

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LILLE 1 SCIENCES ET TECHNOLOGIES

N° d'ordre : 41949

NOM/PRENOM DU CANDIDAT : Guerrero, Jesus

Ecole doctorale : Ecole Doctorale des Science de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement
Laboratoire : Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), UMR 8181
Discipline : Molécules et Matières Condensée (MMC)
Si cotutelle, établissement partenaire :

JURY :

- Directeur(s) de thèse : Dr Duhamel, Louise et Dr Löfberg, Axel
- Rapporteurs : Pr. Arias, Pedro Luis et Dr Mirodatos, Claude
- Examineurs : Pr. Roger, Anne-Cécile et Pr. Dumeignil, Franck

SOUTENANCE : 11/12/2015, 10h à Amphithéâtre Léonard de Vinci dans le Bât du Itemm, Université de Lille 1, Villeneuve d'Ascq

TITRE DE LA THESE :

Valorisation du méthane par reformage sec en régimes stationnaire et non-stationnaire sur catalyseurs à base de nickel: mise en œuvre d'un réacteur à alimentation périodique

RESUME :

La société est préoccupée par l'effet de serre et la nécessité de développer des procédés alternatifs et durables pour fabriquer les produits actuellement dérivés du pétrole. La valorisation du CH₄ avec CO₂ (reformage sec) présente l'avantage de consommer des gaz qui contribuent fortement à l'effet de serre. Simultanément, la réaction produit de l'H₂ et du CO qui, séparément ou ensemble, sont à la base de différents procédés de production d'énergie et de molécules plateformes.

Des catalyseurs du type Ni-Ce-O et Ni-Mg-Al-O, performants pour la production de gaz de synthèse à partir de méthane et de dioxyde de carbone, ont été développés. L'influence de différents paramètres a été étudiée, comme la préparation (imprégnation et coprécipitation), la teneur en Ni et la température de réaction (600°C-800°C). Notamment, une étude a été menée de manière approfondie afin d'optimiser le procédé à une basse température de 600°C.

Les principales difficultés rencontrées sont la formation de coke conduisant à la désactivation rapide des catalyseurs à cause des températures élevées de fonctionnement et la présence simultanée de CO₂ (réactif) et d'hydrogène (produit) qui conduit, par la réaction inverse du gaz à l'eau, à une perte en sélectivité. Afin d'éviter ce type de problématique un procédé a été développé. Il implique d'alimenter de manière alternée chacun des réactifs et fait intervenir une propriété du solide, vecteur d'oxygène. Dans un premier temps le solide réagit avec le méthane pour former le monoxyde de carbone et le dihydrogène. Le solide étant régénéré à chaque cycle, la désactivation par cokage est évitée. L'hydrogène produit n'est jamais en contact avec le dioxyde de carbone (réactif), évitant ainsi la réaction inverse de gaz à l'eau. L'activité et la sélectivité du solide est assurée par la présence d'un oxyde réductible (CeO₂) faisant office de vecteur d'oxygène, et d'un métal (Ni, Co), non-oxydable dans les conditions de réalisation du procédé, qui assure l'activation du méthane. Différentes caractérisations physico-chimiques ont été effectuées sur les catalyseurs afin d'établir des corrélations entre l'activité catalytique et les propriétés des solides.