des particules en utilisant les variables adimensionnées (Figure 4-2)

Dans notre cas on cherche d_p pour lequel $u_t = 2.5 \text{ cm/s}$

On obtient $u_t^* = 0.0747$

Donc $d_p^* \approx 1.33$ (graphiquement)

Et $d_p = 23 \mu\text{m}$

Seules les particules avec un diamètre inférieur à $23 \mu\text{m}$ sont susceptibles de s'échapper du réacteur soit les particules ayant un diamètre 10 fois inférieur au diamètre moyen de notre catalyseur. On peut donc supposer que notre zone de désengagement remplira parfaitement sa mission. Mais nous pouvons tout de même penser à placer un filtre en sortie du réacteur.

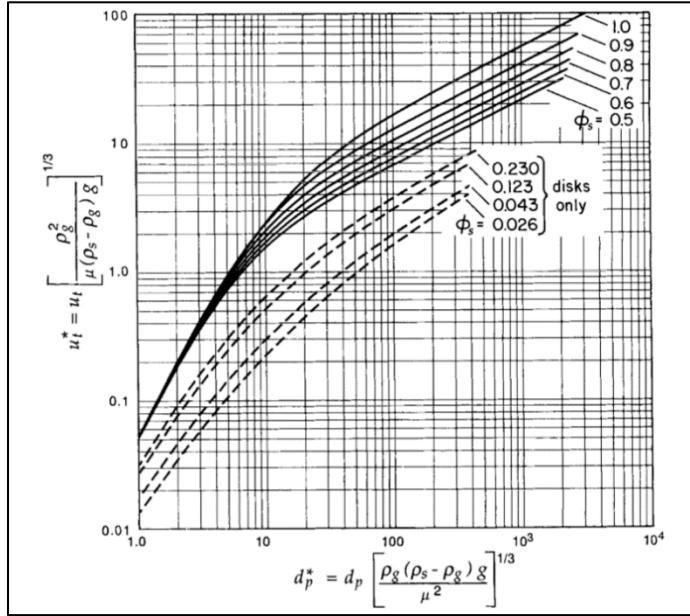


Figure 4-2 Corrélation entre la vitesse terminale adimensionnée des particules : U_t^* et le diamètre adimensionné des particules d_p^* pour différentes sphéricités

4.2.2.7 Conception du distributeur.

Un élément important d'un lit fluidisé est son distributeur, cette partie sera cruciale pour assurer un écoulement du gaz homogène. Un bon design permet d'éviter les zones mortes donc d'assurer un bon brassage, sans endommager le catalyseur ou le réacteur et sans perdre de catalyseur. Certains critères existent pour nous aider dans le design du distributeur nous choisissons notamment le critère de pression relatif au rapport des différences de pression suivant :

$$\Delta P_{grid}/\Delta P_{lit} = 0.5$$

ΔP_{grid} est la différence de pression au niveau du distributeur et ΔP_{lit} celle au travers du lit fluidisé. À partir de là, il s'agit de retrouver les paramètres du distributeur, on commence par déterminer la densité du lit :

$$\rho_{lit} = \rho_p (1 - \varepsilon) = 2650(1 - 0,44) = 1484 \text{ kg.m}^{-3}$$

$$\Delta P_{lit} = g \rho_{lit} H_{lit}$$

Avec H_{lit} fixé à 0.4 m en régime fluidisé

$$\Delta P_{lit} = (1484)(0.4)(9.81) = 5823 \text{ Pa}$$

On obtient ainsi :

$$\Delta P_{grid} = 0.5 * 5823 = 2911.5 \text{ Pa}$$

On choisit arbitrairement une épaisseur de 0.3 cm cela devrait en théorie dépendre des matériaux utilisés. Le diamètre des trous est pris égal à 200 μm , une taille inférieure au diamètre de notre catalyseur est raisonnable pour l'usinage de notre distributeur.

On peut alors obtenir la vitesse du gaz dans les trous (W.-C. Yang, 2003):

$$U_{or} = C_d \sqrt{\frac{2\Delta P_{grid}}{\rho_g}}$$

Le facteur C_d est déterminé graphiquement grâce au graphique (Figure 4-3 Courbe de corrélation du facteur C_d en fonction du rapport épaisseur/ diamètre des trous (W.-C. Yang, 2003)) présenté par (W.-C. Yang, 2003) :

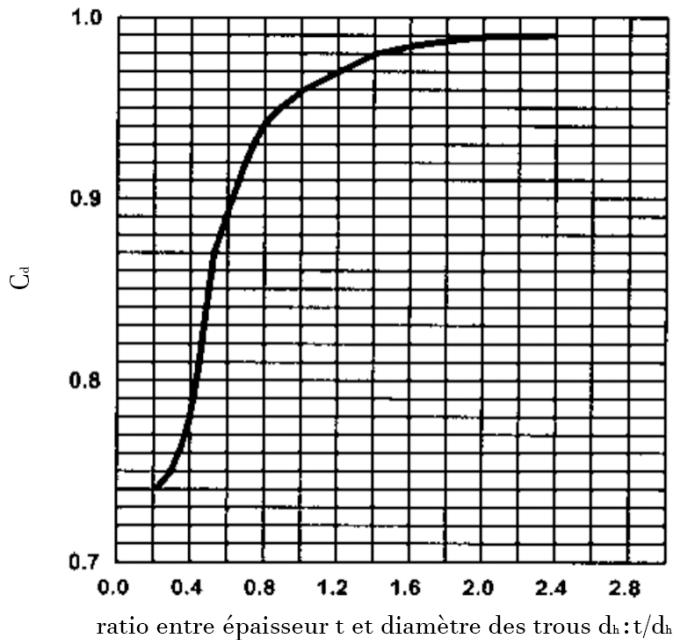


Figure 4-3 Courbe de corrélation du facteur C_d en fonction du rapport épaisseur/ diamètre des trous (W.-C. Yang, 2003)

Dans notre cas $t/d_h \gg 3$ on prend donc $C_d=1$ donc :

$$U_{or} = 43 \text{ m/s}$$

Connaissant la vitesse du gaz au travers du distributeur on peut vérifier que les jets de gaz formés ne vont pas endommager le réacteur. Pour cela on détermine la longueur des jets grâce notamment aux corrélations de Blake (Blake, Webb, & Sunderland, 1990) :

$$\frac{L_j}{d_h} = 26,9 \left(\frac{U_{or}}{gd_h} \right)^{0,32} \left(\frac{\rho_g}{\rho_p} \right)^{0,33} \left(\frac{\rho_p U_{or} d_p^2}{\mu d_h} \right)^{-0,12}$$

On obtient une longueur de jets de 6mm, ça ne devrait a priori pas poser de problèmes.

On cherche maintenant le nombre de trous nécessaires, on désire une vitesse de fluidisation de 10 cm/s dans le lit :

$$N_{trous} = \frac{A_{réacteur} * U_f}{A_{trou} * U_{trou}} = 333 \text{ trous}$$

En prenant une disposition des trous en triangles, cela revient à un écart entre les trous de 3.7mm.

On obtient la disposition présentée en Figure 4-4 avec une bordure sans trous de 0,5cm autour du distributeur.

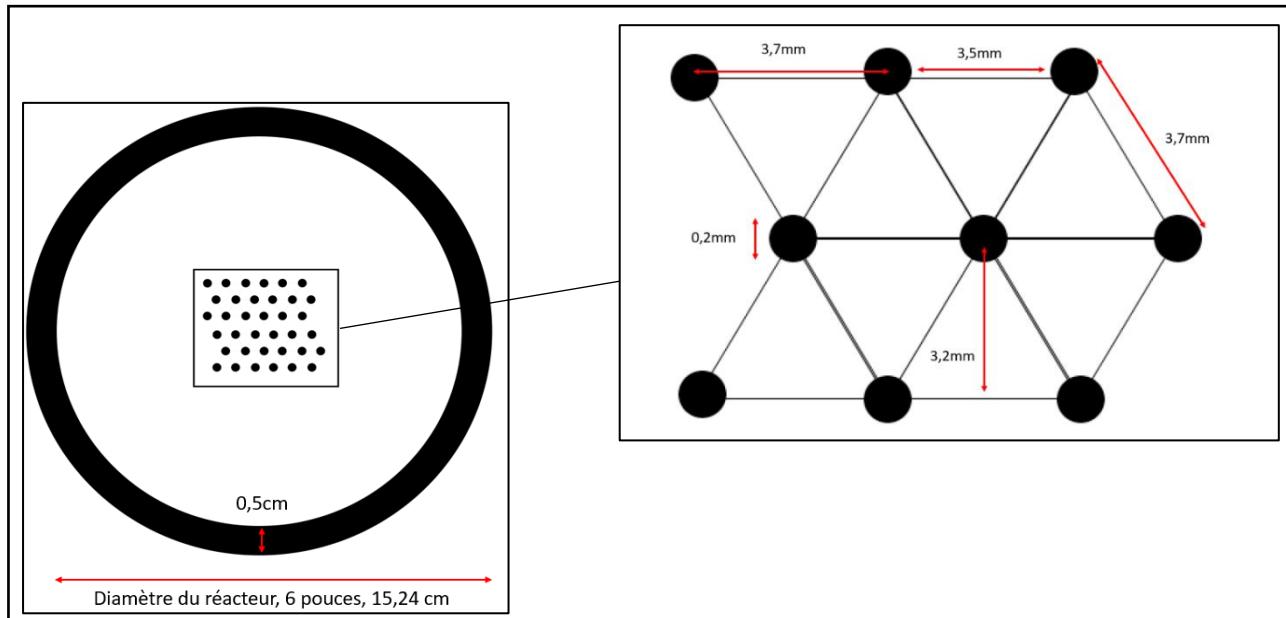


Figure 4-4 Schéma illustrant la disposition des trous du distributeur, avec les dimensions de cet agencement et la disposition triangulaire

CHAPITRE 5 SYNTHÈSE DE RÉCEPTEUR MICRO-ONDES

5.1 Décomposition du propylène

Tous les catalyseurs ne sont pas des matériaux capables de chauffer lorsqu'ils sont soumis aux micro-ondes. C'est pourquoi il est nécessaire si l'on désire utiliser les micro-ondes comme source d'énergie de développer des catalyseurs sensibles aux micro-ondes ou bien des récepteurs de micro-ondes. C'est-à-dire un matériau capable de dissiper les micro-ondes sous forme de chaleur et de transmettre cette chaleur au catalyseur dans le reste du lit.

L'utilisation de récepteur de micro-ondes est une méthode indirecte de chauffage micro-ondes elle pourrait permettre de diminuer les exigences pour pouvoir trouver un catalyseur satisfaisant plus facilement. L'emploi de récepteur ne permet pas d'utiliser pleinement les avantages du chauffage micro-ondes, car à l'échelle des billes de catalyseur l'énergie provient toujours de la surface extérieure. Cependant à l'échelle du lit le chauffage reste volumique si on assure un bon brassage de récepteur. Les avantages restent conséquents.

Pour faire un bon récepteur, nous allons essayer de déposer durablement du carbone sur un support. Nous savons en effet que les matériaux carbonés ont généralement tendance à être de très bons récepteurs. Pour cela nous avons tenté deux différentes méthodes de déposition de carbone sur deux supports différents. Une première méthode basée sur celle de (Hamzehlouia, Latifi, et al., 2017). En remplaçant le méthane par du propylène. Une deuxième basée sur une calcination partielle du saccharose, qui n'a malheureusement pas fonctionné.

5.2 Procédé

On a pu montrer que le carbone provenant de la décomposition thermique du méthane pouvait former un très bon récepteur de micro-ondes (Hamzehlouia, Latifi, et al., 2017). En nous basant sur ces observations nous essayons de former un récepteur micro-ondes à partir de propylène en remplacement du méthane. Les raisons pour cela sont que le propylène a besoin de moins d'énergie pour se décomposer et ainsi les conditions pour effectuer une déposition de carbone devraient être moins rudes et plus propices aux conditions de laboratoire. En effet la méthode développée avec l'utilisation du méthane nécessite des températures allant jusque 1000°C, à ces températures les matériaux traditionnellement utilisés, aluminium, acier inoxydable ne résistent pas. Après avoir

essayé avec des matériaux résistants à de plus hautes températures comme l'Inconel sans succès, nous avons eu l'idée d'adoucir les conditions du procédé en diminuant notamment la température de réaction. L'idée est alors d'utiliser le propylène comme source de carbone.

5.2.1 Matériaux

Nous utiliserons comme précurseur du sable (SiO_2) tamisé entre 200 et 250 μm , il s'agit donc de particule du groupe B selon la classification de Geldart. Les gaz employés sont dans un premier temps de l'azote et un mélange d'azote/propylène sera notre précurseur de carbone. Il n'existe en effet pas de propylène gazeux à 100% on emploie donc un mélange à 50% massique. Enfin nous utiliserons du méthane (pureté 99,92) comme précurseur de carbone pour synthétiser des récepteurs identiques à ceux de l'étude (Hamzehlouia, Latifi, et al., 2017), à titre de comparaison. Tous les gaz sont fournis par la compagnie Air Liquide Canada.

5.2.2 Montage pour la déposition de vapeur en lit fluidisé

Nous utilisons comme source d'énergie une alimentation de 10kW permettant de chauffer par induction de manière contrôlée, fournie par Norax Canada. Pour guider le courant et donc provoquer le chauffage, nous utilisons un ressort de 5cm de diamètre extérieur et d'une hauteur de 7,6 cm, conçu par Norax Canada. Le ressort est parcouru en permanence par de l'eau assurant ainsi le refroidissement de ce dernier, et il est enduit d'un matériau polymère protégeant des décharges électriques.

Le réacteur utilisé possède un diamètre intérieur de 2,5 cm et une longueur de 30cm, fait en acier inoxydable et pouvant supporter des températures allant jusque 1000°C. Un distributeur est soudé dans ce réacteur afin de retenir le solide et répartir de manière homogène le gaz au sein du lit de solide. Ce distributeur est placé à une hauteur de 10 cm créant ainsi un caisson d'admission d'air de 10 cm et un réacteur de 20 cm.

Le réacteur est équipé d'un thermocouple de type k, plongé dans le lit permettant une lecture et un contrôle instantané de la température grâce au contrôleur PID de la source d'alimentation. L'alimentation de gaz est contrôlée par régulateur de débit massique Bronkhorst, un pour chaque gaz. Le régulateur associé à l'azote seul est piloté en fonction de la température afin de garder un ratio Vitesse du gaz/vitesse minimal de fluidisation toujours constant. Car nous savons qu'avec l'augmentation de la température la vitesse minimale de fluidisation diminue. Ce pilotage n'est pas

nécessaire pour le propylène, car la circulation de propylène a lieu à température constante. La vitesse de fluidisation initiale est réglée à 10cm.s^{-1} (à 25°C). Tous les capteurs et régulateurs sont pilotés depuis une interface LabVIEW. On retrouvera en Figure 5-1 le schéma du montage.

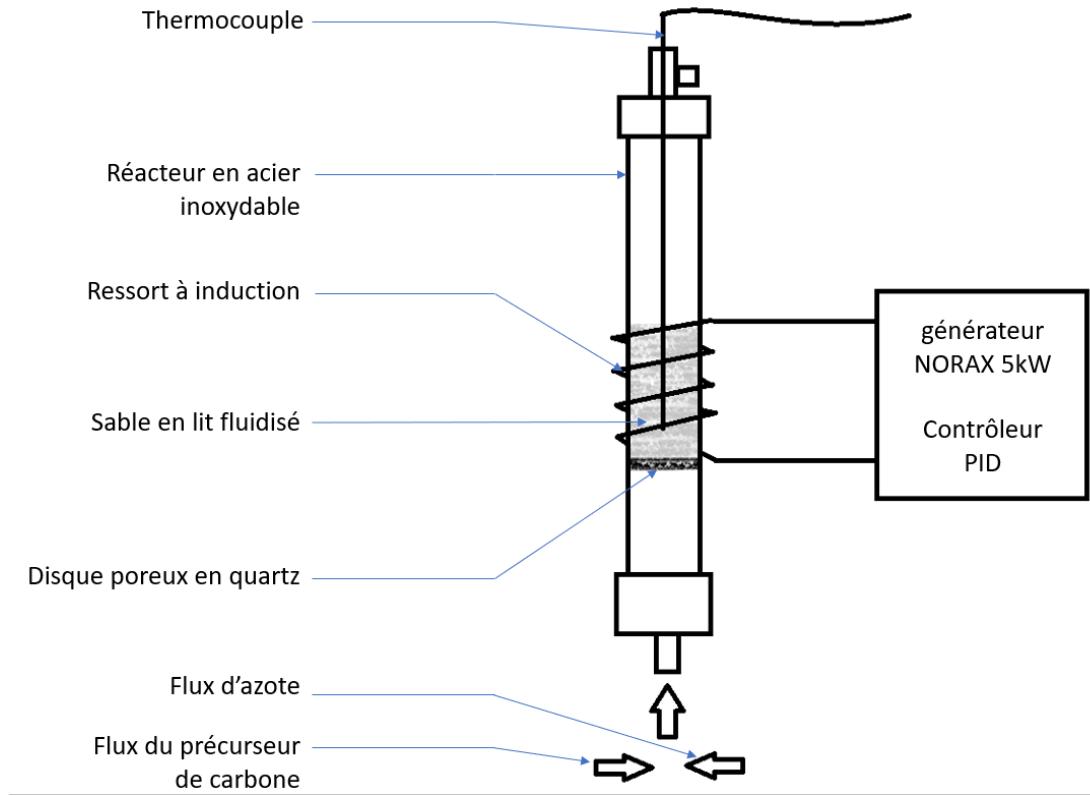


Figure 5-1 Schéma du montage à induction utilisé pour la déposition de carbone sur du sable

5.2.3 Manipulations

L'objectif est de former un matériau capable d'agir comme récepteur micro-ondes et d'en optimiser la synthèse. Les paramètres capables d'influencer la formation de carbone sont principalement la température et le temps de réaction. Afin de déterminer le temps et la température optimale, on va procéder à 5 expériences en faisant varier ces paramètres. À ces 5 expériences s'ajouteront 2 expériences avec le méthane comme précurseur de carbone à des fins de comparaison.

Les paramètres de ces 7 expériences sont repris dans le Tableau 5-1 ci-dessous :

Tableau 5-1 Récapitulatifs des paramètres des expériences de décomposition du propylène et du méthane

| <i>Numéro d'expérience</i> | <i>Température</i> | <i>Temps (h)</i> | <i>Précursor de carbone</i> |
|----------------------------|--------------------|------------------|-----------------------------|
| S1 | 700 | 0,5 | Propylène |
| S2 | 700 | 1 | Propylène |
| S3 | 700 | 2 | Propylène |
| S4 | 600 | 1 | Propylène |
| S5 | 800 | 1 | Propylène |
| S6 | 900 | 4 | Méthane |
| S7 | 1000 | 1 | Méthane |

En faisant varier le temps et la température de cette manière nous pensons être capables de déterminer l'influence qu'ils peuvent avoir sur la décomposition du propylène.

5.3 Analyse

Afin d'évaluer nos récepteurs de micro-ondes, nous décidons de mener trois analyses différentes avant de les utiliser dans notre procédé de DRM. Ainsi la première information dont nous avons besoin est la quantité de carbone que nous avons déposé sur notre catalyseur. Pour cela nous procéderons à une analyse LECO (Détection infrarouge de Combustion). Cette analyse nous donnera la concentration de carbone contenue dans chaque échantillon.

Plus que la quantité de carbone déposé la qualité du carbone est un paramètre qui semble important pour déterminer la forme du carbone déposé sur chaque échantillon nous procéderons à une analyse au spectromètre Raman permettant de déterminer la forme du carbone déposé.

Enfin nous voulons connaitre le temps de chauffage de chacun des échantillons. Pour cela nous utiliserons un micro-onde domestique d'une puissance théorique de 1KW. Le micro-onde a été modifié pour assurer le refroidissement du magnétron grâce à un flux d'air circulant sur le magnétron directement afin d'éviter de détériorer ce dernier.

Dans ce micro-ondes nous avons fixé un tube en quartz d'un diamètre intérieur de 28mm. Ce tube est équipé d'un disque distributeur en quartz permettant de fluidiser nos échantillons de manière homogène. Le micro-ondes est équipé de deux capteurs de températures, un thermocouple de type K et une thermopile infrarouge. Le thermocouple pouvant donner une température initiale et finale, et la thermopile permettant d'enregistrer l'augmentation de température.

20g de chaque échantillon sont ainsi soumis à 30s de chauffage micro-ondes. Durant le chauffage les échantillons sont fluidisés par de l'air ayant une vitesse de 10cm.s^{-1} assurant ainsi un brassage homogène. On retrouvera un schéma du montage utilisé en Figure 5-2.

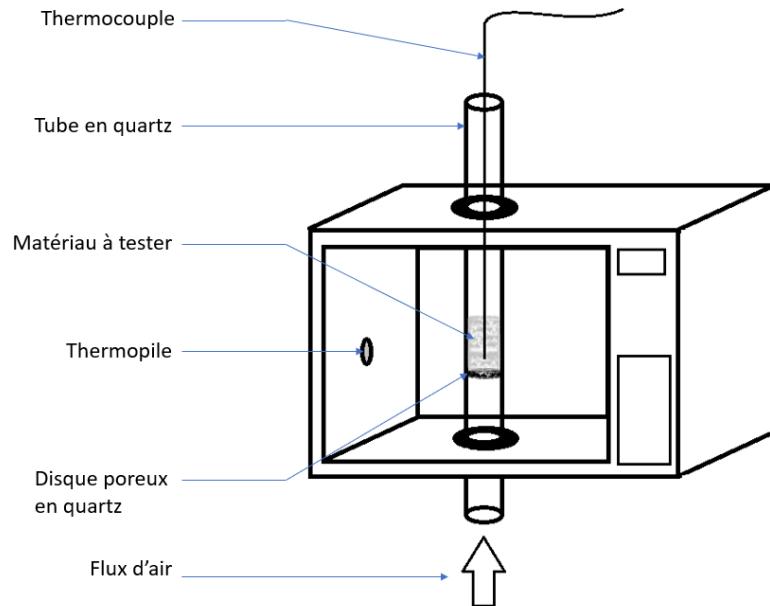


Figure 5-2 Montage utilisé pour déterminer le taux de chauffage micro-ondes des différents matériaux

5.4 Résultats

5.4.1 Analyse LECO

L'analyse LECO nous donne la quantité de carbone que l'on va déposer sur notre support on obtient les résultats présentés dans le qui suit

| <i>Expérience</i> | <i>Température</i> | <i>Temps (h)</i> | <i>Précureur</i> | <i>Carbone wt%</i> |
|-------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------|
| S1 | 700 | 0,5 | Propylène | 0,04 |
| S2 | 700 | 1 | Propylène | 0,05 |
| S3 | 700 | 2 | Propylène | 0,16 |
| S4 | 600 | 1 | Propylène | 0,02 |
| S5 | 800 | 1 | Propylène | 0,83 |
| S6 | 900 | 4 | Méthane | 0,57 |
| S7 | 1000 | 1 | Méthane | 0,11 |

Il apparaît que la température de 700°C est bien une température limite pour la décomposition de carbone. Au-delà de celle-ci, la quantité de carbone déposé augmente considérablement passant de 0,05 mg/L à 0,83mg/L avec une heure seulement de temps d'expérience. Les résultats avec le propylène donnent une quantité de carbone bien supérieur à celle du méthane, tout en pouvant travailler avec des températures bien plus basses. Pour étudier l'impact du temps de réaction, il serait sûrement plus judicieux de faire varier le temps de réaction à 800°C, cependant le carbone déposé ne semble pas être une fonction linéaire du temps de réaction. On peut supposer que le carbone déposé agit comme catalyseur non pas pour la décomposition du propylène, mais pour la déposition du carbone.

En effet dans cette réaction il y a deux facteurs influençant la cinétique de réaction, un premier étant la décomposition du propylène. Un deuxième, la déposition du carbone. Il est difficile d'étudier les deux étapes séparément, et la littérature autour du sujet est rare. Nos résultats laissent penser cependant que la déposition du carbone s'accélère avec le temps. Pour tirer plus de conclusions, il serait nécessaire d'avoir plus de points.

5.4.2 Spectromètre Raman

Le spectromètre Raman permet d'identifier le type de carbone que nous avons déposé sur notre échantillon. En effet le carbone a un spectre de Raman bien distinctif. Il est composé de deux pics situés à environ 1350 cm^{-1} et 1550 cm^{-1} . Ces deux bandes respectivement appelées bande D et bande G sont caractéristiques de liaisons carbone-carbone. La bande G (1550cm^{-1}) correspond aux liaisons C-C du graphite. Cependant lorsque le graphite n'est pas homogène les liaisons n'ont plus toutes le même spectre. On retrouve alors une bande que l'on appelle bande D, cette bande est caractéristique d'un graphite non homogène. On peut alors quantifier l'homogénéité d'une déposition de carbone en calculant l'indice I_D/I_G . Cet indice est le rapport entre l'intensité des deux bandes G et D il permet donc de donner une idée de l'organisation homogène ou non du carbone déposé(Hong et al., 2013; Lu, Fey, & Kao, 2009; M. Yang, Guo, Wang, & Xie, 2014). Nous avons fait une spectroscopie Raman pour chacun de nos échantillons de carbone déposé (les spectres obtenus sont présentés en annexe 111). On retrouve les deux bandes G et D dans chacun des échantillons sauf sur l'échantillon S4 pour lequel le carbone déposé n'est sûrement pas assez présent. On retrouve aussi les pics caractéristiques de la silice pour les décalages Raman en dessous de 500cm^{-1} . Ces pics se retrouvent en effet sur le spectre Raman de la silice seule (Annexe 111).

Tableau 5-2 Indices I_D/I_G des différents échantillons

| <i>Échantillons</i> | <i>S1</i> | <i>S2</i> | <i>S3</i> | <i>S4</i> | <i>S5</i> | <i>S6</i> | <i>S7</i> |
|------------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <i>Indice I_D/I_G</i> | 0,76 | 0,94 | 0,89 | 0,70 | 0,98 | 0,98 | 0,94 |

Pour tous les échantillons on peut séparer l'ensemble des deux bandes pour retrouver I_D et I_G , pour cela on fait une déconvolution des spectres (Figure 5-3). On retrouve alors l'ensemble des indices I_D/I_G , Tableau 5-2. Il semblerait que l'indice I_D/I_G augmente avec la quantité de carbone que l'on dépose. Ce qui peut être attribué aux conditions de dépositions ou à la quantité de carbone en elle-même. Cependant plus les conditions de dépositions sont douces (températures basses) plus l'indice est faible et donc plus le graphite déposé est ordonné. On peut enfin remarquer que l'on a de meilleurs indices (carbones mieux ordonnés) pour le carbone déposé à partir de propylène et cela pour des quantités de carbone équivalentes. En effet on obtient le même indice de 0,98 pour les échantillons S5 et S6 même si nous avons beaucoup plus de carbone déposé pour l'échantillon S5. De même l'indice de l'échantillon S7 est bien supérieur à l'indice de l'échantillon S3.

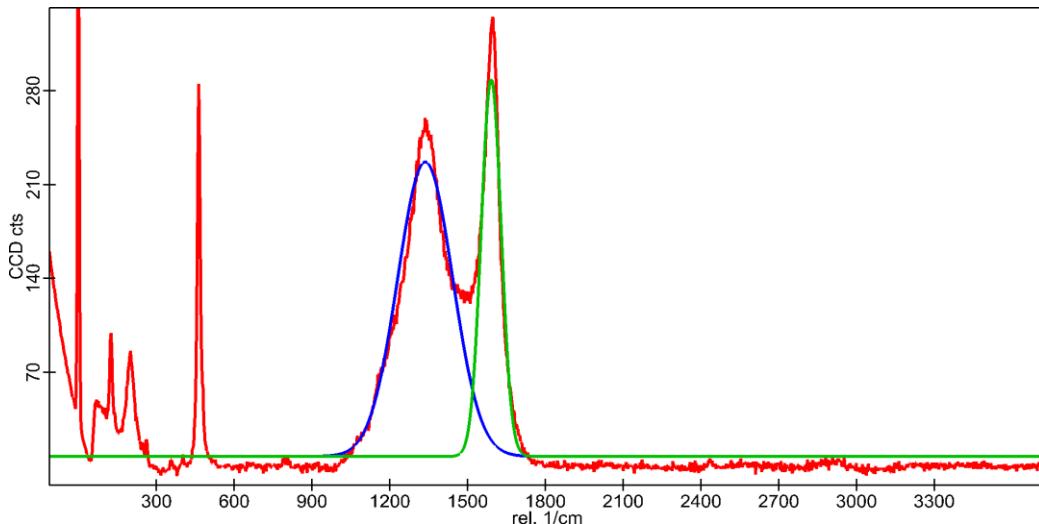


Figure 5-3 Spectre Raman de l'échantillon s1 et sa déconvolution

On observe par ailleurs sur l'échantillon S7 et S6 dans une moindre mesure la présence d'un autre pic caractéristique, pour un décalage de 2680 cm^{-1} (Figure 5-4). Cette bande est appelée la bande 2D ou G' . Contrairement à la bande D, elle ne représente pas forcément la présence de défauts, elle est caractéristique du graphène.

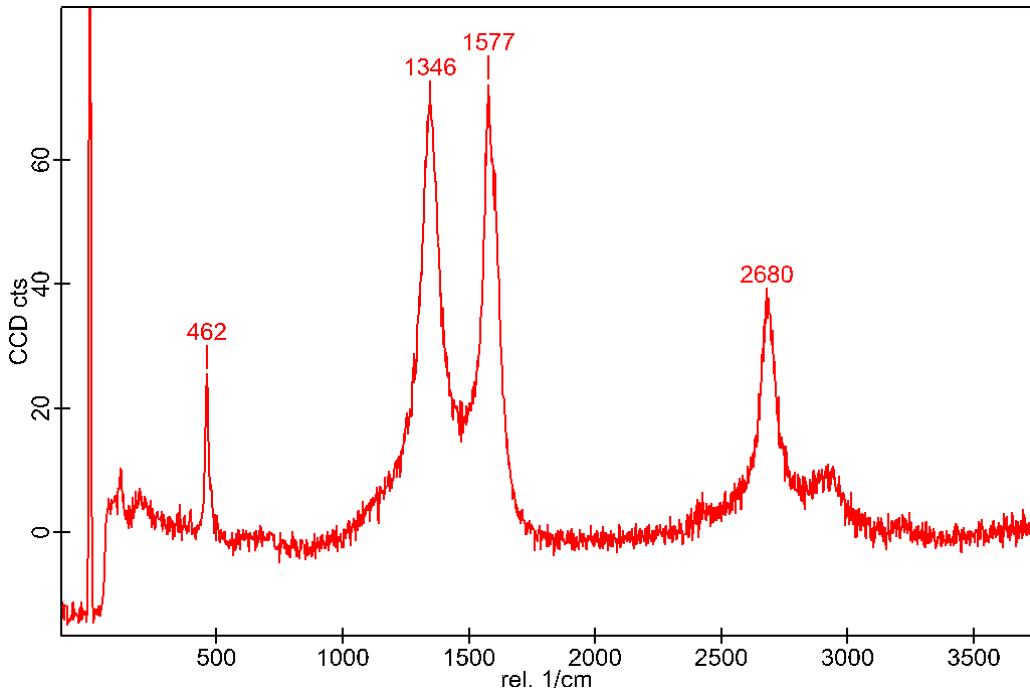


Figure 5-4 Spectre Raman de l'échantillon S7

5.4.3 Taux de chauffage

Le Micro-ondes utilisé ne permet pas de monter à des températures suffisamment hautes c'est pourquoi nous ne pouvons pas chauffer pendant des temps dépassant les 30 secondes. Des modifications ultérieures pourront permettre de maintenir une température supérieure. Pour le moment, la mesure permet donc seulement de comparer les échantillons, en mesurant la hausse de température lorsque l'échantillon est soumis à 30 secondes de chauffage. On obtient les taux de chauffage présentés dans le Tableau 5-3.

$$\text{taux de chauffage} = \frac{\Delta T}{\text{temps de chauffage}}$$

On remarque qu'il est nécessaire d'avoir une quantité minimale de carbone pour observer un échauffement, l'échantillon S4 ne chauffe pas, car la quantité de carbone déposée n'est pas suffisante. On peut aussi observer que le taux de chauffage augmente avec la quantité de carbone,

le graphique du taux de chauffage en fonction de la quantité de carbone présenté en Figure 5-5, montre en effet cette évolution.

Tableau 5-3 Taux de chauffages des différents échantillons

| <i>Échantillons</i> | <i>S1</i> | <i>S2</i> | <i>S3</i> | <i>S4</i> | <i>S5</i> | <i>S6</i> | <i>S7</i> |
|---------------------------------|-----------|-----------------|-----------------|-----------|-----------------|----------------|-----------------|
| <i>Taux de chauffage (°C/s)</i> | 0,2 | $1,91 \pm 0,02$ | $4,18 \pm 0,16$ | 0 | $5,63 \pm 0,24$ | $3,8 \pm 0,10$ | $3,27 \pm 0,14$ |

Cependant cette augmentation du taux de chauffage avec la quantité de carbone est limitée. Le taux de chauffage n'augmente plus beaucoup pour des quantités de carbones très grandes. Il ne serait donc pas nécessaire de toujours déposer plus de carbone. Il serait nécessaire d'établir ces observations avec plus de quantités de carbone différent, pour pouvoir optimiser les paramètres de temps et températures de dépôt, et surtout de quantité de carbone déposé.

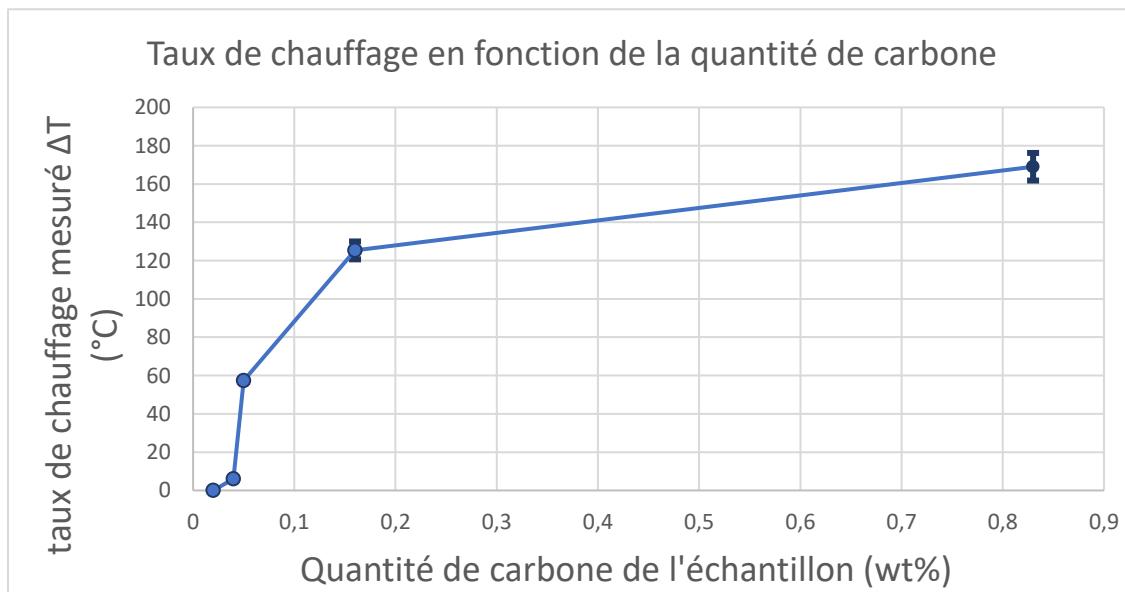


Figure 5-5 Taux de chauffage en fonction de la quantité de carbone déposée

5.5 Discussion

L'utilisation du propylène a été à l'origine envisagée pour rendre plus facile la synthèse de récepteur micro-ondes en laboratoire, en rendant possible l'utilisation de réacteur peu onéreux et des températures inférieures à 1000°C. L'objectif et non seulement satisfait, en effet en utilisant du propylène, la déposition de carbone se fait pour le mieux entre 700°C et 800°C, ce qui est supportable pour des réacteurs en acier inoxydable, et pour des fournaises classiques de laboratoires. Mais on peut aussi se rendre compte que cette méthode produit une déposition de graphite plus ordonnée avec de meilleurs indices I_D/I_G , et donc plus stable. Enfin on peut déposer plus facilement de grandes quantités de carbone. Et donc faire des récepteurs micro-ondes très performants.

L'utilisation du propylène pour la synthèse de récepteur micro-ondes est donc une grande réussite. Cependant il serait bon de faire une étude économique pour comparer le coût des deux méthodes de déposition. Car même si les dépenses énergétiques sont plus faibles avec le propylène comme précurseur de carbone, le coût du propylène est supérieur au méthane.

CHAPITRE 6 SYNTHÈSE DE CATALYSEUR

Le catalyseur est comme nous l'avons vu l'un des principaux obstacles à une industrialisation du procédé. C'est donc une bonne partie de la réussite du projet qui repose sur la synthèse de catalyseurs performants. L'objectif est de synthétiser un ou plusieurs catalyseurs pour tester le nouveau réacteur conçu au préalable.

6.1 Définitions des objectifs

Les catalyseurs que nous devons produire doivent répondre à un cahier des charges exigeant, ce qui ne sera pas chose facile. En effet le catalyseur doit posséder les caractéristiques suivantes :

- Doit être efficace pour la réaction de reformage.
- Doit être durable dans le temps et donc avoir une forte résistance au cokage et à l'attrition
- Doit être capable de dissiper les micro-ondes en chaleur.
- Doit être fluidisable, donc être sous forme de poudre avec une taille bien définie et résistant.
- Doit être facilement disponible ou synthétisable en grande quantité.
- Enfin il ne doit pas être onéreux.

C'est un cahier des charges très ambitieux pour lequel il sera nécessaire de faire un ou des compromis. Tout d'abord, nous avons vu que si l'on se fixe sur la cinétique des catalyseurs déjà existants seuls 500g de catalyseur sont nécessaires. Cependant, le bon fonctionnement du réacteur demande un lit fluidisé d'une hauteur de 19cm ce qui revient à environ 5kg de catalyseur. Nous prenons la décision donc de mélanger deux catalyseurs dans le lit. Un catalyseur de réaction dont la synthèse est à faire et un récepteur de micro-ondes pour combler le lit d'une part et améliorer le chauffage d'autre part. Les quantités seront respectivement 500g et 4,5 kg. De cette manière nous pouvons alléger le cahier des charges en rendant la capacité à chauffer au micro-ondes. De plus ce mélange pourrait avoir des effets bénéfiques pour la durabilité du catalyseur comme l'ont rapporté (B. M. Fidalgo, J. A., 2012).

6.2 Un catalyseur classique

La grande quantité de catalyseur nécessaire force à réduire notre champ de possibles pour les catalyseurs que nous testerons. C'est pourquoi une décision est prise de produire en premier lieu un catalyseur dit « classique », un catalyseur déjà bien documenté dans la littérature capable de produire des résultats satisfaisants. Pour cela, nous choisissons de produire un catalyseur au nickel sur support d'alumine. La performance de notre catalyseur dépend de différents éléments, il est impossible pour notre étude d'étudier l'influence de chaque paramètre. Nous essayerons donc de prendre la valeur optimale de chaque paramètre. On trouve parmi les principaux facteurs d'influence :

- la charge métallique
- la méthode de préparation
- le précurseur de Nickel
- le temps et la température de séchage ou de calcination
- le solvant utilisé ...

Il n'existe aucune étude publique étudiant l'effet combiné de tous ces facteurs. Cependant, il existe de nombreuses études pour chaque facteur.

6.2.1 Procédé

Ainsi pour choisir la charge de Nickel optimale nous utiliserons l'étude suivante (Newnham et al., 2012), cette étude établit une comparaison des performances de catalyseurs ayant différentes charges de nickel (7 %wt, 10 %wt, 15 %wt) supporté sur de l'alumine mésoporeuse. Le catalyseur présentant les meilleurs résultats est celui possédant 10wt% de nickel. On peut expliquer ce résultat par le mécanisme de réaction du reformage à sec, celui-ci se déroule à la frontière entre le métal et le support. C'est pourquoi augmenter la charge métallique au-delà de 10wt% a pour effet d'augmenter les zones métalliques en réduisant donc les zones frontière métal/support. On choisira donc comme charge une masse de 10% de Nickel pour notre catalyseur.

Il est plus compliqué en revanche de trouver des études comparant différentes méthodes de synthèse cela laisse penser que l'influence serait moindre. Il existe certaines études (Lemonidou, Goula, & Vasalos, 1998) mettant en évidence les meilleurs résultats obtenus avec la méthode d'Incipient Wetness Impregnation (IWI). Cette méthode d'imprégnation est très utilisée pour la synthèse de catalyseur, car elle offre généralement une bonne dispersion métallique. Elle consiste à dissoudre un sel métallique dans une quantité de solvant strictement égale à la quantité que le support peut absorber. Ainsi il n'y a aucun surplus de solvant contrairement à une imprégnation traditionnelle, et le métal pénètre rapidement tout le support. Elle nécessite la connaissance au préalable de la quantité maximale d'absorption du support.

Il existe différents précurseurs de nickel envisageable pour la synthèse de catalyseur au nickel par imprégnation. Le plus courant d'entre eux étant le nitrate de nickel hexahydraté, il est en effet facile à utiliser, car se solubilise facilement dans une solution aqueuse. On pourrait penser à d'autres précurseurs tels que le nitrate de nickel ou le nickel acétylacétone. Pour notre expérience nous utiliserons le nitrate de nickel plus courant est qui donne des catalyseurs plus performants selon certaines études (S. Wang & Lu, 1998) et nous utiliserons donc le solvant le plus simple l'eau déminéralisée.

Enfin pour la dernière étape de calcination, elle pourrait paraître anodine, mais peut avoir une certaine influence sur les performances de notre catalyseur. Nous utiliserons donc pour cette étape les résultats de cette étude (Joo & Jung, 2002) qui fait état de meilleures performances pour les catalyseurs Ni/Al₂O₃ lorsqu'ils sont calcinés à 850°C.

Tous ces choix n'offriront pas nécessairement le meilleur catalyseur possible, car les études sur lesquelles nous nous basons ne traitent chaque fois qu'un seul paramètre or, certains effets peuvent se concurrencer. Cependant nous ne pouvons pas tester l'influence de chaque paramètre sur les performances de notre catalyseur, c'est pourquoi il est nécessaire de faire des choix pour la synthèse de notre catalyseur. Pour le nôtre, nous choisirons donc les paramètres présentés dans le Tableau 6-1. Nous utiliserons comme support de l'alumine gamma sous forme d'extrudât trilobés d'une longueur d'un demi-centimètre. Ceci implique qu'il y aura une étape de mise en forme du catalyseur par broyage et donc la nécessité de produire une très large quantité de catalyseur. La capacité maximale d'absorption est mesurée au préalable : 109 % on devra donc utiliser un volume de 109ml exactement pour dissoudre le nitrate de nickel.

Pour une masse de 100g de support il faudra une masse de nickel de 10g cela signifie qu'on utilise une masse de 49,3 g de nitrate.

$$m_{nitrate} = \frac{M_{nitrate} m_{Ni}}{M_{Ni}} = \frac{291 * 10}{59} = 49,3 \text{ g}$$

Tableau 6-1 Paramètres de synthèse du catalyseur Ni/Al₂O₃ par IWI

| | |
|-------------------------------|---|
| Support | γAl ₂ O ₃ sous forme extrudée |
| Méthode de préparation | Imprégnation |
| Masse de nickel | 10 % de nickel en masse |
| Séchage | 12h à 110°C |
| Calcination | 16h à 850°C |

6.2.2 Analyse

Pour pouvoir apprécier les performances de notre catalyseur, nous devons en connaître les propriétés essentielles. Notamment en vérifiant la composition de notre échantillon pour cela le catalyseur est soumis à trois tests principaux en attendant de pouvoir tester ses performances catalytiques directement.

Tout d'abord, nous vérifions la réussite de notre synthèse grâce à une analyse par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF). Cette analyse nous permet de connaître la quantité de nickel déposé sur notre échantillon. On retrouve une quantité un peu en deçà de la valeur recherchée (Tableau 6-2) ce qui peut s'expliquer par une perte sur les parois des contenants utiliser pendant la synthèse

Tableau 6-2 Résultats XRF du catalyseur Ni/Al₂O₃

| | Quantité de Nickel |
|------------------------------------|---------------------------|
| Pourcentage massique désiré | 10 % |
| Pourcentage massique obtenu | 9,63 % |

Il est par ailleurs nécessaire de connaître la répartition du métal sur la surface du support, avant de broyer le catalyseur en poudre pour la fluidisation. Nous réalisons pour cela une analyse par imagerie en utilisant un microscope électronique à balayage couplé à une analyse dispersive en énergie permettant une reconnaissance élémentaire de la surface observée. Grâce à cette analyse, on observe une très bonne répartition du nickel sur la surface du catalyseur (Figure 6-1 et Figure 6-2).

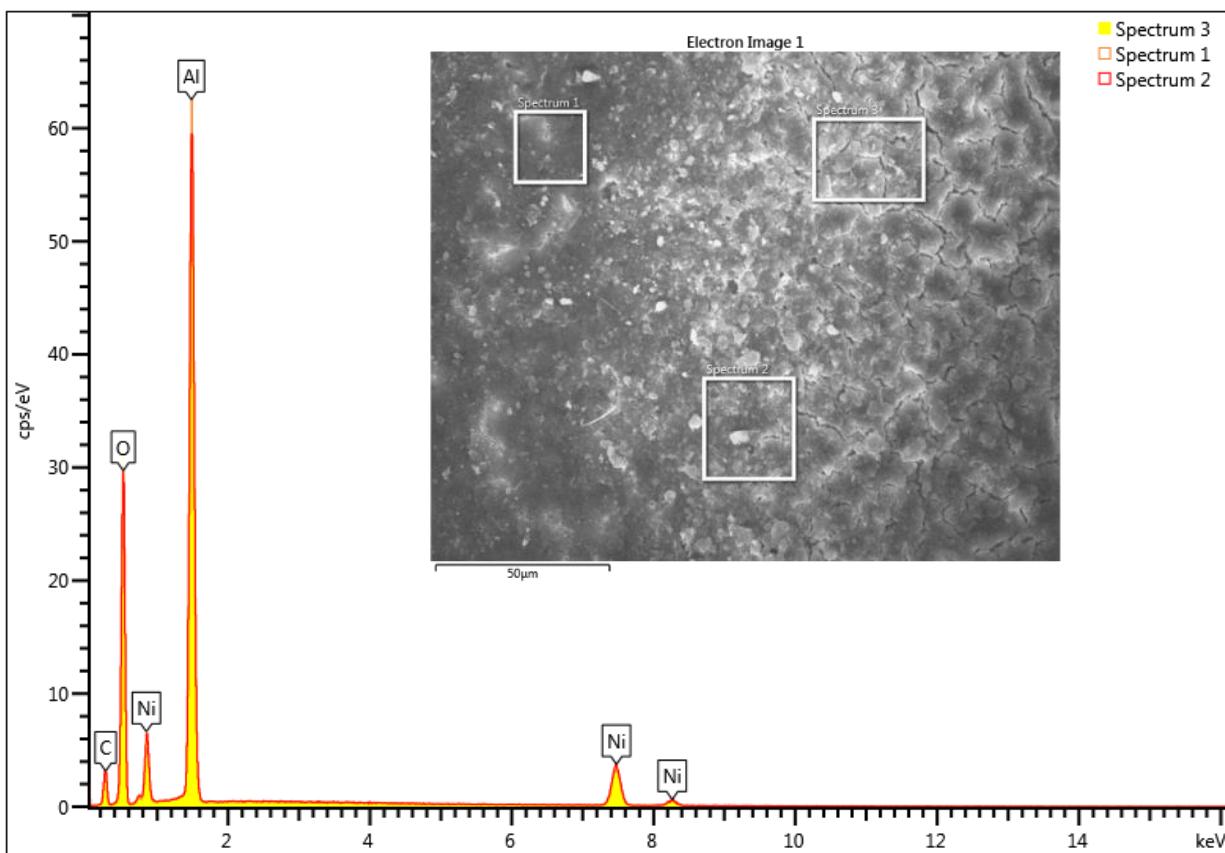


Figure 6-1 Analyse MEB de la surface du catalyseur Ni/Al₂O₃ et spectre EDX

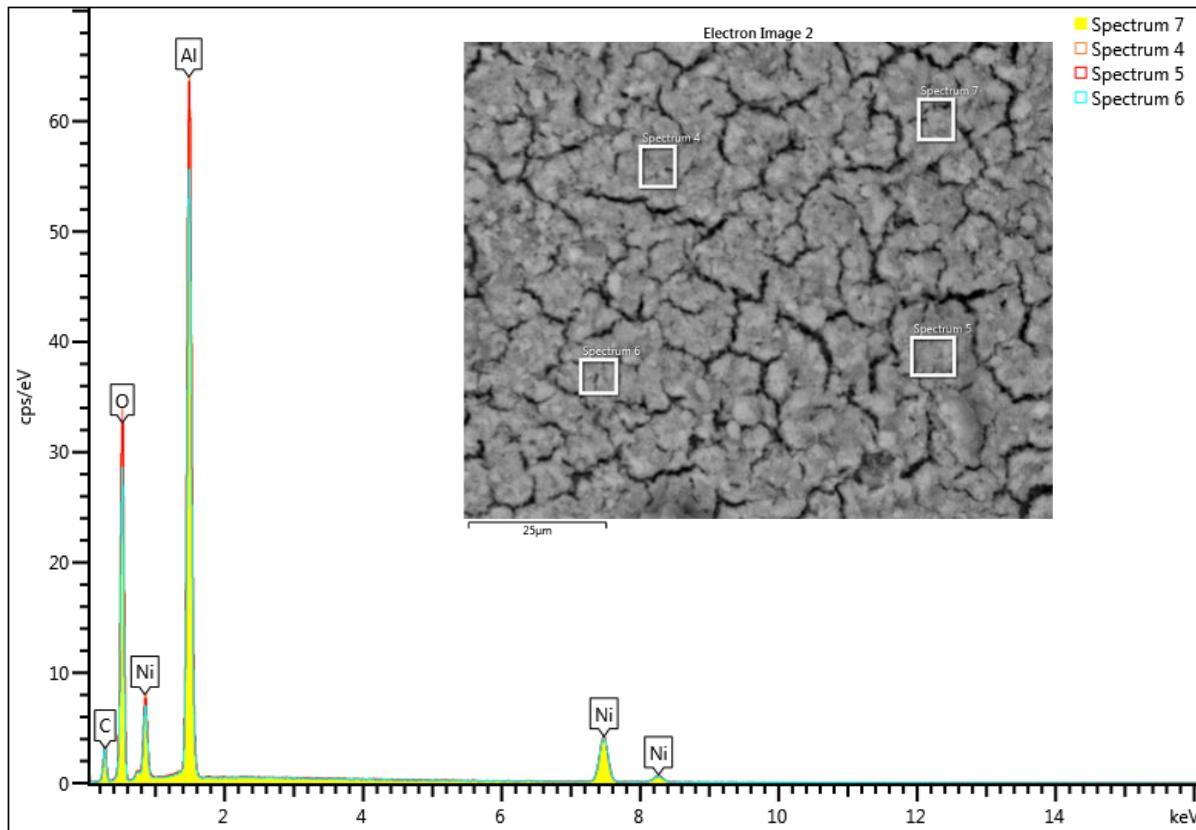


Figure 6-2 Analyse EDM de la surface du catalyseur Ni/Al₂O₃ et spectre EDX

Les spectres obtenus sur différentes zones du catalyseur révèlent une présence identique des différents éléments sur la surface du catalyseur.

Le catalyseur ainsi obtenu est broyé à une en poudre de 300µm. La taille de cette poudre est définie pour que le catalyseur ait une vitesse minimale de fluidisation identique au récepteur micro-ondes pour éviter une ségrégation des deux particules dans le lit fluidisé.

Enfin, on réalise une dernière caractérisation de notre échantillon afin de déterminer la surface spécifique de ce dernier. Cette mesure est nécessaire pour la caractérisation d'un catalyseur, pour la réaliser nous appliquons la méthode développée par Brunauer, Emmett et Teller, (Méthode BET) qui repose sur l'adsorption d'un gaz dans notre échantillon le gaz généralement utilisé est l'azote. Ce test va nous permettre de déterminer non seulement la surface spécifique de notre échantillon, mais aussi le diamètre moyen des pores du catalyseur ainsi que le volume des pores. L'appareil

utilisé pour ces mesures est un ASAP 2460 produit par Micromeritics. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 6-3.

Tableau 6-3 Résultats d'analyses BET du Catalyseur Ni/Al₂O₃

| | 10%Nickel |
|---|------------------|
| Surface spécifique (m²/g) | 153 |
| Diamètre de pore moyen A° | 174 |
| Volume des pores (ml/g) | 0,636 |
| Appareil de mesure | ASAP 2460 |

Il existe de nombreux autres tests réalisables pour une caractérisation complète du catalyseur. Cependant, ils seront réalisés après des tests de performance du catalyseur afin d'améliorer le catalyseur et de comprendre l'influence de chaque paramètre.

Cependant, il est déjà à prévoir que ce catalyseur ne sera pas des plus performants pour chauffer en présence de micro-ondes et qu'il sera sans doute victime d'une désactivation rapide c'est pourquoi un deuxième catalyseur est synthétisé.

6.3 Un catalyseur Micro-ondes

Afin de pouvoir apporter une plus-value à l'aspect catalytique du procédé, il est nécessaire d'essayer un catalyseur plus innovant que celui au Nickel. C'est pourquoi il est décidé de se baser sur l'étude suivante : (Nguyen et al., 2018), afin de synthétiser un catalyseur non seulement plus approprié à une utilisation de chauffage micro-ondes, mais qui aurait aussi une résistance accrue au cokage. En effet, l'idée des auteurs a été de combiner les bonnes performances catalytiques du cobalt avec la bonne résistance au cokage du molybdène. Les auteurs ont par ailleurs observé que le cobalt comme le molybdène seul n'avait pas ou peu d'effet catalytique en présence de micro-ondes. Mais l'alliage des deux offrait de bonnes performances catalytiques. C'est pourquoi le choix du deuxième catalyseur s'est fixé sur un catalyseur bimétallique Cobalt et Molybdène.

6.3.1 Procédé

Il n'y a aucune autre étude concernant l'utilisation de ce catalyseur pour le reformage du méthane, ce catalyseur étant en général utilisé pour des procédés d'hydrodésulfurisation. Il est décidé de synthétiser ce catalyseur par IWI également. Cependant, il est impossible de dissoudre les deux sels métalliques dans une seule solution. L'imprégnation est donc faite en deux étapes successives. En se basant sur un protocole existant, on imprègne dans un premier temps le molybdène en utilisant comme précurseur l'Heptamolybdate d'ammonium. Enfin dans un deuxième temps on effectue l'imprégnation du Cobalt en utilisant le nitrate de cobalt comme précurseur de cobalt.

Les quantités sont choisies par apport à l'article référence, faisant état d'un rapport molaire Co/Mo optimal en la valeur de 2 avec une fraction molaire de Mo égale à 0,1. Ainsi, pour 100g de support alumine, il est nécessaire d'utiliser 57 g de nitrate de cobalt et 17 g de molybdate d'ammonium :

$$m_{nitrate} = \frac{M_{nitrate} m_{Al_2O_3} * Y_{Co}}{M_{Al_2O_3}} = \frac{291 * 100 * 0,2}{102} = 57 \text{ g}$$

avec Y_{Co} est la fraction molaire de Co

$$m_{molybdate} = \frac{M_{molybdate} * Y_{Mo}}{7} * \frac{m_{Al_2O_3}}{M_{Al_2O_3}} = \frac{1236 * 0,1}{7} * \frac{100}{102} = 17 \text{ g}$$

avec Y_{Mo} est la fraction molaire de Mo

Enfin concernant les temps et températures de séchage et de calcination, ils seront choisis grâce aux paramètres dans l'article de référence. Cependant nous voulons étudier l'influence qu'a la calcination sur le catalyseur final. C'est pourquoi 4 échantillons seront produits et calcinés à différentes températures. Les catalyseurs sont calcinés à deux températures une première étape à 250°C puis une deuxième calcination à une température entre 500°C et 800°C (Tableau 6-4). Le catalyseur produit en large quantité est l'échantillon E2 calciné à 600°C.

Tableau 6-4 Températures de calcination étudiées pour le catalyseur CoMo/Al₂O₃

| Échantillon | E1 | E2 | E3 | E4 |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|
| Température de calcination | 500°C | 600°C | 700°C | 800°C |

6.3.2 Analyse

Tout comme le catalyseur au Nickel, le catalyseur CoMo doit être caractérisé, pour en connaître les propriétés essentielles. Il est donc soumis aux trois mêmes tests avec quelques différences de méthode tout de même, en attendant de pouvoir tester ses performances catalytiques directement.

L'analyse XRF est réalisée pour vérifier la bonne composition du résultat obtenu (Tableau 6-5). On remarque que la synthèse ne donne pas des résultats aussi satisfaisants qu'espérés. On pourrait expliquer cela par la synthèse en deux étapes qui provoque des pertes sur les parois des contenants et peut être une mauvaise solvabilité des sels.

Tableau 6-5 Résultats XRF catalyseur CoMo/Al₂O₃

| | Quantité de Cobalt | Quantité de Molybdène |
|------------------------------------|--------------------|-----------------------|
| Pourcentage massique désiré | 11,6 % | 9,4 % |
| Pourcentage massique obtenu | 8,47 % | 6,30 % |

On réalise par la suite une analyse MEB-EDX pour voir la répartition des métaux sur le support, vérifier son homogénéité. Tout comme pour le catalyseur au nickel nous réalisons une cartographie élémentaire en surface (Figure 6-3 et Figure 6-4). Avec cette dernière nous réalisons aussi une cartographie en coupe du catalyseur pour observer la diffusion des métaux dans le volume du catalyseur.

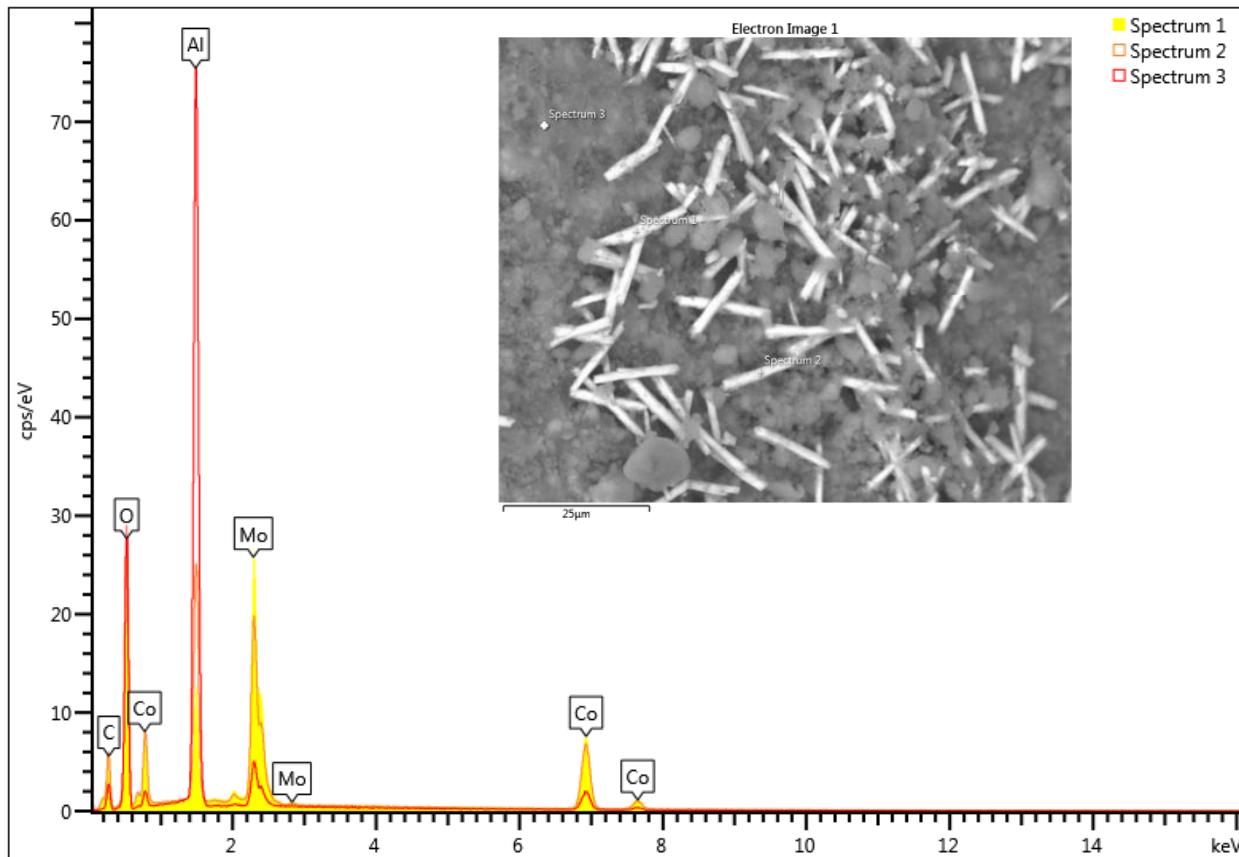


Figure 6-3 Analyse MEB de la surface du catalyseur CoMo/Al₂O₃ et spectre EDX

Les images prises mettent en évidence la présence de particules sous forme de bâtonnet en surface de l'extrudé. Les microanalyses EDX montrent que ces particules sont constituées de Mo et Co en concentration importante. La dispersion du CoMo n'est donc pas homogène en surface de l'extrudé, d'autant plus que l'on observe des zones où ces bâtonnets sont en très fortes concentrations (Figure 6-3) et d'autres où ces bâtonnets sont plus rares (Figure 6-4).

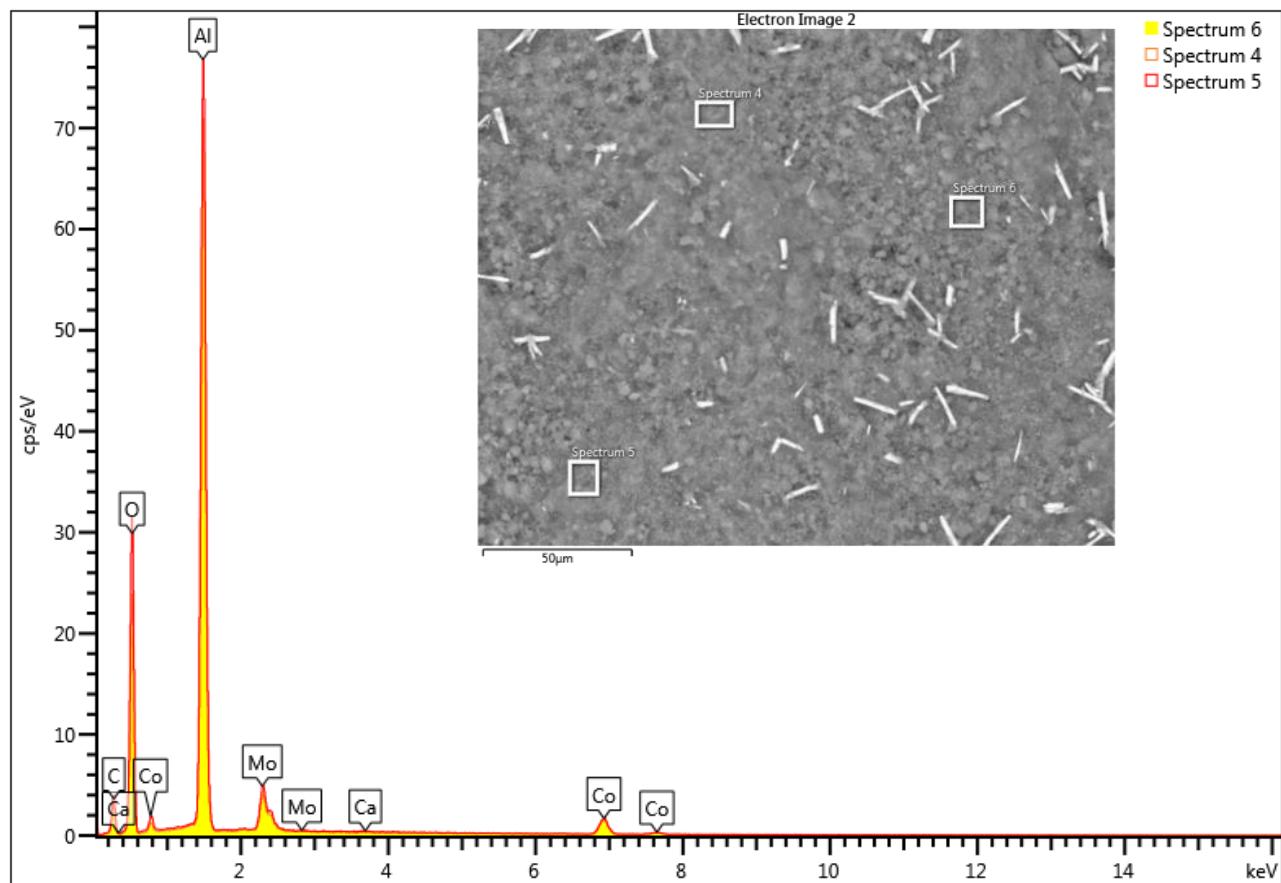


Figure 6-4 Analyse MEB de la surface du catalyseur CoMo/Al₂O₃ et spectre EDX

Sur une coupe de l'extrudé, les microanalyses EDX semblent montrer que le Mo et Co sont dispersé de manière assez homogène à l'intérieur du grain (Figure 6-5 et Figure 6-6).

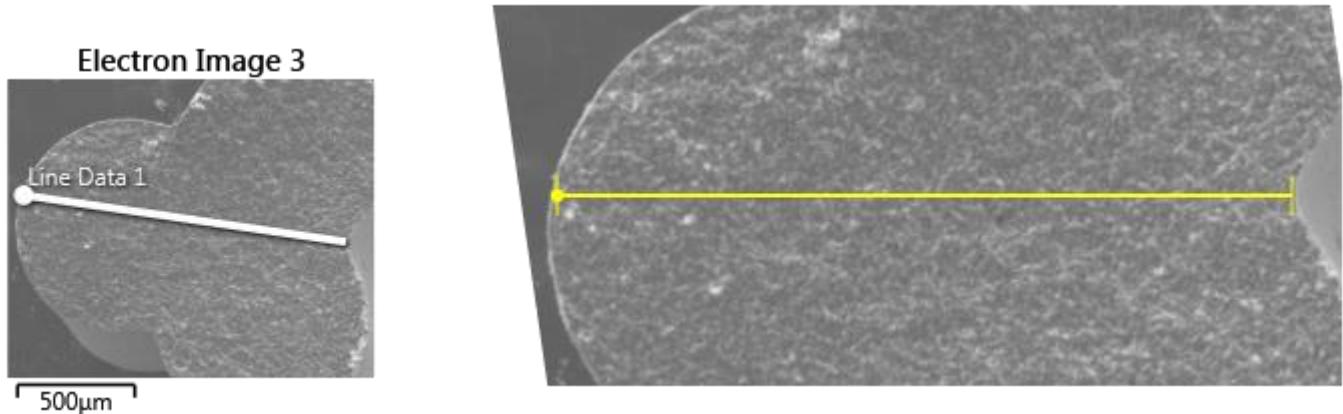


Figure 6-5 Vue en coupe du catalyseur CoMo/Al₂O₃ et ligne d'analyse EDX

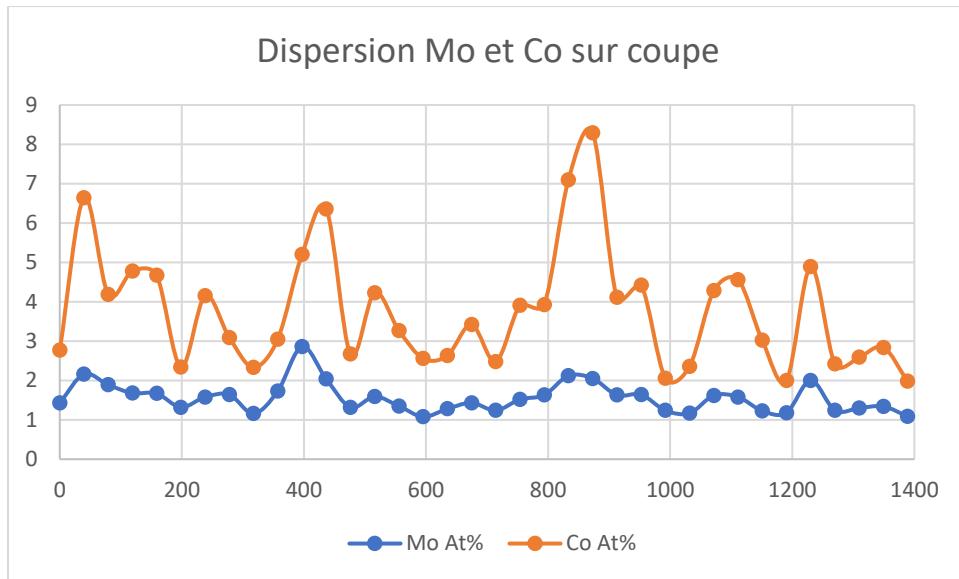


Figure 6-6 Quantité de métaux à l'intérieur du catalyseur CoMo/Al₂O₃ le long de la ligne d'analyse

Enfin, on réalise une dernière caractérisation de notre échantillon afin de non seulement déterminer la surface spécifique de ce dernier, mais aussi d'observer l'influence qu'à la température de calcination sur la surface spécifique. Cette mesure est nécessaire pour la caractérisation d'un catalyseur, elle se fait par la Méthode BET. Ce test va nous permettre de déterminer non seulement la surface spécifique de notre échantillon, mais aussi le diamètre moyen des pores du catalyseur ainsi que le volume des pores. L'appareil utilisé pour ces mesures est un ASAP 2460 produit par Micromeritics. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 6-6.

On peut alors observer une baisse significative de la surface spécifique avec l'augmentation de la température de calcination. Or on devrait privilégier une grande surface spécifique pour augmenter l'activité d'un catalyseur. Le choix de prendre une température de calcination basse 600°C, s'avère donc judicieux. Cependant, il sera nécessaire d'observer la résistance du catalyseur à haute température il sera peut-être nécessaire de conduire le procédé à une température plus basse que 800°C pour préserver le catalyseur.

Tableau 6-6 Résultats d'analyses BET du Catalyseur CoMo/Al₂O₃ pour différentes températures de calcination

| Catalyseur | CoMo (T _{cal} =500 C) | CoMo (T _{cal} =600 C) | CoMo (T _{cal} =700 C) | CoMo (T _{cal} =800 C) |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| Surface spécifique (m²/g) | 222 | 214 | 144 | 38 |
| Diamètre de pore moyen Å° | 124 | 128 | 180 | 367 |
| Volume des pore (ml/g) | 0,660 | 0,659 | 0,629 | 0,367 |
| Appareil de mesure | ASAP 2460 | ASAP 2460 | ASAP 2460 | ASAP 2460 |

De même que pour le catalyseur au nickel, il serait possible de réaliser d'autres tests de caractérisation pour pouvoir optimiser les performances. Cependant, il serait judicieux pour cela d'attendre des résultats catalytiques afin de pouvoir apprécier quels aspects pourraient être améliorés.

CHAPITRE 7 CONCLUSION

Ce travail avait pour but de mettre en place un procédé complet de reformage du méthane par le dioxyde de carbone. La subtilité est l'emploi des micro-ondes, comme technologie de chauffage, qui devrait permettre d'améliorer la rentabilité d'un procédé aujourd'hui trop couteux en énergie, en catalyseurs et en opération de traitement.

La mise en place du procédé comprend la conception d'un réacteur unique, d'une puissance de 5kW. Ce réacteur doit en effet être un réacteur en lit fluidisé ce qui impose certaines contraintes. De plus il doit pouvoir être chauffé par des micro-ondes afin de pouvoir étudier cette technologie à une échelle plus grande que celle du laboratoire. Cette technologie de chauffage impose des restrictions non seulement sur les matériaux utilisés, mais aussi sur les formes du réacteur ou encore sur les dimensions de ce dernier. Le dimensionnement a été réalisé en prenant en compte de tous ces facteurs. Et ainsi sortir un plan de design, pour le réacteur qui doit être révisé une dernière fois avec les ingénieurs de Pyrowave, avant d'en lancer la production. Nous aurions aimé pouvoir mettre en marche ce réacteur dans le cadre de cette maîtrise. Cependant, les deux ans d'une maîtrise ne suffisent pas pour la production d'un tel réacteur. Nous devrons présenter la mise en marche de ce réacteur dans un travail ultérieur.

Avec la collaboration de Total, nous avons pu synthétiser deux catalyseurs très différents pour le reformage du méthane. Ces catalyseurs ont dû être synthétisés en grande quantité ce qui n'est pas habituel pour un laboratoire de catalyseur, et a donc demandé une grande quantité de travail. Le réacteur n'étant pas prêt il est impossible de tirer des conclusions quant à la performance de ces catalyseurs dans un procédé assisté par micro-ondes. Cependant, leur synthèse, et les choix faits pour les différents paramètres de synthèse laissent présager de bons résultats pour ce choix de procédé.

Enfin et surtout, ce travail a permis d'améliorer un procédé de synthèse de récepteur micro-ondes, ce qui est un travail absolument nécessaire pour pouvoir démocratiser l'emploi des micro-ondes dans des procédés classiques. L'emploi de récepteurs micro-ondes permet en effet d'utiliser les micro-ondes sans nécessairement devoir changer de catalyseur. La recherche de nouveaux récepteurs est donc nécessaire.

Les objectifs initiaux de cette maîtrise étaient peut-être trop ambitieux, c'est pourquoi il manque certains résultats à la fin. Cependant elle a permis de rassembler tous les éléments nécessaires à la

mise à l'échelle d'un procédé, ainsi tout est prêt pour poursuivre les recherches dans ce sens. Ce travail peut être vu comme le premier jalon de la mise au point d'un procédé industriel. Il laisse présager de bons résultats futurs.

Les prochaines étapes de ce projet seront donc la réception et la mise en route du réacteur, afin de produire les premiers résultats. S'en suivront des étapes d'optimisation du procédé et du catalyseur. Le principal obstacle qui existe aujourd'hui pour industrialiser ce procédé est le catalyseur. C'est pourquoi les principaux efforts de recherche devront se tourner vers l'optimisation des catalyseurs afin de satisfaire le lourd cahier des charges établi en 6.1.

BIBLIOGRAPHIE

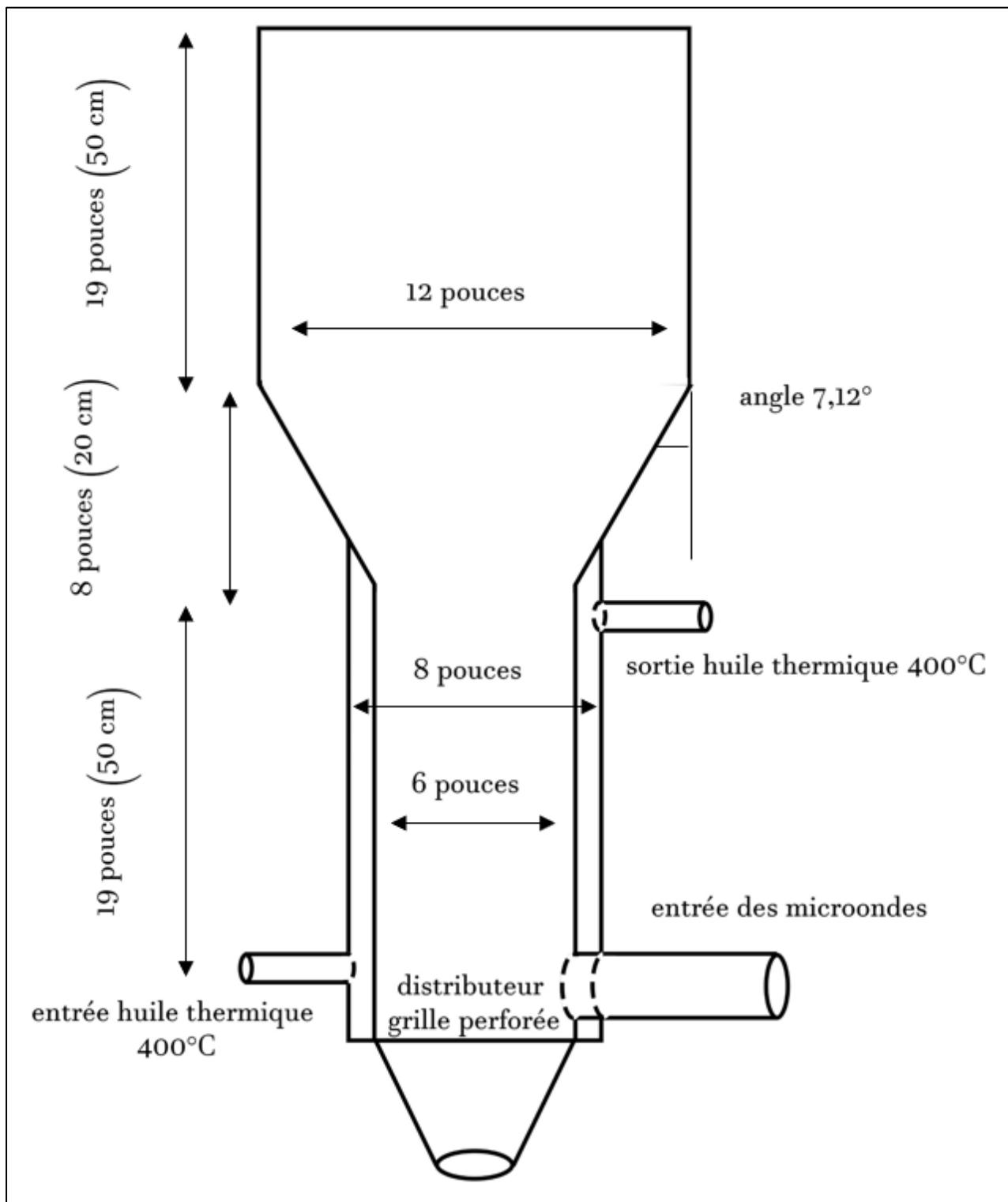
- Aramouni, N. A. K., Touma, J. G., Abu Tarboush, B., Zeaiter, J., & Ahmad, M. N. (2018). Catalyst design for dry reforming of methane: Analysis review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 82, 2570-2585. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000418574800042. doi:10.1016/j.rser.2017.09.076
- Blake, T. R., Webb, H., & Sunderland, P. B. (1990). The nondimensionalization of equations describing fluidization with application to the correlation of jet penetration height. *Chemical Engineering Science*, 45(2), 365-371. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000925099087022K>. doi:[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(90\)87022-K](https://doi.org/10.1016/0009-2509(90)87022-K)
- Chen, X., Honda, K., & Zhang, Z.-G. (2005). A comprehensive comparison of CH₄-CO₂ reforming activities of NiO/Al₂O₃ catalysts under fixed- and fluidized-bed operations. *Applied Catalysis A: General*, 288(1), 86-97. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X05003261>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.04.037>
- Farag, S., & Chaouki, J. (2015). Microwave Heating Assisted Biorefinery of Biomass. In T. Katia (Ed.), *Innovative Solutions in Fluid-Particle Systems and Renewable Energy Management* (pp. 131-166). Hershey, PA, USA: IGI Global.
- Farag, S., Sobhy, A., Akyel, C., Doucet, J., & Chaouki, J. (2012). Temperature profile prediction within selected materials heated by microwaves at 2.45GHz. *Applied Thermal Engineering*, 36, 360-369. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359431111006016>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.aplthermaleng.2011.10.049>
- Fidalgo, B., Dominguez, A., Pis, J. J., & Menendez, J. A. (2008). Microwave-assisted dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 33(16), 4337-4344. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000259958700016. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.05.056
- Fidalgo, B., & Menendez, J. A. (2012). Syngas Production by CO₂ reforming of CH₄ under microwave heating - Challenges and Opportunities. In A. Indarto & J. Palgunadi (Eds.), *Syngas : Production, Applications and Environmental Impact* (pp. 121): nova publishers.
- Fidalgo, B. M., J. A. (2012). Syngas Production by CO₂ reforming of CH₄ under microwave heating - Challenges and Opportunities. In A. Indarto & J. Palgunadi (Eds.), *Syngas : Production, Applications and Environmental Impact* (pp. 121): nova publishers.
- Fisher, F., & Tropsch, H. (1928). *Conversion of methane into hydrogen and carbon monoxide* (Vol. 9).
- Gadalla, A. M., & Bower, B. (1988). The role of catalyst support on the activity of nickel for reforming methane with CO₂. *Chemical Engineering Science*, 43(11), 3049-3062. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0009250988800587>. doi:[https://doi.org/10.1016/0009-2509\(88\)80058-7](https://doi.org/10.1016/0009-2509(88)80058-7)
- Ginsburg, J. M., Piña, J., El Solh, T., & de Lasa, H. I. (2005). Coke Formation over a Nickel Catalyst under Methane Dry Reforming Conditions: Thermodynamic and Kinetic Models.

- Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(14), 4846-4854. Retrieved from <https://doi.org/10.1021/ie0496333>. doi:10.1021/ie0496333
- Goksu, E. I., Sumnu, G., & Esin, A. (2005). Effect of microwave on fluidized bed drying of macaroni beads. *Journal of Food Engineering*, 66(4), 463-468. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0260877404001827>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2004.04.017>
- Hamzehlouia, S., Jaffer, S. A., & Chaouki, J. (2018). Microwave Heating-Assisted Catalytic Dry Reforming of Methane to Syngas. *Scientific reports*, 8(1), 8940. Retrieved from <http://europepmc.org/abstract/MED/29895961>
- <http://europepmc.org/articles/PMC5997706?pdf=render>
<http://europepmc.org/articles/PMC5997706>
<https://doi.org/10.1038/s41598-018-27381-6> doi:10.1038/s41598-018-27381-6. (Accession No. 29895961)
- Hamzehlouia, S., Latifi, M., & Chaouki, J. (2017). Article 1: Development of a novel Silica-based microwave receptor for high temperature processes. [<https://publications.polymtl.ca/2750/>]. (*PhD thesis, École Polytechnique de Montréal*), 1001, 65.
- Hamzehlouia, S., Shabanian, J., Latifi, M., & Chaouki, J. (2017). ARTICLE 2: EFFECT OF MICROWAVE HEATING ON THE PERFORMANCE OF CATALYTIC OXIDATION OF N-BUTANE IN A GAS-SOLID FLUIDIZED BED REACTOR. [<https://publications.polymtl.ca/2750/>]. (*PhD thesis, École Polytechnique de Montréal*), 108.
- Hong, J., Park, M. K., Lee, E. J., Lee, D., Hwang, D. S., & Ryu, S. (2013). Origin of new broad Raman D and G peaks in annealed graphene. *Scientific reports*, 3, 2700. Retrieved from <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/24048447>. doi:10.1038/srep02700
- Hou, Z., Chen, P., Fang, H., Zheng, X., & Yashima, T. (2006). Production of synthesis gas via methane reforming with CO₂ on noble metals and small amount of noble-(Rh-) promoted Ni catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(5), 555-561. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.06.010
- Jancovici, J.-M. (2000). Le gaz est-il une énergie miracle ? Retrieved from <https://jancovici.com/transition-energetique/gaz/le-gaz-est-il-une-energie-miracle/>
- Jones, D. A., Lelyveld, T. P., Mavrofidis, S. D., Kingman, S. W., & Miles, N. J. (2002). Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resources, Conservation and Recycling*, 34(2), 75-90. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092134490100088X>. doi:[https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(01\)00088-X](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(01)00088-X)
- Joo, O. S., & Jung, K. D. (2002). *CH₄ Dry Reforming on Alumina-Supported Nickel Catalyst* (Vol. 23).
- Karches, M., Takashima, H., & Kanno, Y. (2004). Development of a Circulating Fluidized-Bed Reactor for Microwave-Activated Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry*

- Research*, 43(26), 8200-8206. Retrieved from <https://doi.org/10.1021/ie049569p>. doi:10.1021/ie049569p
- Kiennemann, A., & Courty, P. (2002). Conversion chimique du gaz naturel : L'état de l'art. *l'actualité chimique*, 257, 31-37.
- Kunii, D., & Levenspiel, O. (1991). CHAPTER 3 - Fluidization and Mapping of Regimes. In D. Kunii & O. Levenspiel (Eds.), *Fluidization Engineering (Second Edition)* (pp. 61-94). Boston: Butterworth-Heinemann.
- Leiker, M., & Adamska, M. A. (2004). Energy efficiency and drying rates during vacuum microwave drying of wood. *Holz als Roh- und Werkstoff*, 62(3), 203-208. doi:10.1007/s00107-004-0479-9
- Lemonidou, A. A., Goula, M. A., & Vasalos, I. A. (1998). Carbon dioxide reforming of methane over 5wt.% nickel calcium aluminate catalysts – effect of preparation method. *Catalysis Today*, 46(2), 175-183. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586198003393>. doi:[https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00339-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00339-3)
- Leva, M. (1959). *Fluidization*. New York; Toronto; London: McGraw-Hill.
- Leva, M., Weintraub, M., Grummer, M., & Pollchik, M. (1949). *Fluidization of an Anthracite Coal* (Vol. 41).
- Lu, C.-Z., Fey, G. T.-K., & Kao, H.-M. (2009). Study of LiFePO₄ cathode materials coated with high surface area carbon. *Journal of Power Sources*, 189(1), 155-162. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.10.015
- Ma, J., Sun, N. N., Zhang, X. L., Zhao, N., Mao, F. K., Wei, W., & Sun, Y. H. (2009). A short review of catalysis for CO₂ conversion. *Catalysis Today*, 148(3-4), 221-231. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000272972400006. doi:10.1016/j.cattod.2009.08.015
- Menendez, J. A., Arenillas, A., Fidalgo, B., Fernandez, Y., Zubizarreta, L., Calvo, E. G., & Bermudez, J. M. (2010). Microwave heating processes involving carbon materials. *Fuel Processing Technology*, 91(1), 1-8. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000273189700001. doi:10.1016/j.fuproc.2009.08.021
- Meredith, R. J. (2019). *Industrial Microwave Heating / A.C. Metaxas, R.J. Meredith*.
- Mokhtar, N. M., Omar, R., & Idris, A. (2012). Microwave Pyrolysis for Conversion of Materials to Energy: A Brief Review. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 34(22), 2104-2122. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/15567036.2010.493923>. doi:10.1080/15567036.2010.493923
- Muraza, O., & Galadima, A. (2015). A review on coke management during dry reforming of methane. *International Journal of Energy Research*, 39(9), 1196-1216. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000356617200003. doi:10.1002/er.3295
- Naeem, M. A., Al-Fatesh, A. S., Khan, W. U., Abasaeed, A. E., & Fakieha, A. H. (2013). Syngas Production from Dry Reforming of Methane over Nano Ni Polyol Catalysts. *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, 315-320. doi:10.7763/ijcea.2013.V4.317

- Newnham, J., Mantri, K., Amin, M. H., Tardio, J., & Bhargava, S. K. (2012). Highly stable and active Ni-mesoporous alumina catalysts for dry reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37(2), 1454-1464. Retrieved from <Go to ISI>://WOS:000300470100032. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.10.036
- Nguyen, H. M., Pham, G. H., Ran, R., Vagnoni, R., Pareek, V., & Liu, S. (2018). Dry reforming of methane over Co–Mo/Al₂O₃ catalyst under low microwave power irradiation. *Catalysis Science & Technology*, 8(20), 5315-5324. Retrieved from <http://dx.doi.org/10.1039/C8CY01601A>. doi:10.1039/c8cy01601a
- Papadopoulou, C., Matralis, H., & Verykios, X. (2012). Utilization of Biogas as a Renewable Carbon Source: Dry Reforming of Methane. In L. Guczi & A. Erdőhelyi (Eds.), *Catalysis for Alternative Energy Generation* (pp. 57-127). New York, NY: Springer New York.
- Punathil, L., & Basak, T. (2016). Microwave Processing of Frozen and Packaged Food Materials: Experimental. In *Reference Module in Food Science*: Elsevier.
- Safariamin, M., Tidahy, L. H., Abi-Aad, E., Siffert, S., & Aboukaïs, A. (2009). Dry reforming of methane in the presence of ruthenium-based catalysts. *Comptes Rendus Chimie*, 12(6), 748-753. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1631074809000290>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.crci.2008.10.021>
- San José-Alonso, D., Illán-Gómez, M. J., & Román-Martínez, M. C. (2013). Low metal content Co and Ni alumina supported catalysts for the CO₂ reforming of methane. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38(5), 2230-2239. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319912025694>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.11.080>
- Schanche, J.-S. (2003). Microwave synthesis solutions from personal chemistry. *Molecular Diversity*, 7(2), 291-298. Retrieved from <https://doi.org/10.1023/B:MODI.0000006866.38392.f7>. doi:10.1023/B:MODI.0000006866.38392.f7
- Serrano-Lotina, A., & Daza, L. (2014). Influence of the operating parameters over dry reforming of methane to syngas. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39(8), 4089-4094. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319913013670>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.05.135>
- Sizgek, E., & Sizgek, G. D. (2002). Drying Characteristic of Porous Ceramic Microspheres in a Microwave Heated Fluidised Bed. *Chemical Engineering & Technology*, 25(3), 287-292. Retrieved from [https://doi.org/10.1002/1521-4125\(200203\)25:3<287::AID-CEAT287>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/1521-4125(200203)25:3<287::AID-CEAT287>3.0.CO;2-L). doi:10.1002/1521-4125(200203)25:3<287::AID-CEAT287>3.0.CO;2-L
- Tsyganok, A. I., Inaba, M., Tsunoda, T., Hamakawa, S., Suzuki, K., & Hayakawa, T. (2003). Dry reforming of methane over supported noble metals: a novel approach to preparing catalysts. *Catalysis Communications*, 4(9), 493-498. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1566736703001304>. doi:[https://doi.org/10.1016/S1566-7367\(03\)00130-4](https://doi.org/10.1016/S1566-7367(03)00130-4)

- Wang, H. Y., & Ruckenstein, E. (2000). Carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas over supported rhodium catalysts: the effect of support. *Applied Catalysis A: General*, 204(1), 143-152. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X00005470>. doi:[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00547-0](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00547-0)
- Wang, S., & Lu, G. Q. (1998). Reforming of methane with carbon dioxide over Ni/Al₂O₃ catalysts: Effect of nickel precursor. *Applied Catalysis A: General*, 169(2), 271-280. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926860X98000179>. doi:[https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00017-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00017-9)
- Wen, C. Y., & Yu, Y. H. (1966). A generalized method for predicting the minimum fluidization velocity. *AIChE Journal*, 12(3), 610-612. Retrieved from <https://doi.org/10.1002/aic.690120343>. doi:10.1002/aic.690120343
- Wong, W., & Gupta, M. (2007). *Microwave and Metals*.
- Xu, J., Zhou, W., Li, Z., Wang, J., & Ma, J. (2010). Biogas reforming for hydrogen production over a Ni–Co bimetallic catalyst: Effect of operating conditions. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35(23), 13013-13020. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319910007718>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.04.075>
- Yang, M., Guo, Y., Wang, Q., & Xie, J. (2014). Synthesis and properties of optimized LiFePO₄/C by a CVD-assisted two-step coating method. *Journal of Nanoparticle Research*, 16(9). doi:10.1007/s11051-014-2598-5
- Yang, W.-C. (2003). *Handbook of Fluidization and Fluid–Particle System* (Vol. 1).
- Yasyerli, S., Filizgok, S., Arbag, H., Yasyerli, N., & Dogu, G. (2011). Ru incorporated Ni–MCM-41 mesoporous catalysts for dry reforming of methane: Effects of Mg addition, feed composition and temperature. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36(8), 4863-4874. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0360319911002102>. doi:<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.01.120>
- Zhang, M., Tang, J., Mujumdar, A. S., & Wang, S. (2006). Trends in microwave-related drying of fruits and vegetables. *Trends in Food Science & Technology*, 17(10), 524-534. doi:10.1016/j.tifs.2006.04.011
- Zhang, R.-j., Xia, G.-f., Li, M.-f., Wu, Y., Nie, H., & Li, D.-d. (2015). Effect of support on the performance of Ni-based catalyst in methane dry reforming. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 43(11), 1359-1365. Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1872581315300402>. doi:[https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(15\)30040-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(15)30040-2)

ANNEXE A – PLAN DU RÉACTEUR AVEC DIMENSION

ANNEXE B – SPECTRES RAMAN DE L'ENSEMBLE DES ÉCHANTILLONS S1 À S7

