

Introduction de thèse

« Catalyseurs structurés pour le reformage autotherme d'hydrocarbures liquides en vue d'une application embarquée »

L. VILLEGAS

Directeur de thèse : Nolven GUILHAUME

Introduction

Depuis les années 70, les industries pétrolières et automobiles se sont impliquées dans la diminution des polluants locaux tels que le monoxyde de carbone, les composés organiques volatils dont les hydrocarbures imbrûlés, les oxydes d'azotes, les particules et l'ozone. Cette démarche tente de répondre à l'évolution des exigences et des réglementations mises en place par les pouvoirs publics. Ces 30 dernières années, les émissions de polluants locaux des véhicules neufs ont été divisées par un facteur compris entre 10 et 100. Cette diminution est le résultat d'évolutions technologiques importantes telles que les pots catalytiques, l'essence sans plomb, Le législateur européen compte poursuivre ses efforts sur la diminution de polluants, en particulier au niveau des oxydes d'azote, de l'ozone et des particules. Les émissions de CO₂ n'ont jusqu'à présent pas suivi cette tendance et vont maintenant constituer l'axe principal des actions des pouvoirs publics ^[1].

Parmi les différentes solutions envisagées, deux solutions de rupture technologique se dégagent sur le long terme autour du moteur électrique : les véhicules utilisant un système de stockage de l'électricité, ou des piles à combustible (PAC) produisant l'électricité nécessaire à bord du véhicule. Malgré l'absence d'émission de polluants et de faibles émissions sonores, les performances du véhicule purement électrique restent très en deçà des performances des véhicules conventionnels : le temps de recharge des batteries est trop long et l'autonomie beaucoup trop réduite (100 à 200 km en usage réel). Le véhicule PAC fonctionnant à l'hydrogène apporte également une réponse aux émissions de gaz à effet de serre ^[1] : l'utilisation de piles à combustible permet de convertir directement l'énergie chimique en énergie électrique ^[2].

Si le véhicule PAC est directement alimenté par de l'hydrogène (stocké à bord du véhicule), l'émission de polluants locaux est nulle. Si l'hydrogène est produit à bord du véhicule, les émissions peuvent être limitées au CO₂ et éventuellement à de faibles quantités d'hydrocarbures lors du démarrage. Lors du traitement de l'hydrocarbure en présence d'un catalyseur actif, les températures mises en jeu permettent généralement d'éviter la formation de polluants tels que les oxydes d'azote et les particules. L'efficacité réelle des systèmes

actuels utilisant une production embarquée d'hydrogène est de l'ordre de 35 à 50% (efficacité basée sur le pouvoir calorifique inférieur du carburant). Cette valeur n'est que très légèrement supérieure à l'efficacité théorique des moteurs à combustion mais les véhicules PAC sont moins polluants et limitent les problèmes d'émissions sonores ^[3].

Quelle que soit la solution étudiée (hydrogène stocké à bord du véhicule ou production embarquée d'hydrogène), la filière PAC présente plusieurs difficultés majeures :

- Bien qu'étant un des éléments les plus abondants de la planète, l'hydrogène est presque systématiquement lié à d'autres atomes dans la nature : contrairement aux hydrocarbures, il n'existe pas de gisements permettant de l'extraire directement. Sa production nécessite donc une source d'hydrogène (gaz naturel, eau, ...) et une source d'énergie ^[4]. La Fig. 1 représente les principales origines de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le monde.

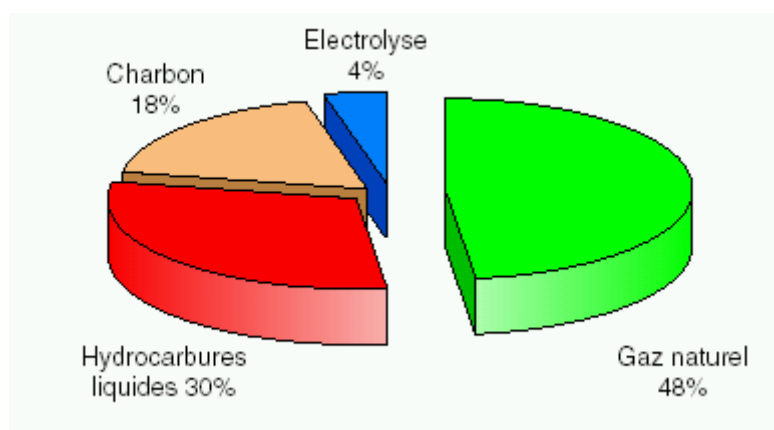


Fig. 1 Principales origines de l'hydrogène produit aujourd'hui dans le monde ^[4]

96% de l'hydrogène est produit à partir d'énergie fossile, en particulier à partir du gaz naturel. Le reformage du gaz naturel à la vapeur d'eau (vaporeformage) constitue le procédé le plus économique. L'hydrogène peut également être produit à partir du charbon ou d'hydrocarbures plus lourds mais les procédés utilisés (oxydation partielle, ...) sont plus coûteux en terme d'investissement. La production par électrolyse reste néanmoins la plus coûteuse et n'est utilisée que marginalement. L'hydrogène est un gaz très léger, ce qui constitue un handicap pour son stockage et son transport. Il est généralement transporté sous forme comprimée dans des bouteilles ou des pipelines, ou sous forme liquide (-253°C) ^[4]. De plus, manipuler ce gaz comporte certains

risques comme la formation de mélanges explosifs avec l'air. Ces mélanges se produisent facilement dès que des volumes confinés d'hydrogène entrent en contact avec de l'air et que la concentration en H_2 dépasse la limite d'inflammabilité ^[5]. Dans le cas d'une production centralisée d'hydrogène, il faut mettre en place les infrastructures de production, un véritable réseau de distribution et des technologies embarquées de stockage d'hydrogène, ce qui peut s'avérer particulièrement coûteux et difficile compte tenu de ce qui précède. Le bilan CO_2 de cette filière est alors directement lié au mode de production de l'hydrogène et/ou du développement de la capture/séquestration du CO_2 .

- Dans le cas d'une production embarquée, le bilan CO_2 ne présente pas nécessairement d'avantages par rapport aux véhicules conventionnels. Néanmoins, une meilleure efficacité du système entraînera indirectement une réduction des émissions de CO_2 ^[6]. La production d'hydrogène *in situ* permet d'éviter les difficultés posées par une production centralisée. En revanche, il reste à développer des procédés de production compatibles avec les contraintes de fonctionnement d'un véhicule (démarrage, fonctionnement transitoire, ...) et à sélectionner le carburant liquide adéquat (méthanol, éthanol, essence, ...) ^[4].

Production embarquée d'hydrogène

L'absence d'une infrastructure de distribution d'hydrogène et la faible densité d'énergie des systèmes de stockage actuels rendent les véhicules à hydrogène peu attractifs et difficiles à vendre. Transporter un carburant liquide qui possède une densité énergétique élevée et le convertir en un gaz riche en hydrogène dans un reformeur embarqué représente une alternative intéressante. Les industries chimiques et pétrochimiques utilisent et produisent de l'hydrogène depuis plusieurs décades. Le passage à une production embarquée implique néanmoins des exigences différentes ^[6] :

- les quantités d'hydrogène nécessaires sont nettement inférieures.
- obéissant à de sévères contraintes de taille et de poids, le réacteur embarqué doit être léger et compact.
- il doit également être capable de supporter de fréquents cycles de démarrages/arrêts (au moins un par jour).
- il doit pouvoir répondre rapidement à des changements de demande en puissance.
- son coût doit atteindre des cibles très strictes.
- ses performances doivent être fiables dans le temps, bien que sa durée de vie soit inférieure à celle des systèmes stationnaires (quelques milliers d'heures pour une application embarquée et 40 à 50 000 heures pour une application stationnaire ^[7]).

Le vaporeformage, l'oxydation partielle du carburant ou la combinaison des deux réactions sont les procédés les plus couramment utilisés pour la production d'hydrogène à partir d'alcools ou d'hydrocarbures. Le carburant est transformé en un gaz contenant des quantités importantes d'hydrogène et de monoxyde de carbone, appelé gaz de synthèse. Ces trois technologies se distinguent essentiellement par la composition du mélange alimentant le reformeur, les demandes en énergie, la température de fonctionnement du réacteur et la concentration du monoxyde de carbone dans le reformat.

1. Les procédés de reformage

1.1. Le vaporeformage

La production d'hydrogène par vaporeformage est probablement la méthode la plus répandue dans les procédés chimiques industriels ^[6]. Le vaporeformage d'un hydrocarbure s'écrit sous la forme ^[8, 9] :



Le monoxyde de carbone formé peut réagir avec l'eau via la réaction de gaz à l'eau, communément appelée Water Gas Shift (WGS) :

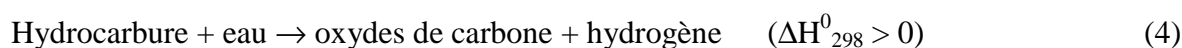


augmentant ainsi la teneur en hydrogène dans le reformat tout en oxydant une partie du monoxyde de carbone.

La combinaison des réactions (1) et (2) donne :



Certains auteurs donnent une définition plus générale du vaporeformage en considérant ce procédé comme la contribution en parallèle des réactions (1) et (3) ^[6, 10] :



Lors du vaporeformage, du méthane peut être formé par des réactions secondaires de méthanation :



A basse température, la formation du méthane est favorisée thermodynamiquement mais elle peut être supprimée cinétiquement par l'utilisation d'un catalyseur approprié ^[10].

Les concentrations élevées en hydrogène pouvant être atteintes par le biais du vaporeformage (rapport H₂/CO le plus élevé) rendent ce procédé particulièrement attractif. Néanmoins, la réaction est fortement endothermique ($\Delta_r H_{298}^0 = 206,2 \text{ kJ/mol}$ pour le méthane, $\Delta_r H_{298}^0 = 1309,2 \text{ kJ/mol}$ pour l'isooctane) ^[11] : elle est donc coûteuse en énergie et nécessite un préchauffage du réacteur, d'où une augmentation du temps de réponse au démarrage ^[12]. Une part importante de la chaleur consommée est utilisée pour la vaporisation

de l'eau ^[5]. D'après Docter et coll. ^[12], ce procédé n'est applicable dans le domaine des transports que pour des applications où les exigences dynamiques sont moins importantes (trains, navires, ...).

1.2. L'oxydation partielle

Une réaction d'oxydation partielle consiste à convertir un hydrocarbure en présence d'une alimentation sous-stœchiométrique en oxygène ^[10]. La production d'hydrogène par oxydation partielle est définie ^[3, 9] par :



L'hydrogène et le monoxyde de carbone produits peuvent subir une réaction secondaire d'oxydation ^[3, 9] :



En combinant les réactions (7), (8) et (9), on retrouve la réaction d'oxydation totale ^[9] :



Malgré la sous-stœchiométrie en oxygène, une partie de l'hydrocarbure peut donc être convertie par oxydation totale.

L'oxydation partielle est une réaction exothermique qui peut être réalisée avec ou sans l'aide d'un catalyseur ^[10]. L'utilisation d'un catalyseur permet d'opérer à plus basse température mais une désactivation due à la formation de carbone est alors possible ^[5]. A hautes températures, l'oxydation partielle catalysée est très rapide et tend à être limitée par les transferts de masse ^[10]. Comparé au vaporeformage, le design d'un reformeur utilisant ce procédé sera plus simple et offrira une plus grande compacité, un démarrage plus rapide et des temps de réponse plus courts ^[13]. En revanche, les concentrations d'hydrogène obtenues dans le reformat seront plus faibles.

1.3. La combinaison des deux procédés

L'oxydation partielle couplée au vaporeformage offre divers avantages. Un système combinant une réaction exothermique et une réaction endothermique sera moins exigeant en énergie : la chaleur libérée par l'oxydation du carburant alimente le reformage à l'eau,

limitant ainsi les besoins d'apports extérieurs ^[12, 14]. Ce procédé permet de réduire la taille et les limitations dues au transfert de chaleurs des systèmes basés sur le vaporeformage tout en conservant des rendements en hydrogène élevés. Les risques de cokage sont moins importants et les temps de démarrage plus courts ^[3]. A noter également que les températures élevées pouvant être atteintes grâce à l'oxydation favorisent la génération d'un reformat de bonne qualité, les produits secondaires étant transformés en hydrogène et en monoxyde de carbone ^[12].

La pression, la température des gaz et les rapports molaires H_2O/C et O_2/C à l'entrée du reformeur sont les paramètres indépendants qui vont affecter les performances d'un tel système ^[15, 16]. Les paramètres liés au reformeur incluent la température du reformat, la conversion du carburant et les pertes de chaleur du réacteur ^[16]. En jouant sur les quantités d'air et d'oxygène introduites, on peut parvenir à équilibrer les échanges de chaleur entre les deux réactions ($\Delta rH = 0$) : on parle alors de *reformage autotherme* ^[6]. En pratique, un excès d'air est souvent ajouté afin de compenser les pertes de chaleur du système et obtenir un reformeur avec des temps de réponse plus courts ^[5].

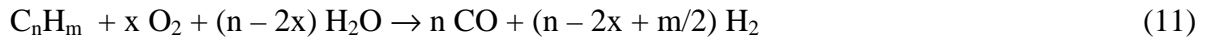
Récemment, le terme de reformage autotherme a été utilisé de façon plus générale pour désigner la combinaison des deux réactions, que le système soit adiabatique ou non ^[17]. Dans le cadre de notre étude, nous adopterons cette définition : nous utiliserons le terme de reformage autotherme lorsqu'un hydrocarbure réagit avec de l'eau et de l'oxygène. Si les échanges de chaleur sont équilibrés, on parlera alors de *conditions autothermes*.

L'oxydation partielle et le reformage autotherme semblent être les voies les plus prometteuses pour la production embarquée d'hydrogène. Moins coûteuses en énergie, elles offrent une meilleure dynamique au système qui ne nécessite pas d'apport thermique externe ^[12].

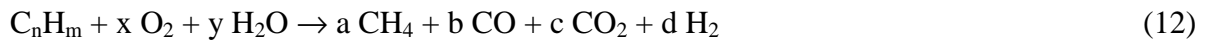
2. Le reformage autotherme

Le reformage autotherme peut être défini comme le couplage entre le vaporeformage (1) et l'oxydation partielle (7). Pour des températures supérieures à $600^\circ C$, la réaction d'oxydation est beaucoup plus rapide que le vaporeformage ^[10]. En supposant que l'oxygène

soit entièrement consommé sans formation de coke, la réaction théorique du reformage autotherme s'écrit :



avec $x = \frac{O_2}{C_n H_m \text{ reformé}}$. En pratique la méthanation, le Water Gas Shift et les réactions secondaires citées précédemment vont également intervenir dans le procédé. La réaction (11) devient alors ^[18] :



avec $x = \frac{O_2}{C_n H_m \text{ reformé}}$, $y = \frac{H_2O \text{ consommée}}{C_n H_m \text{ reformé}}$, $a = \frac{CH_4 \text{ produit}}{C_n H_m \text{ reformé}}$, $b = \frac{CO \text{ produit}}{C_n H_m \text{ reformé}}$, $c = \frac{CO_2 \text{ produit}}{C_n H_m \text{ reformé}}$

et $d = \frac{H_2 \text{ produit}}{C_n H_m \text{ reformé}}$. La quantité d'hydrogène obtenue peut être calculée à partir des bilans

atomiques en O, C et H :

$$8 = a + b + c \quad \Rightarrow \quad c = 8 - a - b \quad (\text{bilan atomique C})$$

$$2x + y = b + 2c \quad \Rightarrow \quad y = b + 2c - 2x \quad (\text{bilan atomique O})$$

$$y = b + 2*(8 - a - b) - 2x$$

$$y = 16 - 2a - b - 2x$$

$$18 + 2y = 4a + 2d \quad \Rightarrow \quad d = 9 + y - 2a \quad (\text{bilan atomique H})$$

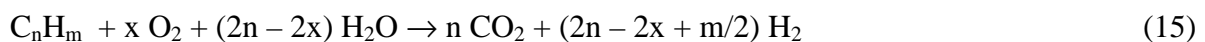
$$d = 9 + (16 - 2a - b - 2x) - 2a$$

$$d = (2n + m/2) - 2x - (b + 4a) \quad (13)$$

Cette équation montre que la quantité maximale d'hydrogène est produite lorsque le CO₂ est le seul produit carboné :

$$d_{\max} = (2n + m/2) - 2x \quad (14)$$

On retrouve alors l'équation de reformage idéale proposée par Ahmed et Krumplet ^[6] :



qui correspond à la combinaison de la réaction théorique du reformage autotherme (11) et du Water Gas Shift (2).

3. Efficacité thermique d'un reformeur

L'utilisation des bilans d'énergie permet d'étudier l'efficacité thermique d'un reformeur. De manière générale, cette efficacité correspond à l'énergie que l'on peut récupérer, divisée par l'énergie qu'il faut fournir pour l'obtenir ^[19]. Dans le cas du reformage d'hydrocarbures, l'efficacité est généralement définie comme le pouvoir calorifique inférieur (PCI) de l'hydrogène produit, divisé par le pouvoir calorifique inférieur du carburant reformé :

$$\eta = \frac{H_{2 \text{ produit}} \times \text{PCI}_{H_2}}{C_n H_m \text{ reformé} \times \text{PCI}_{C_n H_m}} \quad (18)$$

Si le procédé est endothermique, un apport de chaleur est nécessaire. L'équation (18) ne tient pas compte de la chaleur ajoutée au système et conduit à une mesure trop optimiste qui peut excéder les 100% ^[19]. Cette chaleur supplémentaire peut être fournie par la combustion d'une partie du carburant ^[6, 18, 19]. L'efficacité thermique s'écrit alors :

$$\eta = \frac{H_{2 \text{ produit}} \times \text{PCI}_{H_2}}{(C_n H_m \text{ reformé} + C_n H_m \text{ brûlé}) \times \text{PCI}_{C_n H_m}} \quad (19)$$

En étudiant l'influence du rapport molaire $O_2/C_n H_m$ sur l'enthalpie de réaction d'un reformage autotherme idéal (15), Ahmed et Krumplet ont montré que l'efficacité thermique maximale était atteinte en conditions autothermes ($\Delta rH = 0$) ^[6]. Dans ces conditions, l'efficacité théorique maximale a été calculée pour plusieurs carburants tels que :

- le méthanol = 96,3%
- le méthane = 93,9%
- l'isooctane = 91,2%
- une essence ($C_{7,3}H_{14,8}O_{0,1}$) = 90,8%

La perte d'efficacité observée est attribuée à la chaleur latente de vaporisation de l'eau utilisée pour l'alimentation du reformeur : elle est liquide alors que le PCI de l'hydrogène correspond, par définition, à la chaleur de combustion de l'hydrogène pour former de l'eau sous forme gazeuse ^[6].

Le CO produit lors du reformage (12) peut être utilisé directement comme carburant dans une pile à combustible de type SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) ou permettre la formation d'une quantité équivalente de H_2 dans un module de Water Gas Shift (2) ^[20]. Les taux

d'hydrogène et de monoxyde de carbone obtenus doivent donc être suivis avec attention. Il est alors possible de définir une efficacité en $H_2 + CO$ ^[20] qui reflète l'efficacité maximale de l'ensemble de la chaîne conduisant à l'alimentation d'une pile PEMFC (Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell) ou SOFC :

$$\eta_{H_2+CO} = \frac{H_{2 \text{ produit}} \times PCI_{H_2} + CO_{\text{produit}} \times PCI_{CO}}{(C_n H_m \text{ reformé} + C_n H_m \text{ brûlé}) \times PCI_{C_n H_m}} \quad (20)$$

4. Utilisation d'un catalyseur

La réaction de reformage autotherme est généralement réalisée en présence d'un catalyseur. Ce dernier contrôlera les mécanismes réactionnels et jouera donc un rôle dans l'équilibre entre les réactions d'oxydation partielle et de vaporeformage. L'utilisation d'un catalyseur approprié pourra en particulier réduire la température de fonctionnement du procédé. Dans le cadre d'une application embarquée, cette diminution de température offre de nombreux avantages ^[6] :

- des températures plus basses favorisent la réaction de Water Gas Shift (2) conduisant à une plus forte sélectivité en CO_2 et H_2 .
- un procédé fonctionnant à haute température nécessite un système d'intégration plus complexe (échangeurs de chaleur, ...).
- pour une masse donnée, l'énergie nécessaire pour amener le reformeur à sa température de fonctionnement est directement proportionnelle à cette température. De plus faibles températures permettent donc d'atteindre plus rapidement la température de fonctionnement et de consommer moins de carburant lors du démarrage.
- un choix plus large de matériaux pouvant mener à une diminution des coûts de fabrication.
- les procédés fonctionnant à haute température nécessitent une isolation plus importante afin de réduire les pertes de chaleur, ce qui augmente la taille et le coût du système.

Néanmoins, l'utilisation d'un catalyseur comporte un risque majeur : le bon fonctionnement du procédé est directement lié à la résistance de ce catalyseur face à l'empoisonnement et la désactivation.

5. Formation de coke

La formation de carbone peut entraîner une désactivation du catalyseur, réduisant ainsi les performances du système (activité et stabilité) [21]. Les calculs d'équilibres thermodynamiques permettent de déterminer les conditions de réaction où le cokage est favorisé [6]. La Fig. 2 montre la température minimale nécessaire, d'après nos calculs thermodynamiques, pour éviter la formation de carbone lors du reformage de l'isooctane (2,2,4-triméthylpentane). Le rapport O/C correspond à la quantité d'oxygène présente dans les réactifs, divisée par la quantité de carbone dans l'hydrocarbure. Lorsque ce rapport passe de 1 à 2, la température limite de formation du coke chute fortement (de 1015 à 565°C dans le cas du reformage autotherme). Il est intéressant de noter que la source d'oxygène joue un rôle important : pour un rapport O/C donné, il est préférable que l'oxygène soit apporté par l'eau. De manière générale, la formation de carbone est donc limitée par un travail à haute température et des rapports O/C et H/C élevés [5, 6].

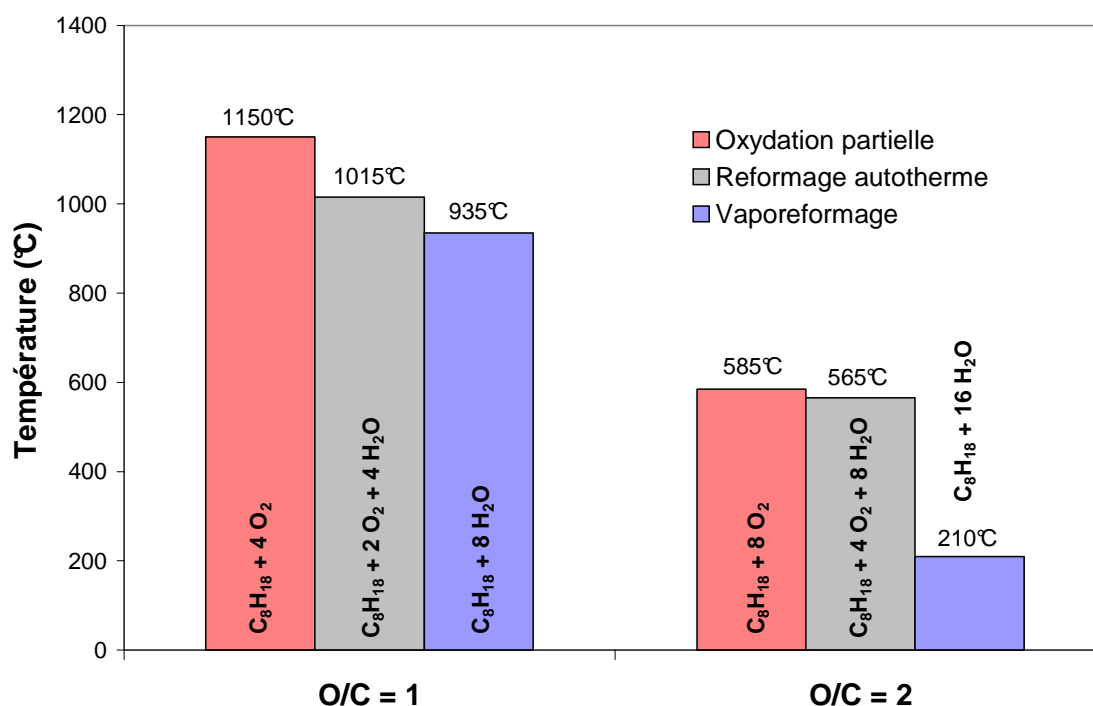


Fig. 2 Températures minimales nécessaires pour éviter la formation de coke lors du reformage du 2,2,4-triméthylpentane d'après l'équilibre thermodynamique

Bien que les conditions conduisant à des dépôts de carbone puissent être estimées par la thermodynamique, les conditions réelles du cokage sont nettement plus complexes [21].

Résoudre ce problème nécessite une compréhension des mécanismes conduisant à la formation du coke. Il est avant tout important de noter que « coke » est un terme générique englobant différentes sortes d'espèces carbonées. On distingue en effet le coke pyrolytique provenant du crackage thermique des hydrocarbures, auquel viennent s'ajouter deux types de coques liés à la présence du catalyseur ^[22].

Le coke pyrolytique résulte d'un procédé radicalaire. Les intermédiaires prenant naissance en phase gazeuse, la formation de coke peut-être minimisée en réduisant le volume chauffé (occupé par les gaz) ou en diluant les radicaux. Si le diluant est l'eau, la gazéification du coke et des intermédiaires est alors possible bien que la réaction soit lente ^[22].

Le coke catalytique est plus complexe et sa formation plus difficile à limiter. La formation de carbone est nettement moins importante sur les métaux nobles, mais les avantages économiques du nickel continuent à favoriser l'usage de ce métal ^[2]. L'adsorption dissociative des hydrocarbures est liée à leur taille: plus ils sont lourds, plus la réaction est rapide et par conséquent, plus la formation des intermédiaires à l'origine du coke est importante. Cette dissociation des hydrocarbures sur le nickel produit du carbone monoatomique très réactif et facile à gazéifier. En cas d'excès ou de gazéification trop lente, ce carbone polymérise en une nouvelle espèce carbonée moins réactive. La dissolution du carbone dans le nickel est un aspect essentiel de la croissance des filaments de carbone. Les auteurs pensent que cette dissolution passe par la formation de carbure de nickel. Ces filaments de carbone peuvent augmenter les pertes de charge dans le réacteur jusqu'à bloquer le lit catalytique. Une partie du carbone déposé à la surface ne se dissout pas et encapsule le nickel, désactivant ainsi le catalyseur. Ce carbone polymérisé est particulièrement difficile à gazéifier ^[22].

La formation de coke nécessite un ensemble de sites de surface plus important que le vaporeformage. Maîtriser la taille de cet ensemble pourrait donc réduire la quantité de coke formée. Une autre voie consiste à ajouter des métaux interagissant avec le nickel pour limiter la formation de carbure de nickel. Dans ce domaine, de nouveaux catalyseurs contenant de faibles quantités d'étain semblent donner de bons résultats ^[22]. Enfin, l'introduction d'oxydes de terres rares dans les supports semble favoriser la gazéification du coke ^[22].

6. Production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures

6.1. Reformage du méthane

Bien que le méthane soit l'hydrocarbure le plus difficile à activer, il reste largement utilisé dans les procédés de reformage ^[23, 24]. Dans le cadre du vaporeformage, un travail sur différents métaux (déposés sur alumine ou oxyde de magnésium) a été réalisé en vue d'un classement suivant leurs activités spécifiques ^[2] :



Bien que le rhodium et le ruthénium soient plus actifs et plus résistants au coke, le nickel représente le meilleur compromis coût/efficacité et reste communément employé dans les catalyseurs industriels.

L'activité de différents métaux a été testée par Ayabe et coll. ^[21] pour le reformage du méthane en présence d'eau et d'oxygène. Le classement de ces métaux déposés sur alumine est proche de celui rencontré lors d'études sur le vaporeformage ^[2, 5] :



La nature du support peut également jouer un rôle important sur l'activité du catalyseur. Dans le cadre de cette étude, Ayabe et coll. ont comparé les performances de catalyseurs nickel sur alumine, zirconium et silice :



La faible activité obtenue avec le Ni/SiO₂ peut s'expliquer par une dissolution de l'oxyde de nickel dans la matrice de silice.

Un catalyseur Ni/CeO₂-ZrO₂ élaboré par Dong et coll. ^[11] a été utilisé pour l'oxydation du méthane en présence d'eau. Les tests catalytiques ont été réalisés à 750°C avec un rapport H₂O/C égal à 1 et un rapport O₂/C compris entre 0 et 0,5. L'addition du cérium permet une meilleure dispersion des particules de nickel que sur zirconium seule. Le support CeO₂-ZrO₂ modifie l'environnement chimique du métal et active les molécules de H₂O et de O₂, facilitant ainsi l'élimination des dépôts carbonés. La réaction est un exemple de catalyse bifonctionnelle : le nickel constitue ainsi le site de l'activation du méthane, tandis que le support cérium-zirconium permet l'activation des composés oxygénés. Un optimum d'activité a été déterminé pour une charge en nickel de 15% massique : ce résultat est attribué à un bon

équilibre entre les deux types de sites actifs. En conclusion, un bon équilibre entre ces différents sites catalytiques offre une meilleure activité et une plus grande stabilité.

Un support $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ modifié par l'ajout d'un oxyde d'alcalino-terreux réduit efficacement la formation de coke. En effet, le reformage autotherme du méthane sur un catalyseur $\text{Ni/Ca}_{0,09}\text{Ce}_{0,05}\text{Zr}_{0,86}\text{O}_2$ a permis d'obtenir un bon rendement en hydrogène tout en formant une quantité négligeable de carbone ^[17].

6.2. Reformage du propane

D'autres hydrocarbures plus lourds peuvent également être utilisés comme carburants pour un reformeur autotherme. En passant du reformage du méthane à celui du propane avec un catalyseur $\text{Ni/Al}_2\text{O}_3$, Ayabe et coll. ^[21] ont noté un dépôt de carbone plus important. Ce dernier a été mis en évidence par microscopie électronique, en particulier dans les conditions sèches de l'oxydation partielle. Les particules de Ni catalysent la croissance des fibres de carbone mais l'addition de vapeur d'eau permet de limiter cette formation. La conversion du propane serait initialisée à l'entrée du lit catalytique par une décomposition sous forme de composés carbonés plus légers et de carbone atomique, suivie par un vaporeformage de ces hydrocarbures légers à l'arrière du lit catalytique.

Un reformeur autotherme du propane a été mis au point par Rampe et coll. ^[25]. Le catalyseur utilisé est une structure métallique en nid d'abeille enduite de platine. On peut distinguer deux zones : une première zone où l'oxydation du propane est prédominante et une seconde nécessaire au reformage complet. Le catalyseur à l'entrée du réacteur est principalement chauffé par la réaction de combustion alors que la deuxième partie est alimentée en chaleur par les gaz produits. Des mesures d'efficacité thermique sont réalisées en faisant varier les rapports O_2/C (de 0,5 à 0,85) et $\text{H}_2\text{O}/\text{C}$ (de 0,55 à 1,45). Les meilleurs résultats sont obtenus à des températures proches de 700°C avec les rapports $\text{O}_2/\text{C} = 0,75$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{C} = 1$. L'efficacité thermique dans ces conditions est alors égale à 60%. Il est également important de noter qu'un préchauffage des gaz avant réaction augmente cette efficacité.

6.3. Reformage d'essences

Parmi les procédés actuels permettant la production embarquée d'un gaz riche en hydrogène, le reformage du méthanol est aujourd'hui celui qui offre la plus grande efficacité.

Les systèmes utilisant l'essence comme carburant présentent des efficacités plus faibles, même si ces dernières restent supérieures à celles des moteurs à combustion interne classiques. Cette différence avec le méthanol peut être compensée en partie par une plus grande réserve d'hydrogène ^[14] et une plus forte densité énergétique ^[12, 26] : en se basant sur leur pouvoir calorifique supérieur, on peut considérer qu'un litre de méthanol et d'essence contiennent respectivement 17,996 MJ et 34,557 MJ ^[27]. L'argument le plus important en faveur des carburants de type essence reste néanmoins l'infrastructure globale déjà existante. La probable nécessité d'une reformulation pour une application aux PEM représente un désavantage non négligeable, en particulier en raison des coûts plus élevés du carburant ^[5]. L'essence est un mélange de différents dérivés du pétrole contenant des paraffines, des hydrocarbures cycliques, des oléfines, des aromatiques, des naphtènes Les chaînes carbonées et les structures cycliques rendent la production d'hydrogène plus difficile ^[9]. Il faut également ajouter que le risque de former du carbone en surface (entraînant ainsi une désactivation du catalyseur) est plus important en raison d'un faible rapport H/C ^[5]. La production d'un gaz « propre » (sans produits secondaires) à partir d'un carburant complexe nécessite d'opérer à des températures plus élevées ^[5]. Les températures rencontrées dans la littérature sont néanmoins inférieures à celles du méthane et la formation de carbone semble pouvoir être gérée.

Les carburants de type Diesel offrent également l'avantage d'une infrastructure bien développée et représentent donc une alternative envisageable. Mais un trop faible rapport H/C (risque de dépôts carbonés plus important), une importante consommation d'énergie pour la vaporisation du carburant et une température de reformage élevée rendent le Diesel moins prometteur que les essences ^[5].

Les travaux décrivant le reformage d'essences réelles ou de mélanges complexes représentant les essences sont peu nombreux dans la littérature ouverte. Une grande partie d'entre eux présente des calculs thermodynamiques simulant le fonctionnement d'un reformeur.

La formulation C_7H_{12} représente bien l'essence utilisée en Allemagne (« Normalbenzin »). Un mélange 35% Hexane (C_6H_{14}), 25% Hexène (C_6H_{12}) et 40% « Xylol » (C_8H_{10}) est utilisé pour modéliser cette essence dans le cadre d'une oxydation en

présence d'eau ^[12]. L'étude thermodynamique de la réaction est réalisée sous différentes conditions :

$$0 < O_2 / C < 1,5 ; 0 < H_2O / C < 2 ; P = 5 \text{ bars}$$

Une efficacité de 80% est obtenue à 800°C pour des rapports $O_2 / C = 0,45$ et $H_2O / C = 0,7$. Un préchauffage de l'air et de l'eau augmente l'efficacité du système. En revanche, des températures de préchauffage supérieures à 400°C nécessiteraient un plus grand nombre d'échangeurs thermiques, augmentant ainsi la taille et le volume du reformeur. Une gamme de températures de préchauffage avoisinant les 300°C semble constituer le meilleur compromis entre efficacité et encombrement.

Le vaporeformage du kérosène sur un catalyseur Ru/Al_2O_3 présentant une grande dispersion du métal a été étudié par Susuki et coll. ^[28]. Le carburant est complètement converti en un mélange gazeux riche en H_2 mais le catalyseur est empoisonné par les traces de soufre présentes. Il a également été montré que le dépôt de carbone se produisait préférentiellement sur les sites Ru empoisonnés. Néanmoins, le dopage du support Al_2O_3 par CeO_2 inhibe très efficacement cette désactivation.

Dans leurs travaux, Wang et coll. ont choisi de modéliser l'essence par du n-octane ($n-C_8H_{18}$) ^[14]. Des catalyseurs Ni , Pd , Pt et $Ni-Pd$ sur alumine sont étudiés pour le reformage de cet hydrocarbure en présence d'eau et d'oxygène. Les catalyseurs Ni/Al_2O_3 présentent une activité optimale pour une teneur massique en nickel de 5%. Le platine et le palladium donnent des sélectivités en $(H_2 + CO)$ similaires mais les catalyseurs semblent se désactiver. L'activité et la sélectivité de ces catalyseurs à base de métaux nobles sont sensiblement les mêmes avec ou sans prétraitement réducteur. Une comparaison des catalyseurs Ni/Al_2O_3 , Pd/Al_2O_3 et $Ni-Pd/Al_2O_3$ montre que le catalyseur bimétallique est plus actif, aussi bien à haute qu'à basse température.

L'isooctane, autre hydrocarbure en C_8H_{18} , peut également servir de composé modèle pour l'essence. Le reformage de ce carburant a été réalisé sur un catalyseur commercial pour le reformage du naphta par Moon et coll. ^[26]. Les meilleurs résultats sont obtenus à 700°C avec les rapports $O_2 / C = 0,5$ et $H_2O / C = 3$. La sélectivité en H_2 est égale à 66,7% soit 46,5% d'hydrogène dans le reformat.

Le catalyseur développé par Ming et coll. ^[29] est utilisable pour le vaporeformage de plusieurs hydrocarbures tels que le gaz naturel, l'isooctane, l'essence et le Diesel. Leur composé est un bimétallique sur alumine dopée par un oxyde présentant des propriétés conductrices pour les ions oxygène. On peut supposer qu'il s'agit d'un Ru-Rh sur une alumine dopée par de la cérine. Ce catalyseur offre de bonnes performances et une grande stabilité pour le vaporeformage de l'isooctane (plus de 300 heures). Aucune formation de carbone n'a alors été observée. Un autre test a également mis en évidence une tolérance au soufre jusqu'à des teneurs de 100 ppm.

7. Conclusions

Parmi les procédés permettant de produire de l'hydrogène à partir d'hydrocarbures, le reformage autotherme est celui qui répond le mieux aux exigences d'une application embarquée : moins coûteux en énergie que le vaporeformage, il offre une meilleure dynamique au système tout en conservant un rendement élevé en hydrogène. Il semble également plus à même de répondre aux problèmes de temps de démarrage et d'intégration.

Les essences possèdent une forte densité d'énergie et présentent l'avantage d'une infrastructure déjà existante. Néanmoins, l'utilisation d'hydrocarbures plus lourds implique de travailler à plus haute température pour produire un reformat « propre » (sans hydrocarbure léger) et augmente les risques de cokage.

Les catalyseurs à base de métaux nobles limitent la formation de carbone mais leur coût rend leur utilisation difficile pour une application commerciale. Une étude a montré que la quantité de métal précieux visée pour un reformeur autotherme était équivalente à 0,18 g Pt/kW_{el} pour un système pile à combustible de 50 kW_{el} ^[30]. Les avantages économiques du Ni continuent à favoriser son utilisation. Etant particulièrement sensibles aux problèmes de cokage, les catalyseurs à base de Ni nécessitent l'ajout d'autres éléments au niveau du support (Ca, CeO₂, ...) ou de la phase active (formation de bimétalliques Ni-métal noble, ...). La plupart des études sont réalisées à des températures supérieures à 700°C avec des rapports O₂/C et H₂O/C compris respectivement entre 0-1 et 0-5.

Références bibliographiques

- [1] B. Bensaïd and J.-F. Gruson, *Moteurs/carburants : quelles évolutions sur le long terme*, Institut Français du Pétrole, **2003**.
- [2] D. L. Trimm and Z. I. Onsan, *Catalysis Review* **2001**, 43, 31-84.
- [3] A. F. Ghenciu, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **2002**, 6, 389-399.
- [4] S. His, *L'hydrogène : vecteur énergétique du futur ?*, Institut Français du Pétrole, **2003**.
- [5] L. J. Pettersson and R. Westerholm, *International Journal of Hydrogen Energy* **2001**, 26, 243-264.
- [6] S. Ahmed and M. Krumpelt, *International Journal of Hydrogen Energy* **2001**, 26, 291-301.
- [7] M. Prigent, *Les piles à combustibles : état du développement et des recherches en cours à l'aube de l'an 2000*, Institut Français du Pétrole, **1999**.
- [8] S. Springmann, M. Bohnet, A. Docter, A. Lamm and G. Eigenberger, *Journal of Power Sources* **2004**, 128, 13-24.
- [9] C. Palm, P. Cremer, R. Peters and D. Stolten, *Journal of Power Sources* **2002**, 106, 231-237.
- [10] S. Springmann, G. Friedrich, M. Himmen, M. Sommer and G. Eigenberger, *Applied Catalysis A : General* **2002**, 235, 101-111.
- [11] W.-S. Dong, H.-S. Roh, K.-W. Jun, S.-E. Park and Y.-S. Oh, *Applied Catalysis A: General* **2001**, sous presse.
- [12] A. Docter and A. Lamm, *Journal of Power Sources* **1999**, 84, 194-200.
- [13] N. Edwards, S. R. Ellis, J. C. Frost, S. E. Golunski, A. N. J. v. Keulen, N. G. Lindewald and J. G. Reinkingh, *J. Power Sources* **1998**, 71, 123-128.
- [14] Y. Wang and D. Wu, *International Journal of Hydrogen Energy* **2001**, 26, 795-800.
- [15] E. D. Doss, R. Kumar, R. K. Ahluwalia and M. Krumpelt, *Journal of Power Sources* **2001**, 102, 1-15.
- [16] B. F. Hagh, *International Journal of Hydrogen Energy* **2003**, 28, 1369-1377.
- [17] T. Takeguchi, S. Furukawa and M. Inoue, *Applied Catalysis A : General* **2003**, 240, 223-233.
- [18] B. F. Hagh, *Journal of Power Sources* **2004**, 130, 85-94.

- [19] A. E. Lutz, R. W. Bradshaw, J. O. Keller and D. E. Witmer, *International Journal of Hydrogen Energy* **2003**, 28, 159-167.
- [20] D.-J. Liu, T. D. Kaun, H.-K. Liao and S. Ahmed, *International Journal of Hydrogen Energy* **2004**, 29, 1035-1046.
- [21] S. Ayabe, H. Omoto, T. Utaka, R. Kikuchi, K. Sasaki, Y. Teraoka and K. Eguchi, *Applied Catalysis A: General* **2003**, 241, 261-269.
- [22] D. L. Trimm, *Catalysis Today* **1999**, 49, 3-10.
- [23] F. Basile, G. Fornasari, F. Trifiro and A. Vaccari, *Catalysis Today* **2001**, 64, 21-30.
- [24] J. R. Rostrup-Nielsen, *Catalytic steam reforming*, Springer Verlag Ed., **1984**.
- [25] T. Rampe, A. Heinzl and B. Vogel, *Journal of Power Sources* **2000**, 86, 536-541.
- [26] D. J. Moon, K. Sreekumar, S. D. Lee, B. G. Lee and H. S. Kim, *Applied Catalysis A: General* **2001**, 215, 1-9.
- [27] J. M. Ogden, M. M. Steinbugler and T. G. Kreutz, *Journal of Power Sources* **1999**, 79, 143-168.
- [28] T. Suzuki, H. Iwanami and T. Yoshinari, *International Journal of Hydrogen Energy* **2000**, 25, 119-126.
- [29] Q. Ming, T. Healey, L. Allen and P. Irving, *Catalysis Today* **2002**, 77, 51-64.
- [30] S. Wieland, F. Baumann and K. A. Starz in *New powerful catalysts for autothermal reforming of hydrocarbons and Water-Gas Shift reaction for on-board hydrogen generation in automotive PEMFC applications*, Degussa Metals Catalysts Cerdec AG, **2001**, p. 17-21.