

Étude expérimentale du vaporeformage du méthane amélioré par absorption de CO₂ sur des catalyseurs Ni-mayenite et des absorbants CaO-mayenite.

DI GIULIANO Andrea^{a,b}, GIANCATERINO Fabrizio^b, GALLUCCI Katia^b, FOSCOLO Pier Ugo^b et COURSON Claire^{a*}

^a Université de Strasbourg, Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé
25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg cedex 2, FRANCE

^b Università degli Studi dell'Aquila, Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia
18 via G. Gronchi, Nucleo Industriale di Pile, 67100 L'Aquila, ITALY

Résumé

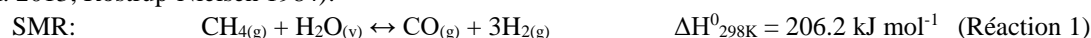
Ces travaux présentent une étude expérimentale de matériaux à base de nickel et de CaO pour le vaporeformage du méthane amélioré par absorption (SESMR), c'est-à-dire le vaporeformage du méthane (SMR) associé à la capture de CO₂ *in-situ* pour la production d'hydrogène. Un catalyseur de vaporeformage du méthane (Ni-mayenite) et un absorbant de CO₂ (CaO-mayenite) sont synthétisés dans ce but et testés en SESMR (650°C, 0,1 MPa, rapport vapeur/carbone = 3) dans un micro-réacteur à lit fixe, avec différentes configurations : deux lits fixes séparés avec le catalyseur en amont de l'absorbant et un mélange brut des deux matériaux en un seul lit fixe. Le catalyseur synthétisé est efficace pour le reformage, aussi bien que les absorbants pour la capture de CO₂ par la réaction de carbonatation. Des différences entre les configurations en lits séparés et en mélange brut sont observées, essentiellement dues à un effet direct de la réaction de Water Gas Shift, alors que la conversion du méthane améliorée par absorption n'a lieu que lorsque le catalyseur au nickel est aussi présent. L'influence de la fraction de CaO dans l'absorbant est aussi étudiée.

Dans l'optique d'une régénération de l'absorbant et de la production continue d'hydrogène, une configuration attractive pour une application pratique de ce procédé est un système à double lits fluidisés avec circulation interne du lit, dans lequel le premier réacteur joue le rôle de reformeur et le deuxième, le rôle de régénérateur (à plus haute température). Ces matériaux doivent donc faire face à une alternance entre des conditions de reformage et des conditions de régénération. A l'échelle du micro-pilote, un système automatisé de réacteurs à lit fixe est utilisé afin de réaliser un grand nombre de cycles de SESMR/régénération, avec des lits séparés du catalyseur Ni-mayenite et d'un absorbant contenant 30masse% de CaO libre. Une bonne activité de ces deux matériaux au cours de 205 cycles a été prouvée.

Mots-clés : Vaporeformage du méthane amélioré par absorption, Capture de CO₂, absorbant à base de CaO, catalyseur au Ni.

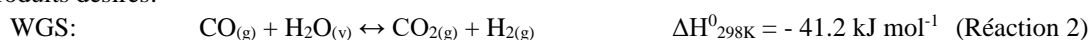
1. Introduction

L'hydrogène est un vecteur énergétique intéressant pour faire face au challenge du développement durable (Miller et al. 2016; Cesário et al. 2015). Actuellement, l'hydrogène est essentiellement produit industriellement par vaporeformage catalytique du méthane (SMR), utilisant le gaz naturel comme matière première dans un procédé très énergivore réalisé dans des conditions sévères (800-1000°C, 1,5-3,0 MPa), en présence d'un catalyseur nickel/alumine, le nickel métallique étant la phase active (Broda et al. 2013; Rostrup-Nielsen 1984):



* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : Claire.courson@unistra.fr

La réaction secondaire de Water Gas Shift (WGS, Réaction 2) accompagne toujours celle de SMR, conduisant à une production supplémentaire d'hydrogène mais aussi à la génération d'au moins 3 kg de CO₂ par kg de CH₄ consommé (Di Felice et al. 2011), un gaz à effet de serre et un diluant pour les produits désirés.



Le SMR amélioré par absorption (SESMR), c'est-à-dire le SMR associé à la capture *in-situ* du CO₂ par un solide absorbant à haute température, peut résoudre ce point : l'élimination du CO₂ du mélange gazeux améliore les concentrations à l'équilibre du WGS et ainsi le rendement en H₂ (Cesário et al. 2015). Parmi les absorbants de CO₂ à haute température, CaO est généralement choisi, du fait de sa capacité d'absorption et de sa vitesse de réaction avec CO₂ élevées (Feng et al. 2007) :



Il est clair que CaO va être saturé par CO₂ et donc que le procédé doit consister en une alternance cyclique entre des conditions adaptées à la réaction de SESMR (Réactions 1, 2 et 3) et celles adaptées à la calcination de CaCO₃ (inverse de la Réaction 3). Concernant la réaction de SESMR, la fenêtre optimale de conditions opérationnelles est représentée par une température de 650°C et une pression de 0,1MPa, avec le nickel et CaO comme phases actives (Martavaltzi et al. 2011). Après saturation, CaO peut être régénéré à partir de CaCO₃ à la même pression par une variation de la température, selon l'équilibre thermodynamique de la Réaction 3 (Stanmore & Gilot 2005). La configuration du double lit fluidisé avec circulation interne du lit solide dans laquelle un réacteur joue le rôle de reformeur et un autre celui de régénérateur, peut concilier la nature cyclique du procédé et l'exigence d'une production continue à une échelle commerciale. Cette configuration a été étudiée à l'échelle du prototype avec un lit de particules résultant d'un mélange de dolomite (absorbant naturel à base de CaO) et d'un catalyseur commercial de reformage Ni/MgAl₂O₄ (Meyer et al. 2014), couplé à une pile à combustible à oxyde solide haute température (SOFC) afin de satisfaire à la demande d'énergie nécessaire au changement de température et à l'étape endothermique de régénération (Meyer et al. 2011).

Un inconvénient majeur de ce procédé est la réduction dramatique de la capacité d'absorption de CaO au cours des cycles d'absorption/régénération du fait du frittage de CaO. Toutefois, ceci peut être limité par l'intégration de CaO dans une matrice poreuse inerte (Dou et al. 2016), telle que la mayenite (Ca₁₂Al₁₄O₃₃) (Eufinger et al. 2015).

Dans cette étude, des catalyseurs Ni-mayenite pour la réaction de SMR et des absorbants CaO-mayenite sont synthétisés à l'échelle du laboratoire, caractérisés et testés expérimentalement afin d'explorer leur capacité à réaliser la réaction de SESMR, même lors de cycles répétés de reformage/régénération.

2. Matériaux et méthodes

2.1 Méthode de synthèse

Les méthodes de synthèse des matériaux étudiés dans ce travail ont été décrites et validées précédemment (Di Giuliano et al. 2017): le mélange humide est employé pour synthétiser les absorbants CaO-mayenite, ainsi que la mayenite sans excès de CaO. La mayenite, par une procédure d'imprégnation, est transformée en catalyseur Ni-mayenite. Les matériaux synthétisés sont : les absorbants CaO-mayenite avec une teneur massique nominale en CaO libre de 15% (nommé CaO15), 30% (CaO30), 45% (CaO45) et 54% (CaO54) et un catalyseur Ni-mayenite contenant 10% massique de Ni (Ni10).

2.2 Méthodes de caractérisation

Les méthodes de caractérisation communes à tous les matériaux sont : la diffraction des rayons X (DRX) pour la détection des phases cristallines et l'estimation de leur taille moyenne par l'équation de Scherrer; les méthodes BET and BJH pour l'évaluation respective de la surface spécifique et du volume poreux. Les propriétés de réductibilité du catalyseur Ni-mayenite sont mesurées par réduction en température programmée (RTP). Les détails techniques et expérimentaux concernant les procédures utilisées pour ces différentes techniques de caractérisation ont été données précédemment (Di Giuliano et al. 2017).

2.3 Tests en micro-réacteur

Les tests de SESMR sont réalisés dans un micro-réacteur cylindrique en quartz à lit fixe vertical (diamètre interne = 7 mm, gamme de taille des particules du lit fixe = 100-125 µm), chauffé par un four cylindrique

dont la température est contrôlée par un thermocouple placé à l'intérieur du lit fixe. Des débitmètres massiques régulent les vitesses de gaz entrants (CH_4 , Ar, N_2 , H_2). La vapeur est générée à partir d'un flux d'eau distillée (vitesse contrôlée par une pompe HPLC) entrant dans une chambre de vaporisation (260°C), dans laquelle la vapeur et les autres gaz entrants sont mélangés puis envoyés vers le réacteur à travers le lit fixe. En aval du réacteur, l'eau n'ayant pas réagi est collectée dans un piège de glace, tandis que les produits gazeux sont analysés par deux chromatographes équipés de détecteurs à conductibilité thermique (TCD), détectant les concentrations volumiques de H_2 , CH_4 , CO, CO_2 et N_2 . Les débits de produits sont déterminés à partir de ces concentrations en supposant que N_2 ne réagit pas (étalon interne). Les détails concernant ce bâti ont été donnés précédemment (Di Giuliano et al. 2017).

Deux configurations sont examinées dans ces travaux. Dans la première, appelée "lits séparés", 200 mg de catalyseur Ni-mayenite sont chargés en amont de 300 mg de CaO-mayenite, avec une fine couche de laine de quartz entre les deux lits. Dans la seconde, appelée "mélange brut", les mêmes quantités de ces deux matériaux sont mélangés et placés dans le réacteur en un lit fixe unique. L'objectif est de tester l'activité de ces deux types de matériaux sous les conditions opératoires du SESMR (spécialement pour le test "lits séparés") et les potentielles influences mutuelles entre le catalyseur et l'absorbant (par comparaison des résultats des deux configurations). Pour les deux configurations, la procédure expérimentale inclut les étapes suivantes :

1. Pré-réduction : afin de convertir NiO en nickel métallique Ni^0 , sous un flux contenant $2,8 \text{ Nml.min}^{-1}$ d' H_2 , $2,0 \text{ Nml.min}^{-1}$ de N_2 et $9,2 \text{ Nml.min}^{-1}$ d'Ar, le réacteur est chauffé jusqu'à 900°C ($10^\circ\text{C.min}^{-1}$) et maintenu à cette température pendant 1 h.
2. Refroidissement : sous flux d'Ar, de 900°C à 650°C .
3. SESMR : sous un flux contenant $2,0 \text{ Nml.min}^{-1}$ de CH_4 , $2,0 \text{ Nml.min}^{-1}$ de N_2 , $10,0 \text{ Nml.min}^{-1}$ d'Ar et un rapport molaire vapeur/carbone de 3, à 650°C pendant 3 h.

2.4 Test multicyclé SESMR/régénération

Un test multicyclé SESMR/régénération a été réalisé dans un réacteur en acier inoxydable à lit fixe vertical (diamètre externe = $\frac{3}{4}$ ", gamme de taille des particules du lit fixe = 212-600 μm). Le réacteur est positionné à l'intérieur d'un four électrique cylindrique CARBOLITE MTF contrôlé par un thermocouple placé à l'intérieur du lit fixe. Les gaz entrants sont l' H_2 , le CH_4 et le N_2 . La vapeur est générée à partir d'un flux d'eau distillée injectée à l'intérieur d'une chambre de vaporisation maintenue à 220°C , dans laquelle la vapeur et les gaz permanents entrants sont mélangés puis envoyés vers le réacteur. L'eau est apportée par une seringue en acier inoxydable (contenance = 50 ml), poussée par un moteur électrique KDS LEGATO 110 qui contrôle le débit volumique du liquide. En aval du réacteur, un condenseur en verre sépare l'eau n'ayant pas réagi des produits gazeux dans un système refroidi à éthylène-glycol ($-1,5^\circ\text{C}$). Les gaz refroidis passent à travers un débitmètre massique enregistrant le débit sec total de gaz et accèdent à un système d'analyse en ligne ABB équipé d'un module ADVANCE OPTIMA URAS 14 qui mesure les concentrations volumiques de CO, CO_2 et CH_4 (NDIR, Non-Dispersive InfraRed) et un module ADVANCE OPTIMA CALDOS 17 qui mesure la concentration volumique d' H_2 (TCD, détecteur à conductibilité thermique). Un système automatisé, développé et commercialisé par DigiPower s.r.l. pour l'expérience multicyclée de SESMR/régénération, contrôle les débits massiques entrants d' H_2 , de CH_4 , de N_2 , le débit d'eau liquide à partir du moteur KDS LEGATO 110 et la température du four CARBOLITE MTF. Ceci permet de programmer des séquences complexes avec différentes conditions et de les répéter de manière systématique et reproductible. De plus, ce système permet un enregistrement avec une fréquence élevée (0.2 Hz) de la température du lit, du débit sec total de produits et des pourcentages volumiques sortants d' H_2 , de CH_4 , de CO et de CO_2 .

Les différentes étapes du test multicyclé SESMR/régénération sont les suivantes :

1. Pré-réduction : NiO est converti en Ni^0 par un flux réducteur (15 Nml.min^{-1} d' H_2 , 135 Nml.min^{-1} de N_2) passant à travers le lit fixe chauffé de la température ambiante à 900°C avec une rampe de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ et maintenu à 900°C pendant 30 min.
2. Refroidissement : Le réacteur est refroidi de 900°C à 650°C , avec une vitesse de $10^\circ\text{C.min}^{-1}$ et sous un flux légèrement réducteur ($7,5 \text{ Nml.min}^{-1}$ d' H_2 et $142,5 \text{ Nml.min}^{-1}$ de N_2).

3. Production de vapeur : A 650°C, durant 1 min, l'eau distillée (même débit qu'au point 4) est injectée avec 150 Nml.min⁻¹ de N₂, de manière à ce que la chambre de vaporisation soit prête pour que les flux de vapeur et de CH₄ arrivent sur l'échantillon au même moment.
4. Reformage : A 650°C, le flux entrant contient 27 Nml.min⁻¹ de CH₄ et 100 Nml.min⁻¹ de N₂, avec un rapport molaire vapeur/carbone de 3. Deux durées différentes ont été choisies pour l'étape de reformage. Pour le premier cycle et ceux multiples de 5, un reformage long de 1 h, permettant d'observer la percée du CO₂ (c'est à dire la diminution progressive de la vitesse d'absorption du CO₂ quand l'absorbant arrive à saturation) ; dans les autres cycles, l'étape de reformage dure seulement 10 min, de manière à l'arrêter avant la percée du CO₂ (ou le début de la saturation de l'absorbant). Après l'étape de reformage, le réacteur est purgé à 650°C pendant 1 min par 150 Nml.min⁻¹ de N₂.
5. Régénération : Le lit fixe est chauffé au cours d'une rampe de température à 10°C.min⁻¹, de 650°C à 850°C et maintenu à cette température pour une durée identique à celle de l'étape précédente de reformage, sous un flux de 150 Nml.min⁻¹ de N₂.
6. Refroidissement 2 : Le réacteur est refroidi de 850°C à 650°C, à une vitesse de 10°C.min⁻¹ et en présence d'un flux légèrement réducteur (7,5 Nml.min⁻¹ d'H₂ et 142,5 Nml.min⁻¹ de N₂).

Le test présenté dans ce travail reproduit, à une plus grande échelle, la configuration "lits séparés" employée dans le micro-réacteur, avec Ni10 et CaO30 (6,1 g de chaque matériau, gamme de taille des particules : 212-600 µm) constituant les deux lits et subissant, tout d'abord, les étapes 1 et 2, puis 204 fois, les étapes 3→4→5→6 et finalement, les étapes 3 et 4, afin de réaliser le 205^{ème} cycle de reformage en laissant l'absorbant CaO30 dans son état carbonaté.

3. Résultats et discussion

3.1 Caractérisation des matériaux

Les analyses DRX (Figures 1a et 1b) concernant les matériaux fraîchement synthétisés, montre que les phases cristalline désirées sont obtenues avec succès. Dans le cas de Ni10 (Figure 1a), le nickel est présent sous forme de NiO puisque la dernière étape de la synthèse est une calcination (Di Giuliano et al. 2017). Sachant que le nickel métallique constitue la phase active en SMR, une étape de pré-réduction sera donc nécessaire avant les tests de reformage. De plus, dans le catalyseur Ni10, des traces de CaO n'ayant pas réagi et de CaAl₂O₄ apparaissent, mettant en évidence une petite fraction de Ca non disponible pour réagir avec Al (Di Giuliano et al. 2017). Dans le cas des absorbants CaO-mayenite (Figure 1b), CaAl₂O₄ apparaît faiblement dans CaO15 et CaO30 et disparaît pour des fractions plus grandes de CaO libre (Di Giuliano et al. 2017). Dans certains absorbants CaO-mayenite, la phase Ca(OH)₂ peut être observée, provenant de la réaction de CaO avec l'humidité ambiante.

Le profil RTP de Ni10 (Figure 2) met en évidence le Ni disponible pour la réduction et donc pour la réaction de reformage : il est bien connu que plus la température de réduction est élevée, plus les espèces oxydées du nickel sont difficiles à réduire, et plus les interactions nickel/support sont fortes (Gil et al. 1994; Salhi et al. 2011). L'oxyde de nickel NiO libre (sans interaction avec le support) est connu pour se réduire à une température d'environ 450°C (Swann et al. 1997), tandis que Lemonidou et al. (Lemonidou et al. 1998) attribuent les pics de réduction à des températures supérieures à 750°C à la phase spinelle NiAl₂O₄. Ainsi, pour Ni10, les faibles pics de réduction observables autour de 500°C peuvent être associés au NiO libre ou en faible interaction avec le support. Par ailleurs, le pic de réduction intenses débutant autour de 750°C, implique du nickel très bien intégré dans le support, ou plus précisément du NiAl₂O₄ superficiel même s'il n'est pas détecté par DRX (Xu et al. 2001; Zhang et al. 1992).

Les valeurs de surfaces spécifiques BET et de volumes spécifiques BJH des absorbants CaO-mayenite sont listées dans le Tableau 1. La teneur en CaO libre n'a pas d'influence importante sur la surface spécifique des absorbants fraîchement synthétisés, leur valeur couvrant la gamme entre 12 m².g⁻¹ et 14 m².g⁻¹. Les mesures des volumes spécifiques ne donnent pas une tendance claire en fonction de la teneur en CaO libre mais elles sont toutes du même ordre de grandeur, de 5,8·10⁻² cm³.g⁻¹ à 9,6·10⁻² cm³.g⁻¹.

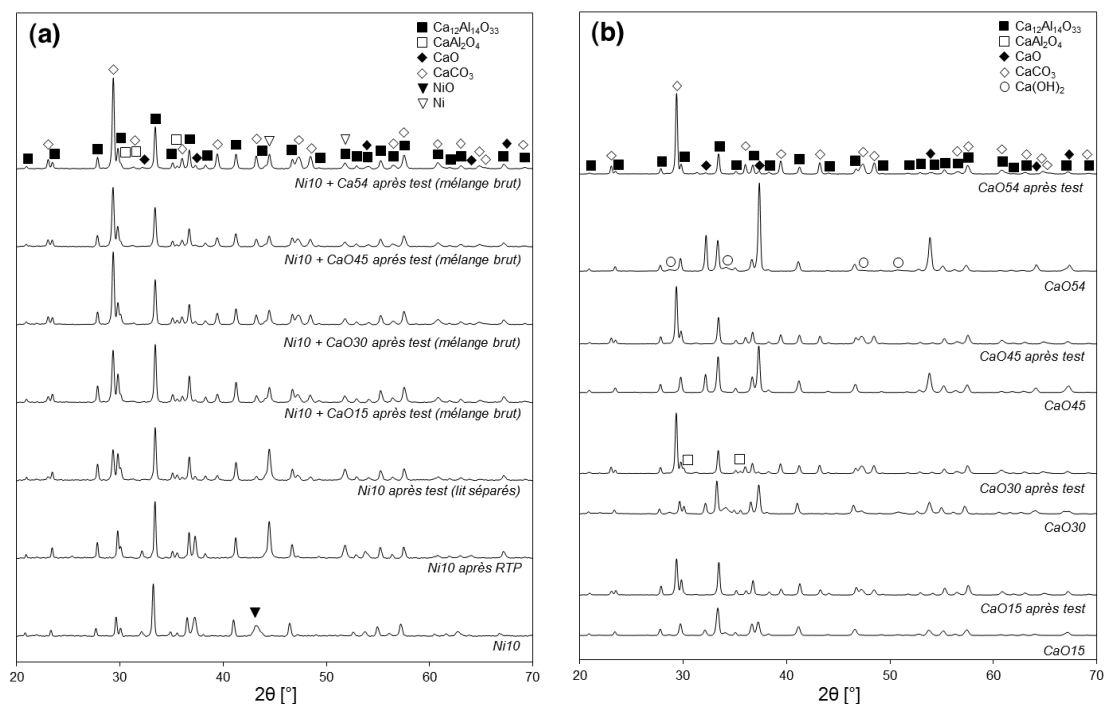


Figure 1. Diffractogrammes : (a) Ni10 dans les différentes associations et configurations et des lits fixes après test SESMR ; (b) absorbants CaO-mayenite avant et après tests SESMR en lits séparés, diffractogrammes des absorbants avant test (Di Giuliano et al. 2017). Phases détectées : $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (JCPDS 09-0413); $CaAl_2O_4$ (JCPDS 70-0134); CaO (JCPDS 37-1497); $CaCO_3$ (JCPDS 05-0586); $Ca(OH)_2$ (JCPDS 44-1481); NiO (JCPDS 47-1049); Ni (JCPDS 65-2865).

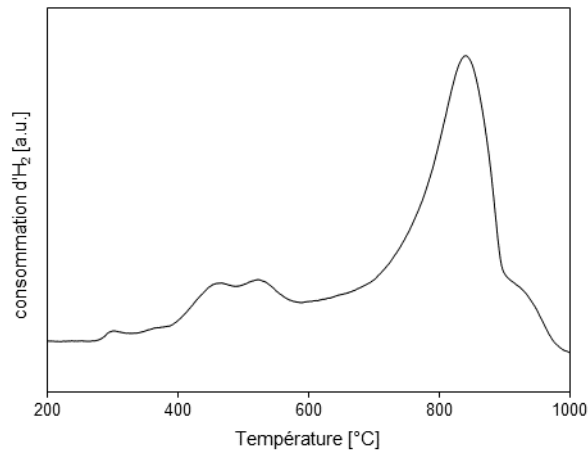


Figure 2. Profil RTP (consommation d' H_2) du catalyseur Ni10.

Tableau 1. Résultats des méthodes BET et BJH appliquées aux absorbants CaO-mayenite fraîchement synthétisés et après test SESMR en lits séparés.

	Surface spécifique (BET)			Volume spécifique (BJH, désorption N_2)		
	Frais [$m^2 \cdot g^{-1}$]	Après test [$m^2 \cdot g^{-1}$]	Diminution [%]	Frais [$cm^3 \cdot g^{-1}$]	Après test [$cm^3 \cdot g^{-1}$]	Diminution [%]
CaO15	12.32	4.96	60	0.062	0.036	40
CaO30	12.79	6.50	50	0.074	0.041	45
CaO45	12.96	5.26	60	0.096	0.030	68
CaO54	13.69	2.75	80	0.058	0.014	76

3.2 Tests en micro-réacteur

La Figure 3 présente les résultats obtenus lors des tests en micro-réacteur en utilisant le couple de matériaux Ni10/CaO54. L'influence de la carbonatation de CaO (Réaction 3) en pourcentage des produits du reformage est clairement visible pendant les 50 premières minutes.

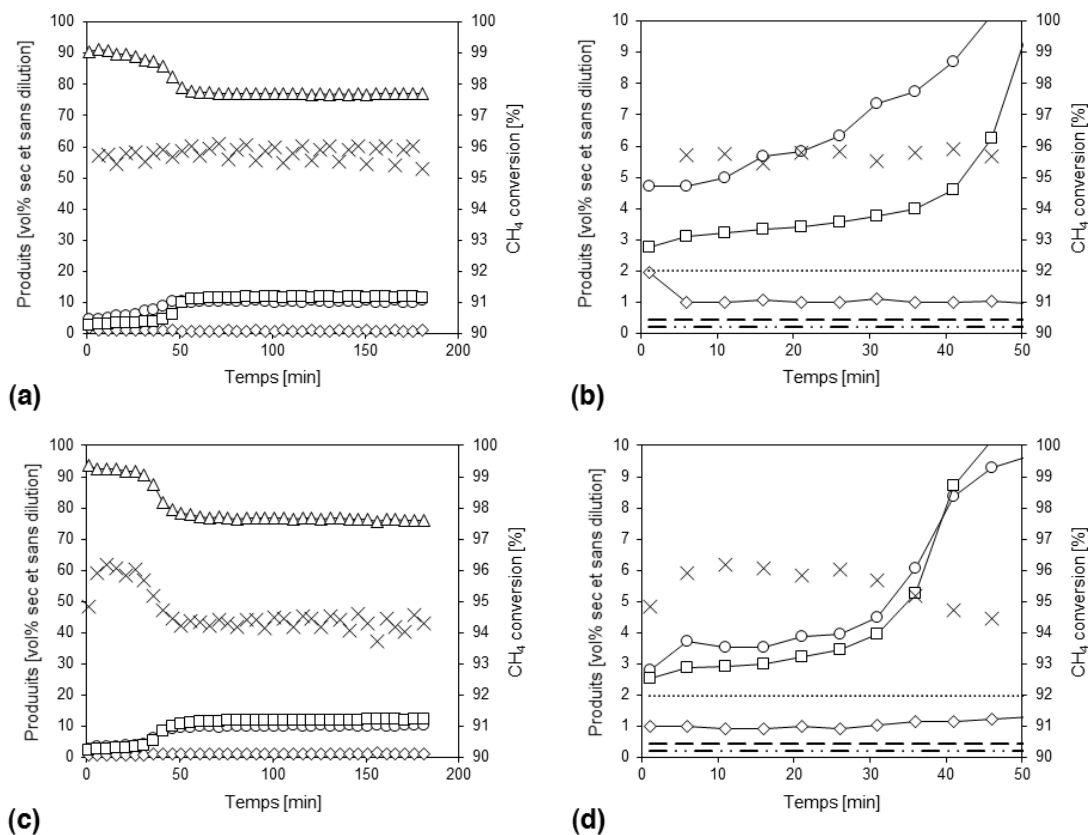


Figure 3. Résultats des tests en micro-réacteur avec Ni10 et CaO54 en configuration (a) “lits séparés” et (b) zoom, et (c) en configuration “mélange brut” et (d) zoom. Mesures expérimentales : H₂ (Δ), CO₂ (□), CO (○), CH₄ (◇), CH₄ conversion (X) ; concentrations à l'équilibre calculés par CHEMCAD 6.5 : CO₂ (pointillé), CO (grands traits), CH₄ (traits-points)

Avec les deux configurations “lits séparés” (Figure 3a) et “mélange brut” (Figure 3c), la fraction d'hydrogène est au-dessus de sa valeur à l'équilibre thermodynamique de la réaction de SMR dans les conditions expérimentales (77vol% du flux sec et sans diluant) qui est quasiment atteinte après saturation de l'absorbant et reste constant jusqu'à la fin du test, mettant en évidence une activité catalytique maximale et stable de Ni10.

Le grossissement de l'échelle de l'axe des y (Figures 3b et 3d) révèle quelques légères différences toutefois révélatrices entre les deux configurations : dans le cas du test “mélange brut”, l'absorbant pousse plus intensément l'équilibre de la Réaction 2 vers la production d'hydrogène que dans la configuration “lits séparés”, comme cela peut être observé par la différence entre les niveaux de CO sortants sur les figures respectives (Figure 3d et Figure 3b). En conséquence, dans le cas du test “mélange brut”, la concentration en H₂ pendant la phase d'absorption de CO₂ est légèrement supérieure à celle obtenue lors du test en “lits séparés” et la percée de CO₂ a lieu plus tôt et de manière plus abrupte. Une observation supplémentaire intéressante est la différence de comportement de la conversion du CH₄. Dans le test en “mélange brut” (Figure 3c et Figure 3d), la tendance est directement corrélée à la Réaction 3 avec des valeurs plus élevées pendant l'étape d'absorption (96%), une diminution au moment de la percée de CO₂ et une stabilisation après saturation de l'absorbant (94-95%). Au contraire, dans le test en “lits séparés” (Figure 3a et Figure 3b), rien de cela n'est observé et une conversion stable est obtenue (95-96%). De plus, la conversion de CH₄ après la percée de CO₂ est légèrement supérieure dans la

configuration “lits séparés”. Dans l’objectif de changement d’échelle de ce procédé en lits fluidisés doubles, la durée de la réaction améliorée par absorption liée à la durée avant saturation de l’absorbant est un point important. Ainsi, les influences mutuelles dues au mélange de l’absorbant et du catalyseur sont avantageuses.

Toutes ces caractéristiques mises en évidence (Figure 3) pour Ni10/CaO54, sont également observées lors des tests en micro-réacteur avec les couples Ni10/CaO45, Ni10/CaO30 et Ni10/CaO15. La seule différence concerne la réduction de la durée de la réaction améliorée par absorption du fait de la quantité de plus en plus faible de CaO dans le réacteur (Figure 4).

Une preuve que la Réaction 3 a bien lieu est donnée par la caractérisation des échantillons après tests par DRX (Figures 1a et 1b). De plus, la Figure 1b montre la présence de la phase catalytiquement active Ni⁰.

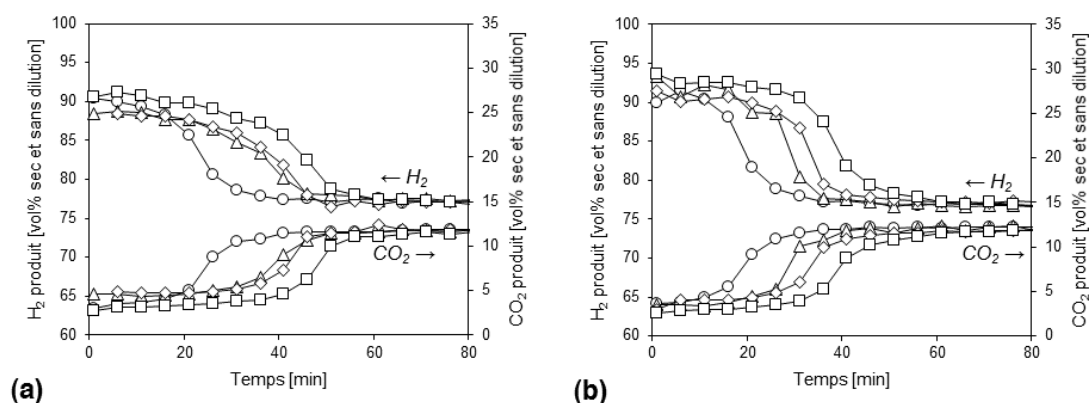


Figure 4. Comparaison des courbes de percée à partir des tests en micro-réacteur en configurations (a) “lits séparés” et (b) “mélange brut”. CaO54 (□), CaO45 (◇), CaO30 (Δ), CaO15 (○).

Les estimations de sa taille moyenne des cristallites sont reportées dans le Tableau 2, mettant en évidence que ce paramètre n’est pas affecté par la proximité de la phase absorbante durant les tests tant que la teneur en CaO est inférieure à 50%. En fait, une tendance à l’augmentation est observée après le test en configuration “mélange brut” avec l’absorbant CaO54, pour lequel la taille moyenne des cristallites de Ni⁰ atteint une valeur similaire à celle observée après RTP sous des conditions réductrices plus sévères.

Tableau 2. Estimation par l’équation de Scherrer de la taille moyenne des cristallites de nickel métallique du catalyseur Ni10 après différentes expériences.

Etat des échantillons	Taille moyenne des cristallites de Ni ⁰ [nm]
Après RTP	29,6
Après test en “lits séparés” avec CaO15	28,0
Après test en “lits séparés” avec CaO30	28,5
Après test en “lits séparés” avec CaO45	28,5
Après test en “lits séparés” avec CaO54	28,1
Après test en “mélange brut” avec CaO15	28,1
Après test en “mélange brut” avec CaO30	27,7
Après test en “mélange brut” avec CaO45	28,1
Après test en “mélange brut” avec CaO54	29,8

Le Tableau 1 reporte les valeurs de surfaces spécifiques BET et de volumes spécifiques BJH des absorbants CaO-mayenite après les tests en “lits séparés”, révélant une diminution de ces valeurs en comparaison avec les matériaux fraîchement synthétisés. Ceci peut être expliqué par le rapport des volumes molaires de CaCO₃ et CaO, qui est de 2.18 (Aloisi et al. 2017) qui implique une diminution de ces propriétés de plus en plus évidente que l’augmentation de la fraction nominale de CaO libre dans les absorbants est importante.

3.2 Test multicyclé

L'efficacité des absorbants CaO54 et CaO30 lors des cycles de carbonatation/calcination a déjà été prouvée (Di Giuliano et al. 2017) en analyse thermogravimétrique (ATG), mettant en évidence une stabilisation de la capacité d'absorption de CaO au cours des cycles après une diminution initiale, un effet attribuable à l'atténuation du frittage de CaO en présence de mayenite.

Dans ce travail, les étapes expérimentales suivantes, dans le but de valider le procédé SESMR, sont réalisées en test SESMR/régénération multicyclé décrit en section 2.4 et les résultats sont reportés ici (Figures 5 et 6). Le test a duré 15 jours sans interruption pour un nombre total de 205 étapes de SESMR alternées avec 204 régénérations de l'absorbant. Il apparaît clairement (Figure 5) que la différence entre les concentrations moyennes en H₂ et CO₂ dans les phases respectives de SESMR (avant la percée de CO₂) et de SMR (après la percée de CO₂), met en évidence le rôle de la Réaction 3 réalisée par l'absorbant CaO30, dans tous les cycles. Avec l'augmentation du nombre de cycles, seule une légère désactivation de Ni10 est observable (Figure 5) par la diminution de la conversion du CH₄ de 97% à 95%. La quantité de CO₂ capturé à chaque cycle est estimée par intégration du débit de CO₂ à la sortie du réacteur en fonction du temps pendant l'étape de régénération. Une comparaison entre la quantité de CO₂ capturé par l'absorbant dans les cycles courts, c'est-à-dire sans atteindre la percée du CO₂ et dans les cycles longs, c'est-à-dire à saturation de l'absorbant, met en évidence une légère diminution de la capacité totale d'absorption au cours des cycles. Toutefois, elle n'affecte pas l'efficacité d'absorption quand le reformage du méthane est arrêté avant la percée de CO₂ puisque la quantité de CO₂ capturé lors des cycles courts indique une valeur quasiment constante tout au long du test (Figure 6).

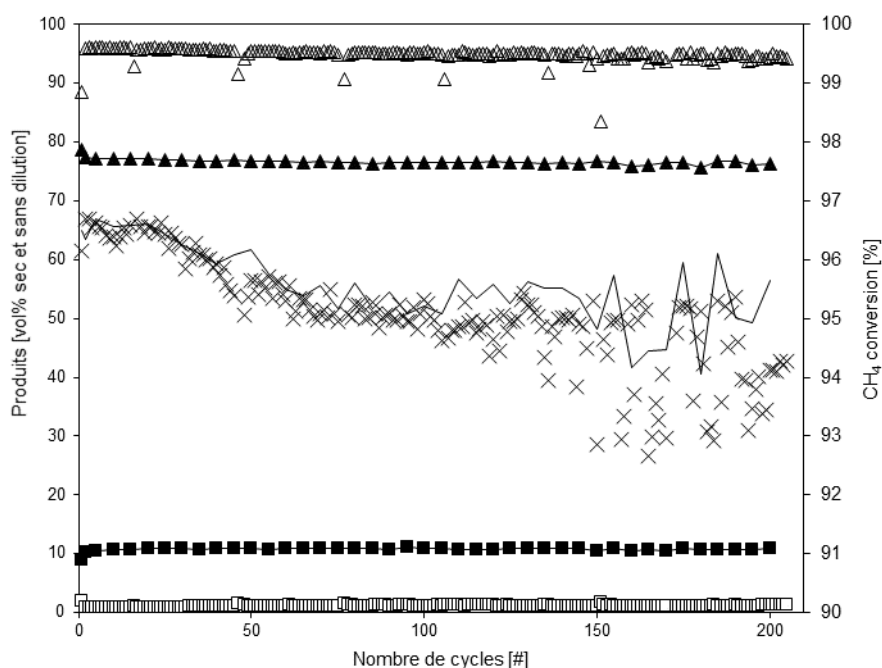


Figure 5. Test en SESMR/régénération multicyclé avec Ni10/CaO30 en configuration "lits séparés" : concentrations de H₂ et CO₂, et conversion du CH₄ avant et après la percée de CO₂, en fonction du nombre de cycles. H₂ avant la percée du CO₂ (Δ), CO₂ avant sa percée (\square), conversion du CH₄ avant la percée du CO₂ (X), H₂ après la percée du CO₂ (\blacktriangle), CO₂ après sa percée (\blacksquare), conversion du CH₄ après la percée du CO₂ (ligne).

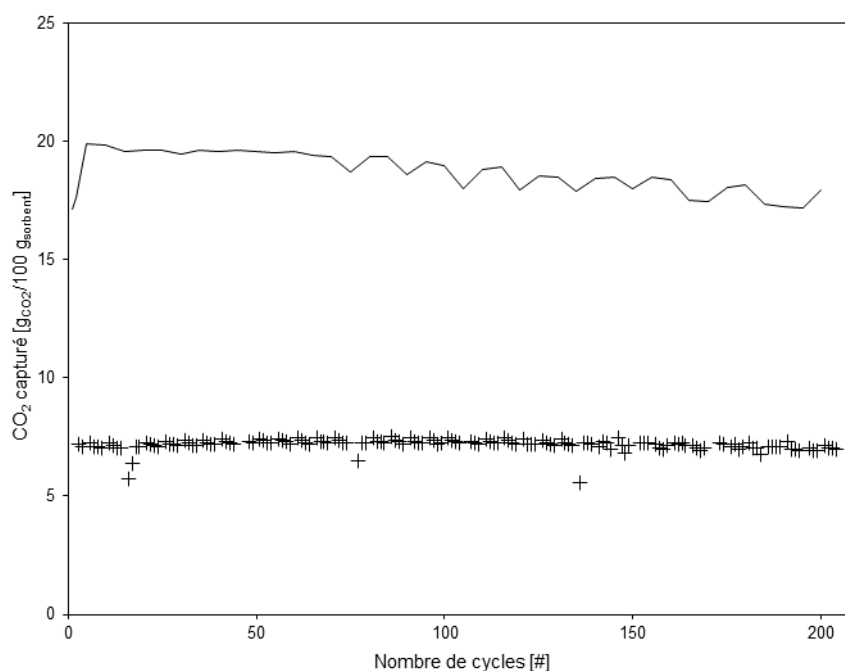


Figure 6. Test en SESMR/régénération multicyclé avec Ni10/CaO30 en configuration “lits séparés” : CO₂ capturé par l’absorbant en cycles courts, sans atteindre la percée (+), et en cycles longs, après saturation de l’absorbant (ligne), en fonction du nombre de cycles.

4. Conclusion

Le procédé SESMR est un sujet particulièrement intéressant pour la production durable d’hydrogène, car il est potentiellement capable d’assurer un rendement élevé en H₂ et une meilleure efficacité dans la conversion de l’énergie et permettrait de surmonter les problèmes environnementaux liés au procédé industriel SMR actuel grâce à la capture *in-situ* de CO₂. Les catalyseurs à base de Ni et les absorbants à base de CaO correspondent à un choix judicieux pour réaliser le procédé SESMR.

Le catalyseur Ni-mayenite contenant 10% massique de Ni et les absorbants CaO-mayenite avec différentes fractions de CaO libre ont été synthétisés dans ce but à l’échelle du laboratoire et testés en SESMR dans un micro-réacteur à lit fixe. Les tests ont été menés dans une configuration “lits séparés” mettant en évidence la faculté de chaque matériau de réaliser avec succès son rôle spécifique dans le procédé SESMR, Ni-mayenite catalysant de manière stable la réaction de SMR et CaO-mayenite capturant, par carbonatation, le CO₂ produit, jusqu’à saturation de l’absorbant. Des tests ont aussi été menés en configuration “mélange brut” des deux matériaux prouvant que le mélange intime entre les particules d’absorbant et de catalyseur a un rôle bénéfique dans le procédé SESMR. Il influence légèrement l’équilibre de reformage du méthane par le déplacement de la réaction de Water Gas Shift vers la production d’hydrogène et de dioxyde de carbone, résultant en une absorption de CO₂ plus intense associée à une plus grande fraction d’hydrogène dans le gaz produit en comparaison avec les tests en configuration “lits séparés”. Dans tous les cas, la durée de l’étape de la réaction améliorée par absorption croît avec l’augmentation de la fraction de CaO disponible dans l’absorbant.

Une configuration raisonnable du procédé à l’échelle industrielle s’inscrirait dans une alternance cyclique des conditions de reformage et de régénération de l’absorbant pour un matériau granulaire, la mise en forme pouvant affecter la stabilité de la capacité d’absorption de CaO. Un système de réacteur à lit fixe à grande échelle a été développé et automatisé afin de réaliser un grand nombre de cycles SESMR/régénération dans une configuration “lits séparés”. La stabilité du catalyseur Ni-mayenite et de l’absorbant CaO-mayenite a été testée au cours de plus de 200 cycles de SESMR/régénération, donnant des résultats très satisfaisants pour les deux matériaux.

Les étapes suivantes nécessaires concernent le développement de ces matériaux à l'échelle commerciale, ainsi que des tests en configuration "mélange brut" des matériaux en lit fixe puis en lit fluidisé dans lequel les propriétés mécaniques des particules jouent un rôle clé qui s'ajoutent aux propriétés chimiques.

Remerciements

La recherche menant à ces résultats a été financée par un programme du septième programme-cadre de l'Union Européenne, ASCENT n° [608512].

Références

- Aloisi I., A. Di Giuliano, A. Di Carlo, P.U. Foscolo, C. Courson et K. Gallucci, 2017. Sorption enhanced catalytic Steam Methane Reforming: Experimental data and simulations describing the behaviour of bi-functional particles. *Chem. Eng. J.* 314, 570.
- Broda M., V. Manovic, Q. Imtiaz, A.M. Kierzkowska, E.J. Anthony et C.R. Müller, 2013. High-Purity Hydrogen via the Sorption-Enhanced Steam Methane Reforming Reaction over a Synthetic CaO-Based Sorbent and a Ni Catalyst. *Environ. Sci. Technol.* 47(11), 6007.
- Cesário M.R., B.S. Barros, C. Courson, D.M.A. Melo et A. Kiennemann, 2015. Catalytic performances of Ni-CaO-mayenite in CO₂ sorption enhanced steam methane reforming. *Fuel Process. Technol.* 131, 247.
- Di Felice L., C. Courson, P. U. Foscolo et A. Kiennemann, 2011. Iron and nickel doped alkaline-earth catalysts for biomass gasification with simultaneous tar reformation and CO₂ capture. *Int. J. Hydrogen Energy* 36(9), 5296.
- Di Giuliano A., J. Girr, R. Massacesi, K. Gallucci et C. Courson, 2017. Sorption enhanced steam methane reforming by Ni-CaO materials supported on mayenite. *Int. J. Hydrogen Energy*. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.198.
- Dou B., C. Wang, Y. Song, H. Chen, B. Jiang, M. Yang et Y. Xu, 2016. Solid sorbents for in-situ CO₂ removal during sorption-enhanced steam reforming process : A review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* 53, 536.
- Eufinger J.-P., A. Schmidt, M. Lerch et J. Janek, 2015. Novel anion conductors – conductivity, thermodynamic stability and hydration of anion- substituted mayenite-type cage compounds C₁₂A₇:X (X = O, OH, Cl, F, CN, S, N). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17(2), 6844.
- Feng B., H. An et E. Tan, 2007. Screening of CO₂ Adsorbing Materials for Zero Emission Power Generation Systems. *Energy Fuels* 21(2), 426.
- Gil A., A. Díaz, L.M. Gandía et M. Montes, 1994. Influence of the preparation method and the nature of the support on the stability of nickel catalysts. *Appl. Catal., A* 109(2), 167.
- Lemonidou A.A., M.A. Goula, et I.A. Vasalos, 1998. Carbon Dioxide Reforming of Methane over 5 wt.% Nickel Calcium Aluminate Catalysts - Effect of Preparation Method. *Catal. Today* 46(2-3), 175.
- Martavaltzi C.S., T.D. Pefkos et A.A. Lemonidou, 2011. Operational Window of Sorption Enhanced Steam Reforming of Methane over. *Ind. Eng. Chem. Res.* 50(2), 539.
- Meyer J., J. Mastin, T.-K. Bjørnebole, T. Ryberg et N. Eldrup, 2011. Techno-economical study of the Zero Emission Gas power concept. *Energy Procedia*, 4, 1949.
- Meyer J., J. Mastin et C. Sanz, 2014. Sustainable Hydrogen Production from Biogas Using Sorption- Enhanced Reforming. *Energy Procedia*, 63(1876), 6800.
- Miller D.C., J.T. Litynski, L.A. Brickett et B.D. Morreale, 2016. Toward transformational carbon capture systems. *AIChE J.*, 62(1), 2.
- Rostrup-Nielsen J.R., 1984. Catalytic Steam Reforming. *Catal. Sci. Tech.* 5, 1.
- Salhi N., A. Boulahouache, C. Petit, A. Kiennemann et C. Rabia, 2011. Steam reforming of methane to syngas over NiAl₂O₄ spinel catalysts. *Int. J. Hydrogen Energy* 36(17), 11433.
- Stanmore B.R. et P. Gilot, 2005. Review-calcination and carbonation of limestone during thermal cycling for CO₂ sequestration. *Fuel Process. Technol.* 86(16), 1707.
- Swann H.M., R. Rouanet, P. Widyananda et C. Mirodatos, 1997. Partial oxidation of methane over nickel- and cobalt-based catalysts. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 107, 447.
- Xu Z., Y. Li, J. Zhang, L. Chang, R. Zhou et Z. Duan, 2001. Bound-state Ni species — a superior form in Ni-based catalyst for CH₄/CO₂ reforming. *Appl. Catal., A* 210, 45.
- Zhang L., J. Lin et Y. Chen, 1992. Characterization of dispersion and surface states of NiO/γ-alumina and NiO/La₂O₃-γ-alumina catalysts. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88(3), 497.
-

Experimental study on sorption enhanced steam methane reforming by Ni-mayenite catalysts and CaO-mayenite CO₂ sorbents.

DI GIULIANO Andrea^{a,b}, GIANCATERINO Fabrizio^b, GALLUCCI Katia^b, FOSCOLO Pier Ugo^b et COURSON Claire^{a*}

^a Université de Strasbourg, Institut de Chimie et Procédés pour l'Énergie, l'Environnement et la Santé
25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg cedex 2, FRANCE

^b Università degli Studi dell'Aquila, Dipartimento di Ingegneria Industriale e dell'Informazione e di Economia

18 via G. Gronchi, Nucleo Industriale di Pile, 67100 L'Aquila, ITALY

Abstract

This paper presents an experimental study on nickel-based and CaO-based materials for sorption enhanced steam methane reforming, i.e. steam methane reforming with in situ CO₂ capture for the production of hydrogen. Ni-mayenite as a steam methane reforming catalyst and CaO-mayenite as a CO₂ sorbent are purposely synthesized and tested for SESMR (650 °C, 0.1 MPa, inlet steam/carbon = 3) in a packed bed micro-reactor test rig, with different configurations: two separate packed beds, with the catalyst upstream of the sorbent, and raw mixing of materials in one packed bed. The synthesized catalyst is effective in carrying out reforming, as well as sorbents in CO₂ capture by carbonation reaction. Differences between separate beds and raw mixing configurations are detected, mainly because of a generalized direct effect on water gas shift reaction extent, while in turn enhancement of methane conversion takes place only when Ni catalyst is simultaneously present. Influence of CaO fraction in the sorbent is also studied.

Due to the constraints of sorbent regeneration and continuous hydrogen production, a likely configuration for practical application of this process is a double fluidized bed system with internal circulation of the bed material, where the former reactor operates as a reformer and the latter as a calciner (at higher temperature). These materials must then face alternatively reforming and regeneration conditions. At bench scale, an automatized packed bed reactor system is used to perform a high number of SESMR/regeneration cycles, with separate beds of Ni-mayenite catalyst and a sorbent containing 30 wt% free CaO. Good activity of these two materials throughout 205 cycles is proved.

Keywords: Sorption enhanced steam methane reforming, CO₂-capture, CaO-based sorbent, Ni-based catalyst.

* Auteur/s à qui la correspondance devrait être adressée : Claire.courson@unistra.fr