

Développement de matériaux bifonctionnels pour la gazéification de biomasse intensifiée par la capture de CO₂.

Arno LALAUT^{1,2}, Claire COURSON¹, Katia GALLUCCI²

¹Institut de Chimie et procédé pour l'Energie, l'Environnement et la Santé, ICPEES – UMR 7515, Université de Strasbourg, 25 rue Becquerel, 67087 Strasbourg, FRANCE

²Università degli Studi dell'Aquila, Dipartimento di ingegneria industriale e dell'informazione e di economia, via G. Gronchi 18, Nucleo Industriale di Pile, 67100 L'Aquila, ITALY

Le gaz de synthèse (CO + H₂) produit par la vapogazéification de la biomasse contient aussi du CO₂, des hydrocarbures légers, de la vapeur d'eau, de l'H₂S et des goudrons. L'association des propriétés catalytique et d'absorption dans un matériau bifonctionnel permet d'intensifier la production d'H₂ par vaporeformage (SR) des hydrocarbures légers et des goudrons, réaction du gaz à l'eau (WGS) et capture de CO₂ et d'H₂S dans un unique réacteur [1]. Un matériau bifonctionnel basé sur une structure hydrotalcite contenant des sites métalliques répond à ces critères pour le vaporeformage amélioré par absorption de CO₂ (SESR). Les hydrotalcites, connues pour leur propriété d'absorption de CO₂, sont une classe d'hydroxydes double lamellaire (LDH) de formule générale [Mg_(1-x)Al_x(OH)₂][CO_{3x/2}]_zH₂O. Cette structure peut être maintenue malgré l'échange d'anions et de cations [2]. La synthèse par co-précipitation avec un anion plus volumineux que le carbonate (oxalate ou stéarate) augmente l'espace inter-couche et donc l'accessibilité aux phases absorbantes et actives. De plus, la substitution partielle de Mg par Ca permet l'absorption de CO₂ à une température adaptée au SR catalysé par le Ni ou le Fe (~600°C).

Les LDH ont été synthétisés par co-précipitation à partir des nitrates métalliques et du carbonate (CO₃) ou de l'oxalate (Ox) de sodium puis calcinés à 500°C. Pour un rapport (Mg+Ca)/Al = 3 constant, Ca substitue Mg tel que Mg/Ca/Al = 1.5/1.5/1 ou 1/2/1. Ni ou Fe (5, 10 ou 20 wt%) est ajouté par imprégnation (IMP) des LDO ou inséré à la structure LDH par co-précipitation (OP) avant d'être calcinés à 500°C ou 700°C. Différentes techniques de caractérisation telles que DRX, MEB, ATG et TPR ont permis d'identifier la structure, la morphologie, la capacité et la stabilité d'absorption de CO₂ ainsi que la température de réduction et la réductibilité des phases d'oxydes métalliques.

Après calcination, les matériaux bifonctionnels, constitués des phases MgO (périclase) et CaO gardent une morphologie en *roses des sables* observée pour les LDH (Fig. 1).

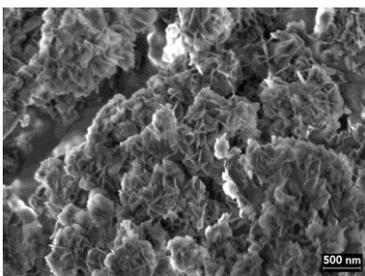


Figure 1 : Image MEB du matériau bifonctionnel OP1.5/1.5 Ni5% Ox.

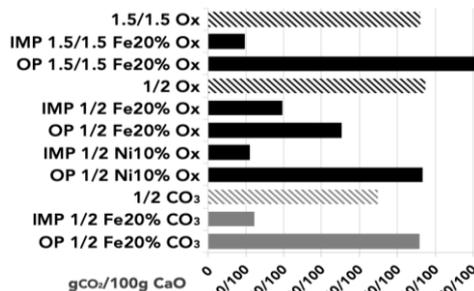


Figure 2 : Capacité d'absorption des matériaux bifonctionnels et des absorbants associés (ATG).

Réductibilité (%)	IMP	OP
1.5/1.5 Ni10% Ox	102	60
1/2 Ni10% Ox	78	66
1.5/1.5 Fe10% Ox	-	44
1/2 Fe10% Ox	80	-
1.5/1.5 Fe20% Ox	-	41
1/2 Fe20% Ox	73	46

Figure 3 : Réductibilité (%) des oxydes de Ni ou Fe dans les matériaux bifonctionnels (TPR).

L'utilisation de l'Ox à la place du CO₃ de sodium améliore l'accessibilité de CO₂ aux sites CaO des absorbants. Cette propriété est réduite par l'imprégnation de la phase active mais maintenue voire améliorée lors de la synthèse OP (Fig. 2). Les matériaux bifonctionnels IMP présentent une température de réduction plus faible et une réductibilité plus élevée que les OP (Fig. 3). Un compromis entre les propriétés d'absorption et l'accessibilité à la phase active est donc nécessaire pour une activité et une stabilité en SESR. A 600°C, les matériaux bifonctionnels au Ni sont actifs et stables et la réduction du rapport Mg/Ca de 1.5/1.5 à 1/2, si elle réduit la stabilité de leur capacité d'absorption au cours des cycles, permet toutefois d'améliorer de 20% la production d'H₂.

[1] I. Zamboni, M. Debal, M. Matt, C. Courson, et al., Environ. Sci. Pollut. Res., 23(22) (2016) 22253.

[2] J. Wang, Y. Zhang, N. Altaf, et al., chapter I in Precombustion carbon oxide capture materials, Q. Wang (ed.) RSC 2018.