



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

UNIVERSITE DE LORRAINE
ENSIC-NANCY**THESE**

Présentée à l'UDL
Ecole Doctorale RP2E : Ressources, Procédés, Produits, Environnement
Laboratoire Réactions et Génie des Procédés – UPR 3349 CNRS – INPL

Pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'Université de Lorraine
Spécialité : Génie des Procédés et des Produits

Par

Céline HOGNON
Ingénieur ENSIC

Production d'hydrogène par l'oxydation
partielle catalytique du propane

Soutenue publiquement le 15 octobre 2012

Composition du jury :

<i>Rapporteurs :</i>	Jean-François PAUWELS Joris THYBAUT	Professeur (PC2A- Lille) Professeur (LCT-Gent)
<i>Examineurs :</i>	Claire COURSON Alain KIENNEMANN Eric SCHAER Yves SIMON Paul-Marie MARQUAIRE	Maître de conférences (LMSPC-Strasbourg) Professeur (LMSPC-Strasbourg) Professeur (LRGP-Nancy) Maître de conférences (LRGP-Nancy) Directeur de Recherche (LRGP- Nancy)

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (UPR 3349) à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques sous la direction de Monsieur Paul-Marie Marquaire, Directeur de Recherche au CNRS et de Monsieur Yves Simon, Maître de Conférences à l'ENSIC. Je tiens à les remercier pour leur confiance qu'ils m'ont accordée pour réaliser ce travail. Je les remercie également pour leur disponibilité, pour leur soutien et leurs encouragements.

Ce travail a été effectué en collaboration avec le Laboratoire de Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse de Strasbourg. Je remercie Madame Claire Courson et Monsieur Alain Kiennemann pour leur disponibilité et leur aide pour l'étude catalytique. De plus, je remercie Mesdames Claire Courson et Ingrid Zamboni pour leur aide précieuse sur les techniques de caractérisation du catalyseur ainsi que sur l'exploitation de ces résultats.

Tous mes remerciements vont également à l'Institut Carnot Energie et Environnement de Lorraine qui a financé cette thèse.

J'adresse également toute ma reconnaissance aux membres du jury qui ont bien voulu s'intéresser à mes travaux. Que madame et messieurs,

- Claire Courson, Maître de Conférences au LMSPC de Strasbourg
- Jean-François Pauwels, Professeur au PC2A de Lille
- Joris Thybaut, Professeur au LCT de Gent
- Alain Kiennemann, Professeur au LMSPC de Strasbourg
- Eric Schaer, Professeur au LRGP de Nancy

Soient persuadés de l'honneur qu'ils me font en participant à mon jury de thèse.

Je tiens également à remercier Monsieur Gabriel Wild, directeur du LRGP pour m'avoir accueillie au laboratoire. Mes remerciements vont également à l'ENSIC, l'UDL et au CNRS pour les facilités accordées par ses services techniques et administratifs.

Je voudrais enfin remercier tout le personnel techniques et administratif du LRGP, en particulier Malik Boulefrakh et Nathalie PetitJean pour leur soutien administratif, Valérie Warth et Roda Bounaceur pour leur soutien informatique, Christelle Perrin pour son soutien technique. Merci également à Véronique Falk et Amal Tita pour leur aide et leur conseil sur la presse, et à l'équipe Kincom pour son accès au logiciel Exgas. Et encore plein de mercis à l'ensemble des chercheurs et thésards du laboratoire : Jie, Valérie, Isabelle, Albert, Aymeric, Florence, Benoit, Xavier, Philippe, Ophélie, Eric, Thibault, Hervé, Ryma. Je voudrais enfin remercier les filles pour avoir été là pour moi dans les bons comme dans les moins moments de ma thèse : merci à Aline (Serena) de m'avoir fait me mettre au sport, à Audrey d'avoir les mêmes goûts que moi pour certaine musique et à Aurélie pour ses cours de cuisine.

Enfin ces dernières lignes seront pour mes parents, mon frère, ma belle-sœur, ma belle famille et mes amis (Justine, Mat, Timothé, Nanou, Pierre, Cyril...) pour m'avoir toujours soutenue et m'avoir motivé. Enfin je remercie ma patate pour m'avoir supportée, aidée et encouragée tout au long de ces 3 ans.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
1. Contexte : les enjeux énergétiques	1
2. Les utilisations de l'hydrogène	2
a. Principales utilisations actuelles	2
b. Utilisations futures.....	3
c. Pile à combustible.....	5
3. Utilisation du gaz de synthèse	6
a. Procédé de Fischer-Tropsch	6
b. Production de gaz naturel synthétique.....	7
c. Production de méthanol et diméthyle éther	7
4. Production de l'hydrogène	8
a. Moyens actuels	8
b. Filières en recherche et développement.....	10
5. Oxydation partielle catalytique d'hydrocarbures	11
a. Choix du réactif	11
b. Choix du réacteur.....	13
c. Choix du catalyseur	14
6. Conclusion.....	15
CHAPITRE 1: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	17
1. Réactions hétéro-homogènes.....	17
a. Le couplage oxydant du méthane	18
b. L'oxydation partielle catalytique du méthane	21
c. La combustion catalytique.....	21
d. Autres réactions hétéro-homogènes.....	21
2. Oxydation partielle d'hydrocarbures sans catalyseur.....	23
a. Oxydation partielle du méthane.....	23
b. Oxydation partielle du propane	26
3. Oxydation catalytique haute température d'hydrocarbures.....	29
a. Oxydation partielle catalytique du méthane	29
b. Oxydation partielle catalytique du propane.....	33

CHAPITRE 2 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL	39
1. Montage expérimental.....	39
a. L'alimentation et la régulation des gaz.....	40
b. Le réacteur	40
c. L'analyse des produits	44
2. Les conditions opératoires.....	48
3. Mode opératoire	48
4. Choix et préparation des catalyseurs	49
a. L'oxyde de lanthane	49
b. Le platine	49
c. L'oxyde de magnésium	50
d. L'oxyde de cérium.....	50
5. Conclusion.....	51
CHAPITRE 3 : ETUDE CINETIQUE SANS CATALYSEUR	53
1. Produits de la réaction et bilan carbone.....	53
2. Influence de la température	55
3. Influence du temps de passage	60
4. Influence du ratio O_2/C_3H_8	62
5. Description du mécanisme homogène.....	63
6. Validation du mécanisme homogène	64
7. Analyse cinétique du mécanisme homogène.....	68
8. Conclusion.....	75
CHAPITRE 4 : ETUDE CINETIQUE EXPERIMENTALE AVEC CeO_2	77
1. Les phénomènes de diffusion externe et interne	76
a. Transport externe	76
b. Transport interne.....	77
2. Test de reproductibilité et de stabilité	78
3. Produits de la réaction et bilan carbone.....	78
4. Caractérisation du catalyseur	80
a. Mesure de la surface spécifique (BET)	80
b. Réduction en température programmée (RTP).....	82
5. Comparaison de la réaction avec et sans catalyseur.....	90
6. Influence du débit total.....	94

7.	Influence du temps de contact à temps de passage fixe	96
a.	Influence en fonction de la température	96
b.	Influence en fonction du nombre de pastilles	101
8.	Influence du ratio O_2/C_3H_8	108
9.	Conclusion.....	111
CHAPITRE 5 : DEVELOPPEMENT D'UN MECANISME HETERO-HOMOGENE AVEC CeO_2		114
1.	Description et construction du mécanisme hétérogène	113
2.	Estimation des paramètres cinétiques du mécanisme hétérogène	115
a.	Energie d'activation.....	115
b.	Facteur pré exponentiel	118
3.	Ajustement du mécanisme hétéro-homogène	126
4.	Validation du mécanisme	127
a.	Influence de la température	127
b.	Influence du débit total	129
c.	Influence de la quantité de catalyseur.....	132
5.	Analyse du mécanisme.....	134
a.	Schéma mécanistique général.....	134
b.	Analyse des flux de consommation	136
c.	Analyse de sensibilité	143
6.	Conclusion.....	147
CONCLUSION		149
BIBLIOGRAPHIE		153
ANNEXES		162
ANNEXE 1 : Techniques expérimentales		161
ANNEXE 2 : Etude expérimentale de la réaction catalytique en présence de La_2O_3		162
ANNEXE 3 : Etude expérimentale de la réaction catalytique en présence de platine		169
ANNEXE 4 : Etude expérimentale de la réaction catalytique en présence de MgO		188
ANNEXE 5 : Les phénomènes de diffusion externe et interne		206
ANNEXE 6 : Fabrication des pastilles		215

INTRODUCTION GENERALE

Cette introduction a pour but de définir le contexte général et de présenter l'intérêt de ce travail dans le domaine énergétique. On présentera dans un premier temps les enjeux énergétiques, ensuite les utilisations de l'hydrogène, puis celles du gaz de synthèse. Nous nous intéresserons ensuite aux moyens de production de l'hydrogène et enfin pour finir nous développerons l'oxydation partielle catalytique d'hydrocarbures.

1. Contexte : les enjeux énergétiques

Le monde dépend aujourd'hui des combustibles fossiles (pétrole, charbon et gaz naturel) pour assurer 80% de ses besoins énergétiques, le reste étant partagé entre les énergies renouvelables (principalement l'énergie hydroélectrique) et l'énergie nucléaire.

Tableau 1 : Approvisionnement annuel en énergies primaires dans le monde (2002) (Haessig 2007). Tep : tonne d'équivalent pétrole.

Energie primaire	Approvisionnement- consommations (10^9 tep ou Gtep)	%
Energies fossiles	Pétrole : 3,68	35,56
	Charbon : 2,39	23,09
	Gaz naturel : 2,19	21,15
Energies renouvelables	1,40	13,53
Energie nucléaire	0,69	6,67
Total	10,35	100

L'utilisation des combustibles fossiles conduit à une émission considérable de CO_2 , un gaz à effet de serre qui a un fort impact environnemental en entraînant une augmentation anormale de la température de l'atmosphère. Au cours du XX^e siècle, la température moyenne de l'air à la surface du globe a augmenté d'environ 0,5°C. Cette croissance de la température induit des changements climatiques dont les effets à long terme pourraient être dramatiques pour la planète (Société Française de Chimie 1973).

Sous l'effet de l'accroissement de la population, des efforts des pays en voie de développement pour combler leur retard économique et du maintien d'une légère croissance de la demande énergétique dans les pays développés, la demande en énergie primaire augmente. Les experts tablent sur une croissance moyenne comprise entre 1 et 2% par an pour les prochaines décennies, ce qui conduit à prévoir le doublement de la demande mondiale dans les 4 ou 5 prochaines décennies. Au rythme de consommation actuel et selon les connaissances actuelles (localisation des gisements et techniques d'extraction), il reste du charbon pour environ 200 ans, du gaz pour moins de 70 ans et du pétrole pour environ 40 ans.

L'utilisation de l'hydrogène comme vecteur énergétique est l'une des solutions envisagées pour l'avenir énergétique. On considère que le dihydrogène est un vecteur

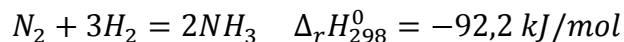
énergétique car il n'existe pratiquement pas à l'état pur dans la nature, on ne le trouve que sous forme combinée (H_2O , C_nH_m). Il est donc nécessaire de dépenser de l'énergie pour produire l'hydrogène. Ce dernier permet le stockage et le transport de l'énergie et peut être produit à partir de nombreuses sources aussi bien fossiles, nucléaires que renouvelables. L'hydrogène permet le lien entre le monde énergétique actuel (plutôt basé sur les énergies fossiles) et le monde énergétique futur (plutôt basé sur les énergies renouvelables et l'énergie nucléaire).

L'autre intérêt de l'hydrogène est son utilisation dans les piles à combustible qui permettent de produire de l'électricité et de la chaleur sans émission de CO_2 . C'est un aspect non négligeable au vu des protocoles à caractère écologique tel que celui de Kyoto (ratifié en 2005). Ce dernier recommande de réduire les émissions de gaz à effet de serre de 180 pays.

2. Les utilisations de l'hydrogène

a. Principales utilisations actuelles

L'hydrogène est utilisé dans l'industrie chimique (Lefebvre & Raimbault 1998) pour la synthèse de l'ammoniac qui a lieu à haute pression (100-250 bars), à température modérée (350-500°C) en présence d'un catalyseur à base de fer :



Le rendement est faible (environ 20%), un recyclage du gaz non converti est donc nécessaire. L'ammoniac est le produit de base pour la production d'engrais.

Le raffinage du pétrole est le premier consommateur d'hydrogène. Il est utilisé dans différents procédés :

- Hydrodésulfuration : les composés soufrés indésirables présents dans les coupes pétrolières sont décomposés par un traitement catalytique en présence d'hydrogène, le soufre est ainsi éliminé sous forme de sulfure d'hydrogène. Les normes concernant les teneurs en soufre dans les carburants sont de plus en plus sévères, ce qui va entraîner une consommation accrue d'hydrogène.
- Hydrogénation des hydrocarbures insaturés
- Hydrocraquage de distillats : on convertit des « distillats sous vide » (hydrocarbures lourds) en espèces plus petites sous une forte pression (100-200 bars).

L'hydrogène est également utilisé dans la fabrication de nombreux produits chimiques tels que les amines, le méthanol, l'eau oxygénée...

Introduction générale

Le tableau suivant regroupe la répartition en Europe de la consommation d'hydrogène :

Tableau 2 : Répartition en Europe de la consommation d'hydrogène dans l'industrie chimique et le raffinage (Association Française de l'hydrogène 2008)

	Consommation (milliards de Nm ³ /an)	Consommation (milliards de tonnes/an)	%
Production d'ammoniac	36	3,2	39
Autres produits chimiques	13	1,15	14
Raffinage	44	3,9	47
Total	93	8,25	100

L'hydrogène est déjà utilisé dans le domaine spatial. L'application la plus connue est les moteurs cryogéniques de fusée (par exemple : l'étage principal de la fusée Ariane). Dans ce cas, le combustible (hydrogène liquide) et l'oxydant (oxygène liquide) sont injectés dans une chambre où ils réagissent pour donner des gaz à très haute température (3000K) et à forte pression (3-20 MPa). Ces gaz s'échappent à travers une tuyère où ils sont accélérés. L'énergie thermique se transforme alors en énergie cinétique (Darkrim-Lamari & Malbrunot 2006).

L'hydrogène est également utilisé en mélange avec le monoxyde de carbone (gaz de synthèse). Cet aspect est traité dans le paragraphe 3.

b. Utilisations futures

L'hydrogène peut être consommé à des fins énergétiques. L'utilisation directe de celui-ci dans les moteurs à combustion interne est envisageable dans l'industrie automobile.

Les moteurs traditionnels (diesel ou essence) peuvent fonctionner à l'hydrogène en faisant quelques modifications (Association Française de l'hydrogène 2007) :

- Le carburant introduit dans les cylindres est gazeux, il y a nécessité d'utiliser des injecteurs adaptés.
- L'hydrogène est très sensible à l'autoallumage et aux retours de flamme vers le collecteur d'admission. Il faut donc utiliser des électrodes de bougies en irridium et non en platine, susceptible d'agir comme un catalyseur d'autoallumage.
- Les matériaux constituant le moteur doivent être résistants à l'hydrogène.

L'utilisation de l'hydrogène dans les moteurs thermiques a quelques avantages :

- L'hydrogène a un pouvoir calorifique massique trois fois plus grand que la plupart des hydrocarbures classiques mais a une faible densité.
- L'hydrogène permet l'utilisation d'un taux de compression élevé, le rendement énergétique est plus élevé que celui des moteurs thermiques classiques.
- La combustion de l'hydrogène produit seulement de la vapeur d'eau et les émissions de polluant se limitent aux oxydes d'azote et sont en faible quantité.

Il existe à l'heure actuelle quelques modèles d'automobile fonctionnant à l'hydrogène. Des constructeurs ont conçu des véhicules bi-carburants fonctionnant à l'essence et à l'hydrogène, on peut citer par exemple BMW avec le modèle 745 H ou Mazda avec RX-8. Il existe également des prototypes de véhicule hybride tout hydrogène en associant un moteur thermique à hydrogène et une pile à combustible. Les autobus MAN à l'aéroport de Munich et des minibus Ford aux USA utilisent déjà cette technologie.

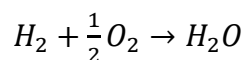
Le stockage à bord des véhicules (liquide ou gazeux) et le coût de production élevé de l'hydrogène sont des freins au développement de la voiture à hydrogène.

De récentes études portent sur les réacteurs catalytiques multifonctionnels pour la production d'hydrogène embarquée dans les véhicules : les réacteurs-échangeurs ou réacteurs autothermes. Ces derniers consistent à coupler deux réactions catalytiques, une exothermique et l'autre endothermique de chaque côté de plaques milli-structurées. Les deux réactions sont localement indépendantes pour la chimie mais fortement liés par le transfert de chaleur à travers la paroi. Le concept de ce procédé est basé sur des réactions catalytiques réversibles hydrogénation/déhydrogénation. Tout d'abord, l'hydrogène est stocké chimiquement sous la forme de composés organiques grâce à une réaction catalytique d'hydrogénation (réaction exothermique). Quand la demande en énergie existe, l'hydrogène est extrait du composé organique par une réaction endothermique catalytique de déhydrogénation et alimente une pile à combustible pour produire de l'électricité. Actuellement, les cycles les plus connus sont méthylcyclohexane-toluène-hydrogène (cycle MTH), cyclohexane-benzène-hydrogène (cycle CBH) et décaline-naphtalène-hydrogène (cycle DNH) (Alhumaidan et al. 2011)(Swesi et al. 2007) (Pitault et al. 2011).

L'utilisation de l'hydrogène n'est pas limitée au transport routier. La locomotive à moteur thermique à hydrogène serait une bonne alternative aux trains actuels (diesel ou électrique). Il est relativement simple d'ajouter un wagon citerne d'hydrogène liquide derrière la motrice. L'hydrogène pourrait être également utilisé dans le transport maritime, la place nécessaire au stockage d'hydrogène liquide n'étant pas problématique.

c. Pile à combustible

L'hydrogène peut également servir à alimenter une pile à combustible. Cette dernière est un système électrochimique qui fournit de l'énergie électrique et de la chaleur à partir d'une réaction d'oxydoréduction. Dans le cas d'une pile hydrogène/oxygène, cette conversion se réalise selon la réaction chimique globale suivante :



Une cellule élémentaire est composée de deux électrodes (anode et cathode) garnies de catalyseur (métaux rares) séparées par un électrolyte. Il existe différentes familles de piles en fonction de la nature de l'électrolyte.

Tableau 3 : Différentes filières de pile à combustible

Type de pile	Electrolyte	Nature de l'électrolyte	Réaction - Anode - cathode	Température de fonctionnement (°C)
Alcaline (AFC)	Potasse (KOH)	Liquide	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$ $1/2O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	60-90
Polymère solide (PEMFC)	Polymère	Solide	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	40-85
Acide phosphorique (PAFC)	Acide phosphorique	Liquide	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$ $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	150-210
Carbonates fondus (MCFC)	Sels fondus (Li ₂ CO ₃ /K ₂ CO ₃)	Liquide	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $1/2O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	550-650
Oxydes solides (SOFC)	Céramique Zircone Yttriée (ZrO ₂ /Y ₂ O ₃)	Solide	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $1/2O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	600-1000

Actuellement, les piles à combustibles utilisées sont principalement les piles à polymère solide (PEMFC) et les oxydes solides (SOFC).

Le plus gros débouché actuel des piles à combustible est la pile stationnaire qui permet de produire de l'énergie pour alimenter en électricité et en eau chaude des maisons et des bâtiments. L'intérêt est de pouvoir s'affranchir d'un réseau de distribution très coûteux dans les endroits isolés. A Paris, Dalkia a installé en 2006 une pile à combustible qui sert à

alimenter les 283 logements d'un immeuble. Cette pile est la première en France et en Europe pour sa puissance et sa technologie. D'une puissance de 180 kilowatts thermiques et 230 kilowatts électriques, elle permet de couvrir 20% des besoins en chauffage et en eau sanitaire.

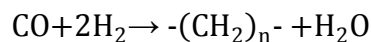
Il existe à l'heure actuelle quelques voitures fonctionnant grâce à une pile à combustible. La Chine et l'Inde s'intéressent beaucoup aux voitures à pile à combustibles. De nombreux prototypes (bus et véhicule particulier) ont été construits par des grands groupes (Nissan, Mercedes...) (Meillaud 2007). Il existe deux types de carburants possibles pour alimenter une pile à combustible, ceux directement utilisable par la pile (hydrogène, méthanol) et ceux dont la transformation permet de produire de l'hydrogène. De nombreuses recherches visent à développer une production embarquée d'hydrogène dans les véhicules électriques à piles à combustible.

3. Utilisation du gaz de synthèse

L'hydrogène est principalement obtenu par vaporeformage d'hydrocarbures qui forme du gaz de synthèse qui est un mélange de monoxyde de carbone et d'hydrogène. Ce mélange permet l'élaboration de carburants tels que le méthanol, le diméthyléther, le gaz naturel de synthèse et les carburants Fischer-Tropsch.

a. Procédé de Fischer-Tropsch

Le procédé de Fischer-Tropsch produit des hydrocarbures de longueurs de chaînes différentes à partir du gaz de synthèse. La réaction de Fischer-Tropsch nécessite l'utilisation de catalyseurs à base de fer ou de cobalt. L'équation stœchiométrique de cette réaction est :



Les procédés sont optimisés pour la production de cires (nombre de carbones > 20) qui sont ensuite transformées par hydrocraquage en diesel. Le procédé de Fischer-Tropsch opère à des pressions de l'ordre de 20 à 40 bars et à une température comprise entre 180-250°C. Il existe différentes technologies de réacteur (lit fixe, lit fluidisé, slurry) pour ce procédé. Pour la réaction de Fischer-Tropsch un ratio H_2/CO égal à 2 est recherché. Le gaz de synthèse issu du reformage des hydrocarbures contient des impuretés telles que des hydrocarbures avec un faible nombre de carbone et des oxydes de carbone et doit subir plusieurs transformations avant d'alimenter un réacteur Fischer-Tropsch :

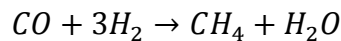
- Reformage du méthane : $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$
- Water gas shift : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- Suppression de CO_2 , par des amines par exemple, ce qui réduit la quantité de gaz inerte pour la synthèse de Fischer-Tropsch.

Cette production de carburants par synthèse Fischer-Tropsch a été exploitée par l'Allemagne pendant la seconde guerre mondiale et est actuellement utilisée dans les procédés SASOL (Afrique du sud), Shell SMDS (Malaisie) et PEARL (Qatar).

b. Production de gaz naturel synthétique

La production de gaz naturel synthétique est caractérisée par les étapes suivantes (Seiffert et al. 2009):

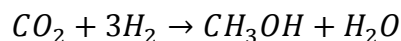
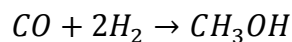
- Lavage et conditionnement du gaz de synthèse. Cette étape est très importante car elle permet d'éliminer les différentes impuretés, d'augmenter le rendement du procédé et de préserver le catalyseur de méthanation en aval.
- Méthanation du gaz de synthèse en méthane. Le gaz de synthèse est transformé en méthane et en eau selon la réaction catalytique fortement exothermique :



c. Production de méthanol et diméthyle éther

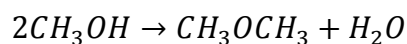
Le méthanol et le diméthyle éther sont des combustibles liquides qui présentent un intérêt car ils sont facilement stockables, ils pourraient donc être des nouveaux carburants.

Le méthanol peut être synthétisé par hydrogénation du monoxyde de carbone ou du dioxyde de carbone, contenu dans le gaz de synthèse, à une température d'environ 250°C et à une pression comprise entre 75 et 100 bar (Alazard-Toux 2006):



Le méthanol est actuellement principalement utilisé pour la synthèse du formaldéhyde, de l'acide acétique et du méthyltertobutyléther. Il est également utilisé en faibles quantités dans certains moteurs à combustion interne et peut alimenter des piles à combustibles fonctionnant à basse température et à pression atmosphérique. Le méthanol est également utilisé pour réagir avec des triglycérides pour la production de biodiesel.

Le diméthyle éther (DME) est synthétisé par déshydratation du méthanol :



Le DME est ensuite converti par une réaction catalytique en essence avec un rendement de 90%. Ce procédé est désigné par l'acronyme MTG (methanol-to-gasoline).

Une nouvelle voie de production de diméthyléther à partir du gaz de synthèse est en cours de développement :



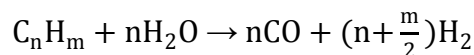
Le gaz de synthèse peut également réagir en présence d'un catalyseur à base de cobalt avec des oléfines pour former des aldéhydes, c'est ce qu'on appelle l'oxosynthèse ou la réaction de Roelen.

4. Production de l'hydrogène

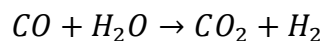
a. Moyens actuels

Actuellement, l'hydrogène est obtenu principalement à partir d'hydrocarbures et plus particulièrement à partir du gaz naturel, avec comme intermédiaire le gaz de synthèse (un mélange d'H₂ et de CO). Les technologies dominantes sont :

- le vaporeformage d'hydrocarbures : le principe est de porter à haute température (850-950°C) et à pression modérée (20-30 bar) un mélange d'hydrocarbures et de vapeur d'eau en présence d'un catalyseur (en général nickel) pour déclencher la réaction endothermique suivante :



Le monoxyde de carbone est soumis à un traitement à la vapeur d'eau selon la réaction :

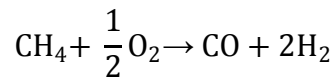


Dans le cas du reformage du gaz naturel, on obtient un gaz contenant jusqu'à 70% d'hydrogène. Après ces deux étapes, le résidu de CO atteint encore 0,3 à 0,8% ce qui est excessif si l'hydrogène est destiné à alimenter une pile à combustible. En effet, le monoxyde de carbone est un poison pour le catalyseur des électrodes. L'un des trois procédés suivants est alors utilisé pour achever la purification de l'hydrogène :

- l'oxydation partielle : $CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2$
- la méthanation : $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$
- l'adsorption sélective sur tamis moléculaire (Pressure Swing Adsorption PSA)

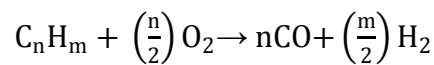
La réaction de vaporeformage est coûteuse à mettre en œuvre car elle est fortement endothermique et demande par conséquent un apport d'énergie important. C'est pour cela, que de nombreuses recherches ont lieu sur l'oxydation partielle qui est une réaction exothermique.

- le reformage par oxydation partielle : le principe est de porter à haute température (entre 1200 et 1500°C), sous une pression comprise entre 20 et 90 bars, un mélange de gaz naturel et d'air. Un catalyseur (par exemple Ni/SiO₂) peut être utilisé :



Le traitement du monoxyde de carbone se fait d'une manière identique à celle décrite précédemment.

On peut également produire de l'hydrogène à partir de l'oxydation partielle de « résidu sous vide ». Un résidu sous vide est ce qu'il reste de la distillation sous vide du pétrole, lui-même résidu de la distillation fractionnée du pétrole brut :



Les technologies d'oxydation partielle utilisées dans l'industrie sont principalement le procédé Shell et le procédé Texaco. Ce sont des procédés d'oxydation partielle *non catalytique*. Une de leurs caractéristiques est qu'ils peuvent traiter une grande variété de charges allant du gaz naturel aux résidus pétroliers contenant des teneurs élevées en soufre et en métaux. La composition des gaz de synthèse dépendent de la charge. Cependant, ils contiennent majoritairement CO et H₂ et des petites quantités de CO₂, CH₄, N₂ et H₂S (Marseu 1997)(Muenger et al. 1986).

La différence entre ces procédés réside dans des détails. Dans le procédé Shell, l'étape de désulfuration a lieu avant celle de conversion de CO alors que dans le procédé Texaco, elle a lieu après. Pour l'étape d'oxydation partielle proprement dite, les deux procédés comprennent un brûleur, une section de récupération des calories (une chaudière qui génère de la vapeur pour Shell et un schéma de refroidissement par trempe pour Texaco) et une section d'élimination des suies. Selon le procédé utilisé, le gaz de synthèse obtenu diffère au niveau de sa teneur en eau et de sa température (CEA 2004).

L'hydrogène est également le produit secondaire résultant de conversion chimique dans l'industrie pétrolière (craquage catalytique, vapocraquage...).

Actuellement, l'hydrogène est produit à partir d'hydrocarbures par les deux procédés décrits précédemment. Cependant, ils produisent de l'hydrogène avec une concentration en impuretés trop élevée pour une application directe dans les piles à combustibles.

De nombreuses recherches ont lieu sur la production d'hydrogène à partir d'eau car cette dernière est un composé chimique présent en très grande quantité sur terre (72% de la surface de la Terre est recouverte d'eau) et qui est une matière peu chère.

L'eau a également l'avantage de produire de l'hydrogène avec moins d'impuretés. A l'heure actuelle, l'électrolyse est le seul procédé industrialisé. L'électrolyse est la décomposition de l'eau par le passage d'un courant électrique :



Cette opération s'effectue dans une cellule constituée de deux électrodes séparées par un électrolyte. Ce dernier peut être de différentes natures (liquide, solide) selon le type d'électrolyse. Grâce à ce procédé, on obtient de l'hydrogène d'une grande pureté (> 99,99% en volume) mais à un coût élevé à cause du prix de l'électricité. L'hydrogène pourrait être produit pendant les heures creuses à partir d'électricité générée par l'industrie nucléaire.

b. Filières en recherche et développement

Vu que les matières fossiles vont se faire de plus en plus rares, il est nécessaire de développer des nouvelles technologies pour la production d'hydrogène :

- l'électrolyse à haute température : la dissociation de l'eau se fait par apport d'énergie. Dans le cas de l'électrolyse, l'énergie est apportée sous forme électrique. Cependant il est possible d'apporter une part de l'énergie sous forme de chaleur. L'une des voies envisagées pour porter la vapeur d'eau à la température requise est d'utiliser la chaleur produite par les réacteurs nucléaires.
- les cycles thermochimiques : le principe consiste à faire réagir à haute température de la vapeur d'eau avec diverses substances chimiques pour parvenir à un autre composé hydrogéné plus facile à décomposer que l'eau. Le cycle le plus connu est le procédé iode-soufre. Le rendement actuel de ce cycle est de 36%. Des recherches sont encore nécessaires afin d'optimiser chaque étape du cycle dans le but d'obtenir de meilleurs résultats (Tigreat 2008).
- la photosynthèse : certains organismes photosynthétiques, comme certaines algues vertes ou cyanobactéries, peuvent produire de l'hydrogène à partir de l'énergie solaire en utilisant l'eau (Association Française de l'hydrogène 2003).
- la gazéification de la biomasse : c'est une réaction thermochimique d'un solide combustible (le bois ou ses déchets, des composés celluloseux) en présence d'un composé gazeux (vapeur d'eau, oxygène, air,...). On obtient un mélange gazeux contenant du gaz de synthèse, des cendres et des goudrons. Pour obtenir de l'hydrogène utilisable, il faut donc purifier ce mélange gazeux.

5. Oxydation partielle catalytique d'hydrocarbures

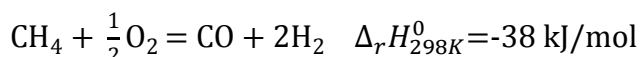
L'objectif de cette thèse est l'étude de *l'oxydation partielle catalytique du propane*. Dans ce paragraphe, nous discuterons du choix de ce réactif par rapport au gaz naturel couramment étudié, puis nous préciserons le choix du réacteur et du catalyseur.

a. Choix du réactif

i. Méthane

Le méthane est le principal constituant du gaz naturel. Les réserves actuelles de gaz naturel ont une durée de vie estimée à 70 ans environ si le rythme de consommation restait constant. Les gisements sont très localisés puisque 3 pays en possèdent plus de la moitié (26% en Russie, 15% en Iran et 14% au Qatar).

Actuellement, le gaz de synthèse est principalement produit par le vaporeformage du méthane mais c'est une réaction très endothermique. C'est pour cela que l'oxydation partielle du méthane est une alternative à la production de ce gaz :



Le principal avantage de cette réaction est son exothermicité. De plus, elle peut être couplée au reformage à la vapeur pour obtenir un procédé autothermique et un ratio H_2/CO proche de 2, qui est la valeur désirée pour la synthèse de Fischer-Tropsch.

Les conditions optimales pour l'oxydation partielle du méthane sont une température supérieure à 800°C, un ratio O_2/CH_4 initial de 0,5 et une pression faible (Zhu et al. 2001). La dilution des réactifs par un gaz inerte permet d'augmenter le rendement des produits. Lors de cette réaction, on peut produire en plus du gaz de synthèse, de l'eau, du dioxyde de carbone, de l'éthane et de l'éthylène, du méthanol et du formaldéhyde. Les catalyseurs actifs pour l'OPM sont des métaux nobles, des catalyseurs basés sur du nickel ou des oxydes de terre rare.

ii. Propane

Le propane provient des champs de gaz naturel et pétrole (gaz associés au gisement) pour plus de 60% et des raffineries du pétrole brut pour moins de 40%.

Le gaz naturel est principalement constitué de méthane (70-98%), mais il peut contenir, selon les gisements, également plusieurs sous-produits tels que le dioxyde carbone (0,2-9,3%), de l'azote (0,8-1,4%), du sulfure d'hydrogène (0-5%), du propane (0,4-8,4%), du butane (0,1-4,2%), et des hydrocarbures plus lourds. Les pourcentages de propane et butane contenus le gaz naturel sont extrêmement variable d'un gisement à l'autre (Clément 2009). La

Introduction générale

cryogénie est utilisée pour récupérer le propane contenu dans le gaz naturel. La technologie membranaire, qui utilise une membrane qui laisse passer préférentiellement un des composés du mélange est une solution envisageable (Castle n.d.).

Le pétrole brut contient aussi, en sortie de puits, des fractions importantes de gaz associés dissous, parmi lesquels le propane et le butane.

Le pétrole brut subit tout d'abord un prétraitement afin d'éliminer l'eau et les sels qu'il contient. Ensuite un procédé de distillation, basé sur des différences de volatilité, permet de séparer les différentes coupes pétrolières :

- gaz combustibles (C_1 , C_2)
- propane : directement commercialisable
- butane : directement commercialisable
- essence légère (C_5 - C_6)
- essence lourde (C_7 - C_{10})
- kérosène (C_{10} - C_{13})
- gasoil (C_{13} - $C_{20/25}$)
- résidu atmosphérique ($C_{20/25+}$)

On peut également obtenir du propane par craquage catalytique. C'est un procédé qui permet de transformer les « distillats sous vide » (C_{20} - C_{50}) en différentes coupes plus légères. Le catalyseur est un catalyseur acide constitué d'une zéolithe et d'une matrice à base de silice-alumine (Tocque 2010).

Les différentes coupes obtenues sont :

- Une coupe gaz (C_3 - C_4) : 15 à 25% en masse de l'effluent
- Une coupe essence : environ 50% en masse de l'effluent
- Une coupe gasoil : environ 20-30% en masse de l'effluent
- Une coupe slurry (HCO) : environ 5 à 15% en masse de l'effluent
- Du coke : 5% en masse de l'effluent

Les GPL (C_3 - C_4) représentent entre 2 et 3% de l'ensemble des produits obtenus. Selon sa provenance, une tonne de pétrole brut traitée donne 20 à 30 kg de GPL.

Le propane a la propriété d'être gazeux à la température et à la pression atmosphérique, mais il se liquéfie facilement dès qu'il est soumis à une pression relativement faible (8,7 bar à 21°C). A pression atmosphérique, sa température d'ébullition est de -42,1°C (Air liquide 2010). De plus, un litre de propane liquide libère 311 litres de gaz à 15°C et à 1 bar. Ces caractéristiques physiques lui confèrent un avantage du point de vue du stockage et du transport par rapport au gaz naturel. Le propane peut facilement être stocké liquide en citerne et ainsi alimenter une pile à combustible qui produirait de l'électricité et de la chaleur pour des habitations isolées.

b. Choix du réacteur

Les réactions catalytiques sont fréquentes dans l'industrie chimique et en particulier en pétrochimie.

On peut distinguer deux types de catalyse, la catalyse homogène qui correspond au cas où le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase (liquide ou gazeuse) et la catalyse hétérogène qui correspond au cas où le processus catalytique a lieu à l'interface entre le catalyseur et la phase contenant les réactifs et les produits. L'oxydation partielle catalytique d'hydrocarbures correspond à un processus de catalyse hétérogène où le catalyseur est solide et les réactifs et les produits sont gazeux.

Les réactions catalytiques (gaz-solide) ont lieu :

- soit dans des réacteurs à lit fixe : un réacteur tubulaire dans lequel est disposé un empilement de grains de catalyseur.
- soit dans des réacteurs à lit circulant : un réacteur dans lequel un ensemble de grains de catalyseur est entraîné par un fluide (en général gaz).
- soit dans des réacteurs nid-d'abeilles : multiples petits canaux dont la paroi est catalytique.

Ces types de réacteur présentent les inconvénients suivants pour une étude cinétique :

- profil de concentration en fonction de l'axe du réacteur
- contrôle de température difficile (point chaud, profil de température,...) pour le lit fixe et le réacteur nid-d'abeilles.
- attrition des particules pour le lit circulant
- impossibilité de faire varier de façon fiable le rapport surface/volume dans les cas du lit fixe et du lit circulant (Houzelot 2005) (Naccache 2005).

Le réacteur utilisé dans cette étude est un réacteur « catalytique auto agité » par jets gazeux créé au sein du laboratoire et qui satisfait les critères de David et Matras. Dans ce cas, le volume gazeux du réacteur est parfaitement agité, il n'y a donc pas de gradient de température et de concentration. De plus, un autre avantage de notre réacteur est la capacité à pouvoir faire varier le rapport surface de catalyseur/volume de gaz. Grâce à cela on peut observer l'influence des réactions surfaciques par rapport aux réactions en phase gazeuse.

c. Choix du catalyseur

Il existe deux grandes familles de catalyseur solide (Deutschmann et al. 2009) :

- Les catalyseurs non supportés :
 - Les oxydes métalliques : ce sont des composés oxygénés dans lesquels l'atome d'oxygène est très électronégatif. Exemple : Al_2O_3 , SiO_2 , MgO et les oxydes des métaux de transition.
 - Les métaux ou des alliages métalliques peuvent être utilisés comme catalyseur non supporté dans peu de cas. Des grilles métalliques peuvent être utilisées pour des réactions très exothermiques qui requièrent un lit catalytique de faible hauteur. Exemple : une grille de platine-rhodium est utilisée pour l'oxydation de l'ammoniac dans le procédé de production d'acide nitrique.
 - Le carbone peut également être utilisé comme catalyseur. Cependant, la surface chimique des carbones est assez complexe.
- Les catalyseurs supportés : ils jouent un rôle important dans de nombreux procédés industriels. Le support fournit une grande aire surfacique et stabilise la dispersion des composés actifs. Les interactions phase active-support sont dictées par la chimie du support. Bien que le support soit souvent considéré comme inerte, ce n'est pas toujours le cas. Les supports peuvent interférer avec le procédé catalytique. Ce sont généralement des matériaux poreux ayant une forte thermostabilité. Les principaux supports sont des oxydes binaires comme par exemple Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 et MgO . Le carbone et le carbure de silicium sont également utilisés.

Afin de faciliter la modélisation de la réaction avec catalyseur, nous avons décidé d'utiliser un catalyseur non supporté.

Le meilleur choix de catalyseur pour produire du gaz de synthèse riche en hydrogène par l'oxydation catalytique partielle des alcanes de faible masse molaire est le rhodium (Silberova et al. 2005)(Enger et al. 2008)(Aartun et al. 2005). Le nickel n'est pas le meilleur catalyseur car il peut être facilement oxydé et s'effrite facilement à très haute température (Aartun et al. 2004). D'autres études ont été faites sur l'utilisation d'un catalyseur à base de platine afin de produire de l'hydrogène (Corbo & Migliardini 2007)(Shiraga et al. 2007).

Cependant, ces métaux coûtent relativement cher (Pt : 59 000€/kg, Rh : 92 000€/kg). L'oxyde de lanthane avait déjà prouvé son efficacité dans l'oxydation partielle du méthane et dans le couplage oxydant du méthane. C'est un composé qui est très sensible vis-à-vis de certaines espèces comme l'eau et le dioxyde de carbone. Les catalyseurs à base d'oxyde de lanthane peuvent présenter différentes phases mais à 850°C, il n'y a plus qu'une seule phase observée, La_2O_3 .

Cependant, l'oxyde de lanthane en contact avec l'air ambiant forme des carbonates qui se détruisent à des températures relativement élevées. Dans nos conditions expérimentales, il

n'y a pas destruction des carbonates formés au cours de la réaction, l'oxyde de lanthane en tant que catalyseur n'est pas stable (cf annexe 1).

En concertation avec le Laboratoire des Matériaux, Surface et Procédés pour la Catalyse (C. Courson et A. Kiennemann), nous avons décidé d'utiliser l'oxyde de cérium comme catalyseur. CeO_2 est connu pour être un « oxy-transporteur » c'est-à-dire qu'il est capable de stocker et fournir de l'oxygène en fonction du milieu qui l'entoure.

6. Conclusion

Ce chapitre avait pour but de présenter le contexte général et de présenter l'intérêt de ce travail dans le domaine énergétique.

Au rythme de consommation actuel et selon les connaissances actuelles, les réserves en énergie fossile seront épuisées avant la fin du XXI^{ème}. L'utilisation de l'hydrogène est donc l'une des solutions envisagées pour l'avenir énergétique. L'hydrogène est utilisé actuellement dans l'industrie chimique (synthèse de l'ammoniac, méthanol, ..) et dans le raffinage du pétrole. De nombreuses recherches sont faites actuellement sur l'utilisation de l'hydrogène à des fins énergétiques (moteurs à combustion interne, pile à combustible, ...).

A l'heure actuelle, l'hydrogène est obtenu principalement à partir d'hydrocarbures et plus particulièrement à partir de gaz naturel. Les technologies dominantes sont le vaporeformage et le reformage par oxydation partielle. L'avantage de ce dernier procédé est son exothermicité. Cependant, l'oxydation partielle nécessite une température élevée. C'est pourquoi nous avons étudié l'oxydation partielle catalytique du propane. Ce dernier a l'avantage de se liquéfier facilement. Le propane pourrait être stocké liquide en citerne et ainsi alimenter une pile à combustible qui produirait de l'électricité et de la chaleur pour des habitations isolées. De plus, l'utilisation d'un catalyseur a l'avantage de développer un procédé plus économique.

L'objectif de ce travail est donc l'étude de l'**oxydation partielle catalytique du propane** pour la production d'hydrogène. Le but de cette thèse est l'étude cinétique expérimentale de cette réaction ainsi que la validation d'un mécanisme hétéro-homogène détaillé pour l'oxydation partielle catalytique du propane.

Le présent mémoire se compose de cinq chapitres et d'une conclusion :

- Le premier chapitre est un état de l'art des réactions hétéro-homogènes et en particulier l'oxydation partielle catalytique des hydrocarbures.
- Le second chapitre présente le montage expérimental et les moyens analytiques

Introduction générale

- Le troisième chapitre décrit une étude cinétique détaillée de l'oxydation partielle du propane en phase gazeuse, sans catalyseur. Les résultats d'une étude expérimentale paramétrique et ceux issus de simulation sont présentés.
- Le quatrième chapitre présente l'étude cinétique expérimentale en présence de catalyseur, l'oxyde de cérium. Différents paramètres opératoires ont été étudiés.
- Le cinquième chapitre porte sur le développement et la validation d'un mécanisme hétéro-homogène pour modéliser l'oxydation partielle catalytique du propane en présence d'oxyde de cérium.

CHAPITRE 1: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'oxydation partielle catalytique du propane est une réaction catalytique à relativement haute température et devrait donc comporter une part de réactions radicalaires se déroulant en phase gazeuse et une part de réactions catalytiques à la surface du catalyseur comme c'est le cas des réactions du couplage oxydant du méthane (OCM) ou de l'oxydation partielle catalytique du méthane (OPM).

Dans ce chapitre, nous ferons un point bibliographique sur ces réactions « hétéro-homogènes » mais aussi sur la réaction d'oxydation en phase gazeuse (sans catalyseur) des hydrocarbures et pour finir nous développerons l'oxydation partielle catalytique des hydrocarbures pour la production d'hydrogène.

1. Réactions hétéro-homogènes

Certaines réactions catalytiques sont mises en œuvre à "haute température" (600-1000°C) et, en particulier pour des réactions d'oxydation d'hydrocarbures, la présence de réactions radicalaires en phase gazeuse est inéluctable à ces températures. En effet ces réactions d'oxydation d'hydrocarbures fonctionnent en phase gazeuse sans catalyseur. Des réactions radicalaires en phase gazeuse « homogène » sont donc associées à des réactions catalytiques « hétérogènes ». Le mécanisme de ces « réactions hétéro-homogènes » peut donc être composé des deux mécanismes (phase gazeuse et surface) fonctionnant de façon parallèle, ou fortement couplés par l'intermédiaire des radicaux avec des processus de type Eley-Rideal. C'est le cas, en particulier, de la réaction catalytique du "Couplage Oxydant du Méthane" où le catalyseur génère des radicaux qui partent dans la phase gazeuse et interviennent alors dans des réactions radicalaires se déroulant en phase gazeuse.

Les réactions catalytiques hétéro-homogènes relèvent donc de deux disciplines : la catalyse et la cinétique en phase gazeuse. La réaction catalytique du "Couplage Oxydant du Méthane" qui produit des oléfines a été la première considérée comme « hétéro-homogène » ; c'est également le cas de l'"oxydation partielle du méthane" qui produit du gaz de synthèse ($\text{CO} + \text{H}_2$) mais probablement aussi la combustion catalytique, la conversion directe du méthane en formaldéhyde ou méthanol (Bobrova et al. 2007), l'oxydation catalytique d'autres hydrocarbures (Zerkle et al. 2000)(Bharadwaj & Schmidt 1995), et également, à basse température (ambient), l'oxydation photocatalytique de COV avec TiO_2 en présence d'humidité qui génère des radicaux $\text{HO}\cdot$ dans la phase gazeuse (Vincent et al. 2008).

Il y a également des réactions hétéro-homogènes « non catalytiques » qui couplent un mécanisme radicalaire en phase gazeuse à un mécanisme hétérogène gaz/solide : c'est le cas des réactions de CVD telles que le dépôt de diamant (Frenklach & Wang 1991) ou de (pyro)carbone obtenu à partir de la pyrolyse en phase gazeuse d'hydrocarbures. Les réactions de coccage de réacteur d'un steam-cracking (Wauters & Marin 2002), la formation des suies (Celnik et al. 2008), ... sont aussi des réactions hétéro-homogènes. Les « effets de paroi »

parfois observés lors de l'étude de réactions en phase gazeuse sont également des réactions hétéro-homogènes.

Ces différentes réactions hétéro-homogènes sont détaillées ci-après et plusieurs ont fait l'objet d'études au sein du laboratoire.

a. Le couplage oxydant du méthane

La première réaction identifiée comme une réaction hétéro-homogène est la réaction dite du « **couplage oxydant du méthane** » qui a été découverte par Keller et Bhasin (Keller & Bhasin 1982) en 1982 et dont la part homogène a été mise en évidence par l'équipe du professeur Lunsford en 1985 par RPE (résonance paramagnétique électronique) (Driscoll & Lunsford 1985)(Driscoll et al. 1985)(Ito & Lunsford 1985). Cette équipe a en effet mis en évidence la présence de radicaux au-dessus du lit catalytique.

La réaction de couplage oxydant du méthane met en jeu les réactifs CH_4/O_2 (≈ 4) en présence d'un catalyseur adéquat (par exemple oxyde de terres rares), à des températures variant entre 700 et 1000°C, en vue de produire de l'éthylène (Choudhary & Uphade 2004). Malgré de nombreuses études, notamment sur le choix du catalyseur (composés alcalins, alcalino terreux, les composés de lanthanide et d'actinides ou d'autres composés métalliques) (Amenomiya et al. 1990), les rendements obtenus en éthylène restent inférieur à 25% comme on peut l'observer sur le graphique suivant (Mc Carty et al. 1989) :

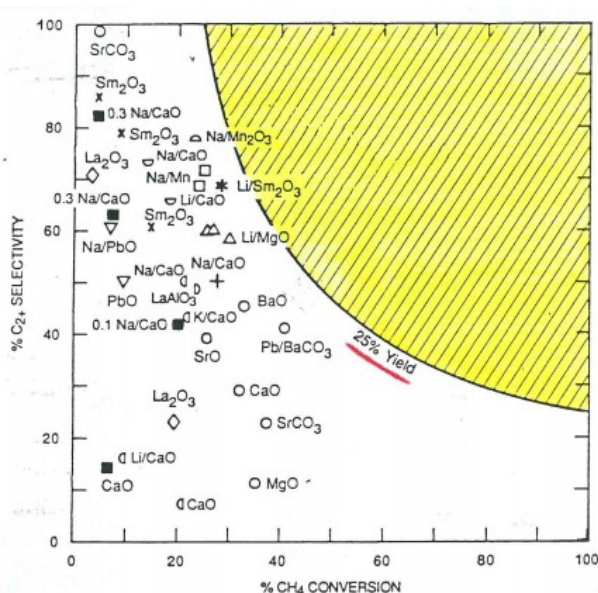


Figure 1: Sélectivité en oléfines en fonction de la conversion du méthane

La réaction du couplage oxydant du méthane est extrêmement complexe : elle comprend une part catalytique couplée à des réactions radicalaires en phase gazeuse par l'intermédiaire de radicaux.

La littérature publiée sur le sujet depuis 1982 est très abondante. D'un point de vue modélisation, on peut citer par exemple :

- L'équipe de Labinger (Labinger & Ott 1987) : formation hétérogène de CO_2 (formation primaire et formation à partir de C_2H_4 , C_2H_6 et des C_3^+)
- Les travaux de Baerns (Zanthoff & Baerns 1990)
- Les travaux de Gutman (Feng et al. 1991)
- Les travaux de Mc Carty (Mc Carty 1992): adsorption dissociative de l'oxygène, amorçage catalytique, oxydation des radicaux méthyles à la surface du catalyseur conduisant au formol, réaction des produits possédant une liaison C-H avec un oxygène de surface.
- L'université de Ghent (Laboratory for Chemical Technology) (Sun et al. 2008)(Thybaut et al. 2011) : modèle micro-cinétique.

Au sein de notre laboratoire, le couplage oxydant du méthane a été étudié en présence de La_2O_3 . Une première thèse en 1993 avait été réalisée par P.Barbé (Barbé 1993)(Marquaire et al. 1994)(Barbé et al. 1994)(Barbé et al. 1996). Ce travail a permis de proposer et de valider un réacteur spécifique de conception originale, adapté à l'étude des réactions hétéro-homogènes : le réacteur auto agité catalytique. Ce dernier est d'ailleurs celui employé dans nos travaux. Cette étude a mis en évidence l'importance des réactions en phase gazeuse couplées aux réactions de surface (par l'intermédiaire des radicaux méthyles) et elle a permis d'expliquer la limitation observée du rendement en éthylène. Ces recherches se sont poursuivies dans le cadre de la thèse de N. Guéritey (Gueritey 1996)(Marquaire et al. 1997). Un nouveau réacteur a été mis en œuvre, il permet des temps de passage de l'ordre de la milliseconde (1000 fois plus courts qu'avec le réacteur auto-agité catalytique), alors que le temps de contact peut être identique. Cette étude a mis en évidence que la conversion du méthane et la formation de CO_2 est principalement contrôlées par les réactions catalytiques, alors que les formations de CO , C_2H_6 et C_2H_4 sont contrôlées par des réactions en phase gazeuse (Marquaire et al. 1997).

Plus récemment, Simon et al. ont réalisé une modélisation détaillée de ces résultats expérimentaux en utilisant le logiciel « Chemkin-Surface » (Simon et al. 2004)(Simon et al. 2007). A partir cette étude, ils ont pu écrire un schéma réactionnel simplifié :

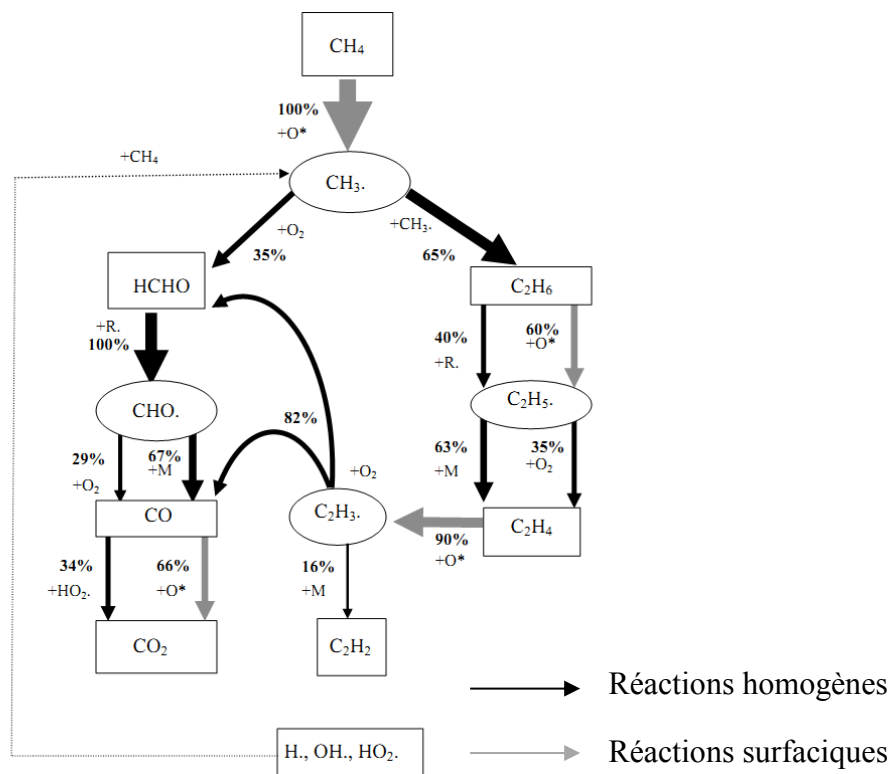


Figure 2 : Mécanisme du couplage oxydant en présence de La_2O_3 ($T = 1023 \text{ K}$, $X_{\text{CH}_4} = 10\%$)

Les principaux catalyseurs utilisés pour le couplage oxydant du méthane sont les oxydes de terres rares. La nature des sites actifs fait l'objet de nombreuses controverses. De nombreuses espèces actives sont proposées et peuvent être des candidats pour des sites oxygénés réactifs pour le couplage oxydant. Les hypothèses sont l'anion O^- , l'anion superoxyde O_2^- , l'anion oxyde O^{2-} et l'anion peroxyde O_2^{2-} (Lacombe et al. 1995)(Islam et al. 1994).

Les nombreuses recherches réalisées sur le couplage oxydant du méthane n'ont pas conduit à des procédés industriels, en raison d'un rendement en C_2 insuffisant ($< 25\%$, cf Figure 1), à cause des limitations suivantes :

- C'est un procédé opérant à des températures élevées (généralement entre 750 et 1000°C). Il est donc nécessaire d'utiliser un catalyseur avec une haute stabilité thermique.
- Puisque les composés désirés (produits carbonés en C_2) sont plus réactifs que le méthane, une forte sélectivité dans ce procédé ne peut être obtenue qu'à faible conversion en méthane.

- Quand un faible ratio O_2/CH_4 est utilisé pour l'alimentation du procédé, la sélectivité en produits carbonés en C_2 est élevée mais la conversion en méthane et le ratio éthylène/éthane sont faibles. Au contraire, quand un ratio O_2/CH_4 élevé est utilisé, la sélectivité en C_2 est faible et le procédé devient dangereux et plus exothermique puisque la réaction de combustion devient importante.

- La concentration en éthylène dans le flux de sortie est faible et comme le coût de séparation de l'éthylène est élevé, la séparation devient peu rentable.

L'étude du couplage oxydant du méthane se poursuit lors de recherches universitaires utilisant des nouvelles techniques (réacteurs membranes, couplage de réaction endo et exothermique). On peut citer par exemple le projet européen OCMOL (Group 2012) qui a pour but de développer un procédé pour l'exploitation des réservoirs de gaz à faible contenance.

b. L'oxydation partielle catalytique du méthane

L'oxydation partielle catalytique du méthane est également une réaction hétéro-homogène. Cette réaction produit principalement du gaz de synthèse à partir du méthane. Pour obtenir de bons résultats, il est nécessaire de travailler avec un ratio CH_4/O_2 de 2 (rapport stœchiométrique). Cette réaction sera développée plus en détail dans le paragraphe 3 suivant.

c. La combustion catalytique

La **combustion catalytique des hydrocarbures** est considérée également comme une réaction hétéro-homogène. De nombreux composés ont été étudiés : propane (Karagiannidis et al. 2009), méthane (Karagiannidis et al. 2007) mais aussi des petites molécules comme l'hydrogène (Mantzaras et al. 2009) et le monoxyde de carbone (Ghermay et al. 2011). Les principaux catalyseurs pour ces réactions sont le platine et le palladium qui sont des catalyseurs très efficaces pour la combustion des hydrocarbures.

d. Autres réactions hétéro-homogènes

i. Effets de parois

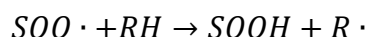
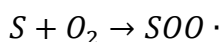
Une réaction se produisant au sein d'une phase unique (généralement gazeuse) peut se révéler ne pas être une véritable réaction homogène, en raison « **d'effets de parois** ». La réaction n'est alors pas purement homogène mais plutôt hétéro-homogène. Ce phénomène dépend de la réaction, de la nature de la surface et du rapport surface/volume du réacteur.

Ces effets de parois peuvent être dus :

- A une réaction hétérogène, indépendante de la réaction homogène et qui se produit en parallèle à celle-ci.
- Ou à des processus hétérogènes étroitement liés aux processus homogènes : processus d'amorçage hétérogènes conduisant à une accélération de la réaction globale ou processus de terminaison hétérogènes dont la conséquence est une inhibition de la réaction.

Il a été reporté par de nombreux auteurs que les métaux mais aussi le quartz ne sont pas totalement inerte pour certaines réactions et conditions (e.g. Thomas et al. 1992).

Dans le cas de l'oxydation partielle homogène du propane, nous pouvons citer l'étude d'Albright et Winter (Albright & Winter 1966) sur les effets surfaciques dans des réacteurs ouvert et fermé en verre. Les effets de surface sont importants durant l'oxydation partielle en phase gazeuse des alcanes légers. Un film carboné est formé sur les parois du réacteur durant l'oxydation du propane. La composition de la surface du réacteur en verre ou en métal change durant l'oxydation. L'amorçage peut se dérouler à la surface selon :



La surface S adsorbe l'oxygène pour produire des radicaux peroxy qui vont ensuite réagir avec des hydrocarbures pour arracher un atome d'hydrogène et ainsi former un radical alkyle.

Lorsque le rapport surface/volume du réacteur est élevé, il peut être nécessaire de prendre en compte les réactions à la surface du réacteur. Ce qui est le cas dans les réacteurs annulaires qui sont souvent utilisés pour obtenir des temps de contact très faibles (de l'ordre de la milliseconde) (Beretta, Baiardi, et al. 1999)(Schmidt 2000).

ii. Dépôt de pyrocarbone

Les **composites carbone-carbone** sont fabriqués par infiltration chimique en phase vapeur ; des hydrocarbures sont pyrolysés à haute température et basse pression pour obtenir une matrice de pyrocarbone qui enveloppe un renfort poreux constitué de fibres de carbone. Cette réaction est également une réaction hétéro-homogène couplant les réactions de pyrolyse d'hydrocarbures en phase gazeuse produisant les précurseurs susceptibles de conduire au dépôt par l'intermédiaire de réactions hétérogènes (Norinaga & Deutschmann 2007).

La formation de pyrocarbone par pyrolyse du propane a été étudiée au sein de notre laboratoire (Ziegler 2004) (Lacroix 2009). Le réacteur utilisé est le réacteur auto-agité catalytique. Un mécanisme comprenant une partie homogène et une partie hétérogène a été validé dans leurs conditions expérimentales. Ils ont mis en évidence que la production de pyrocarbone est principalement due à un dépôt des radicaux méthyles et des petites espèces

insaturées (acétylène, éthylène) (Lacroix et al. 2010)(Lacroix et al. 2009)(Ziegler-Devin et al. 2007).

Les réactions hétéro-homogènes couvrent donc un large domaine. Afin d'étudier l'oxydation partielle du propane en présence d'un catalyseur, il est d'abord nécessaire d'étudier cette réaction sans catalyseur.

2. Oxydation partielle d'hydrocarbures sans catalyseur

Un très grand nombre d'études concernent la combustion des hydrocarbures (l'objectif est l'oxydation totale conduisant à H_2O et CO_2 et de la chaleur). Ces études sont pour une part menée dans des conditions d'oxydation « hors flamme » et pour des richesses ϕ variant autour de la stœchiométrie.

L'oxydation partielle d'hydrocarbures produit du gaz de synthèse et pourrait donc être utilisé pour la génération d'hydrogène.

a. Oxydation partielle du méthane

L'oxydation du méthane en phase gazeuse fait l'objet de très nombreuses études mais plutôt dans des conditions de combustion. En fonction du ratio O_2/CH_4 , les produits de la réaction ne sont pas les mêmes :

Tableau 4 : Différentes réactions stœchiométriques impliquant le méthane et l'oxygène comme réactifs

Réaction	ΔG^0 (kcal.mol ⁻¹)			
	400 K	600 K	800 K	1000 K
1. $CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow \frac{1}{2} C_2H_4 + H_2O$	-34,6	-35,1	-35,8	-36,4
2. $CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow \frac{1}{2} C_2H_6 + \frac{1}{2} H_2O$	-18,4	-17,1	-15,8	-14,5
3. $CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CH_3OH$	-25,4	-23,0	-20,5	-18
4. $CH_4 + O_2 \rightarrow HCHO + H_2O$	-69,0	-70,0	-70,8	-71,2
5. $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$	-191,3	-191,3	-191,3	-191,3
6. $CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	-25,0	-33,9	-43,1	-52,5

L'oxydation partielle du méthane correspond à la réaction 6. Lors de cette réaction, il y a production de gaz de synthèse, d'eau, de dioxyde carbone, d'éthane, d'éthylène, de méthanol et de formaldéhyde. Les conditions qui paraissent optimales pour la production du gaz de synthèse sont un ratio O_2/CH_4 initial de 0,5 (rapport stœchiométrique), 1200°C et 1 atm. La dilution des réactifs augmente la sélectivité en H_2 à des températures inférieures à 1200K. Une faible pression est favorable à la production de gaz de synthèse, même si une température élevée peut supprimer l'effet de la pression.

La figure 3 situe au niveau thermodynamique l'oxydation partielle du méthane par rapport aux autres réactions d'oxydation du méthane (York et al. 2003):

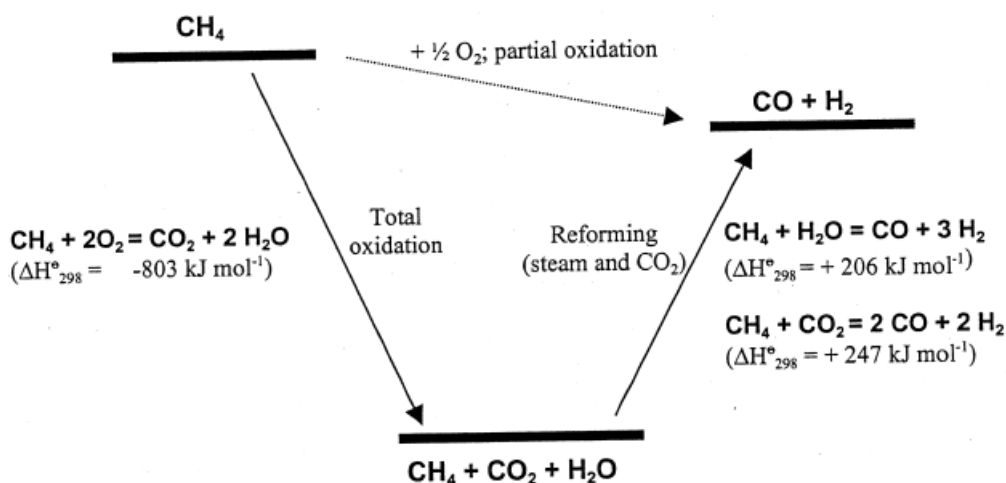


Figure 3 : Représentation thermodynamique de l'oxydation partielle du méthane.

L'oxydation partielle est légèrement exothermique alors que le reformage à la vapeur est très endothermique. Un réacteur d'oxydation partielle est donc plus économique à chauffer. De plus, il peut être combiné à des réactions endothermiques comme le reformage à la vapeur ou le dry reforming avec CO₂ pour en faire un procédé encore plus économe en énergie.

Le ratio H_2/CO produit par l'oxydation partielle du méthane est d'environ 2, ce ratio est idéal pour les procédés en aval, en particulier pour la synthèse du méthanol et pour la synthèse Fischer Tropsch. De plus, les gaz provenant de l'oxydation partielle du méthane ont une teneur faible en CO₂.

Le mécanisme d'oxydation partielle du méthane est à la base des mécanismes pour la combustion du gaz naturel. Il existe de nombreux mécanismes proposés pour modéliser cette réaction. Nous pouvons citer, par exemple :

- Le mécanisme GRI-Mech 3.0 (Smith et al. 1999): il est régulièrement mis à jour.
- Le mécanisme de l'université anglaise de Leeds (Turanyi et al. n.d.) (Hughes et al. 2001) : oxydation de l'hydrogène, du monoxyde de carbone, de l'éthane, de l'éthylène en plus du méthane.

- Le mécanisme développé par Konnov (Konnov et al. 2004): oxydation du méthane, combustion des hydrocarbures C_2 - C_3 et leurs dérivés, la chimie N-H-O, la chimie des NO_x .
- La base C_0 - C_2 (Barbe et al. 1995) : le mécanisme inclut toutes les réactions (C/H/O) faisant intervenir les espèces contenant moins de 3 atomes de carbone
- Le mécanisme de Dagaut (Dagaut et al. 1991)
- Le mécanisme GDF-Kin 3.0 (El bakali et al. 2006) : combustion du gaz naturel, combustion de C_2H_6 et C_3H_8 , formation de NO_x , influence de H_2 et CO_2 .

Tous ces mécanismes détaillés représentant la combustion du méthane ont été validés surtout dans des conditions proches de la stœchiométrie ou dans des conditions pauvres en hydrocarbures. L'utilisation de ces mécanismes dans des conditions riches en hydrocarbures (situation équivalente à l'oxydation partielle) a montré parfois des écarts assez importants par rapport aux expériences.

Malgré ces constations, de nombreuses équipes ont utilisés ces mécanismes détaillés de combustion du méthane pour modéliser un procédé d'oxydation partielle du méthane. Nous pouvons citer, par exemple, Dhamrat et al. qui ont utilisé le mécanisme GRI-Mech 3.0 pour étudier la conversion du méthane en hydrogène dans un réacteur en milieu poreux et constatent un bon accord en terme de production d'hydrogène entre la simulation et l'expérience, bien que la simulation surestime la température du système (Dhamrat & Ellzey 2006). Benilov et al. ont utilisé le mécanisme GRI 3.0 et celui de Leeds pour calculer les profils d' H_2 et de CO dans un plasma chaud et ont constaté que le mécanisme prédisait exactement les profils de concentration d'hydrogène et de monoxyde de carbone (Benilov & Naidis 2006). Au sein de notre laboratoire, Zhang et al. ont obtenu de bons résultats en utilisant le mécanisme GRI-Mech 3.0 pour modéliser la production de formaldéhyde dans un microréacteur (Zhang et al. 2011). Fleys et al. ont utilisé la base C_0 - C_2 pour modéliser la réaction d'oxydation partielle du méthane pour la production d'hydrogène (Fleys, Simon, et al. 2007a). A partir de cette étude, une analyse de flux a pu être réalisée afin d'identifier les voies de consommation des différentes espèces (Fleys 2006) :

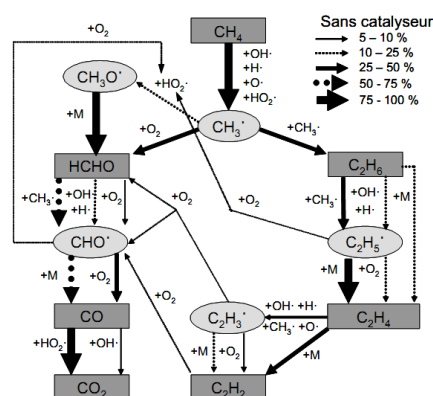


Figure 4 : Analyse de flux sans catalyseur à $850^\circ C$, $\tau = 3s$, $CH_4/O_2 = 2$, $X_{CH_4} = 7\%$ et $X_{O_2} = 10\%$

Quand le ratio O_2/CH_4 est plus élevé que 2, une oxydation totale du méthane est obtenue, il n'y a pas formation de H_2 et CO :



Quand le ratio O_2/CH_4 est compris entre 0,5 et 2 (pour des températures supérieures à 800°C), l'oxydation partielle et la combustion totale du méthane coexistent produisant un mélange d' H_2 , CO , H_2O et CO_2 . L'oxygène est complètement consommé. Pour des ratios inférieurs à 0,5, les produits principaux sont H_2 et CO .

La température a un effet important sur le rendement en H_2 et CO . A basse température, le méthane n'est pas complètement converti. A haute température, les réactions d'oxydation partielle dominent, et le rendement en hydrogène et en monoxyde de carbone augmente. L'oxydation partielle du méthane requière une température supérieure à 800°C . La formation d'autres hydrocarbures comme C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CH_3OH , $HCHO$ et $HCOOH$ peut également être observée durant l'oxydation partielle du méthane, mais souvent en faible quantité. Le rendement de ces produits varie avec les conditions (ratio O_2/CH_4 , temps de passage, température). Dans des conditions où le mélange réactionnel est riche en hydrocarbures et à des températures élevées, les concentrations en C_2H_4 et C_2H_6 peuvent atteindre des valeurs significatives.

b. Oxydation partielle du propane

Un certain nombre de données sur l'oxydation du propane peuvent être trouvée dans la littérature. Cependant, peu de modèles cinétiques existent à haute température. Nous développerons deux travaux, l'un à des températures élevées et l'autre à températures plus basses. Le mécanisme réactionnel évolue principalement avec la température.

L'oxydation du propane à haute température dans un réacteur auto-agité par jets gazeux a été étudiée expérimentalement par Dagaut (Dagaut et al. 1992) ($900 \leq T/K \leq 1200$; $1 \leq P/\text{atm} \leq 10$; $0,15 \leq \phi$ [richesse] ≤ 4). Les réactifs sont dilués dans de l'azote ($> 99\%$). Le réacteur est une sphère en silice de 4 cm de diamètre. Il est équipé de 4 tuyères de 1 mm de diamètre. On considère qu'il est parfaitement agité pour des temps de séjour compris entre 0,01 et quelques secondes. Les gaz sont préchauffés avant injection dans le but de réduire le gradient de température au sein du réacteur. A partir des résultats, un schéma cinétique a été développé. Le mécanisme comprend un sous-mécanisme C_1 - C_2 et un sous-mécanisme C_3 - C_4 , et contient 391 réactions et 57 espèces. Les résultats expérimentaux sont comparés à ceux de la simulation comme le montre la Figure 5 pour valider le mécanisme. Il y a en général un bon accord entre la simulation et les résultats expérimentaux.

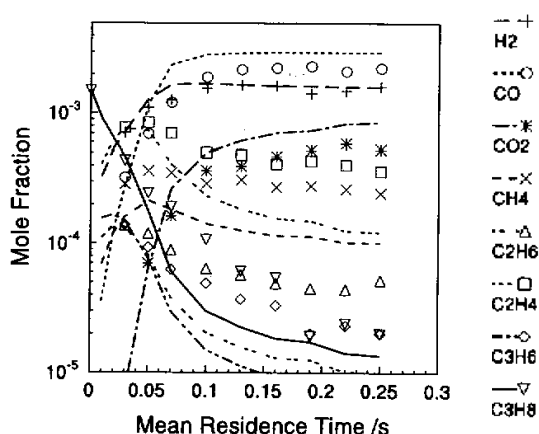


Figure 5 : Fractions molaires des espèces dans le réacteur auto-agité avec un mélange C_3H_8 - O_2 - N_2 (0,15%-0,5%-99,35%) à une pression de 1 atm. Les points représentent les données expérimentales alors que les courbes représentent la simulation

Dagaut a réalisé une étude des flux de réaction (Figure 6) pour le propane à 5 atm (pression totale avec 99% d'inerte) dans le but de mieux comprendre le mécanisme de consommation du réactif :

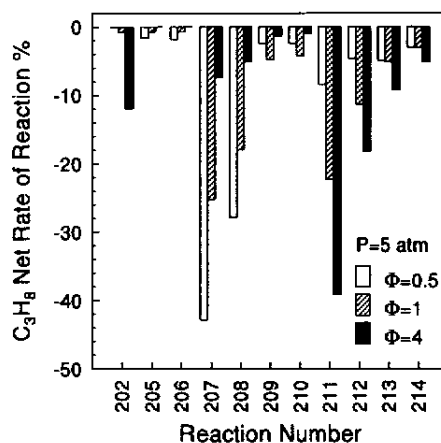


Figure 6 : Vitesse de réactions du propane

Légende :

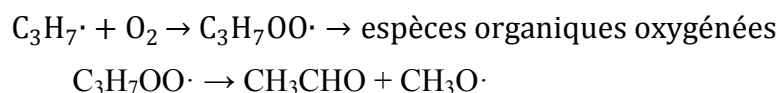
Réaction 202	$C_3H_8 = C_2H_5 \cdot + CH_3 \cdot$
Réaction 203	$C_3H_8 + O_2 = n - C_3H_7 \cdot + HO_2 \cdot$
Réaction 204	$C_3H_8 + O_2 = i - C_3H_7 \cdot + HO_2 \cdot$
Réaction 205	$C_3H_8 + HO_2 \cdot = n - C_3H_7 \cdot + H_2O_2$
Réaction 206	$C_3H_8 + HO_2 \cdot = i - C_3H_7 \cdot + H_2O_2$
Réaction 207	$C_3H_8 + HO \cdot = n - C_3H_7 \cdot + H_2O$
Réaction 208	$C_3H_8 + HO \cdot = i - C_3H_7 \cdot + H_2O$
Réaction 209	$C_3H_8 + O \cdot = n - C_3H_7 \cdot + HO \cdot$

Réaction 210	$C_3H_8 + O \cdot = i - C_3H_7 \cdot + HO \cdot$
Réaction 211	$C_3H_8 + H \cdot = n - C_3H_7 \cdot + H_2$
Réaction 212	$C_3H_8 + H \cdot = i - C_3H_7 \cdot + H_2$

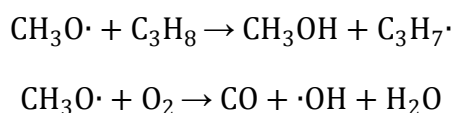
L'analyse des flux a montré que le propane réagit initialement par décomposition thermique et par réaction avec l'oxygène. L'importance de ces chemins dépend de la température puisque leur énergie d'activation diffère d'un facteur 3. Les voies dépendent principalement de la richesse ϕ et de la pression. A partir de ces résultats, il apparaît que le propane est principalement converti en radicaux propyles. Dans ces conditions d'étude, la formation de $n\text{-}C_3H_7\cdot$ domine celle de $i\text{-}C_3H_7\cdot$. Le radical n -propyle réagit principalement par décomposition thermique. Le radical i -propyle réagit par décomposition thermique et par réaction avec le dioxygène. L'oxydation du propane produit principalement CO , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 et C_3H_6 comme produits intermédiaires.

Satterfield et al. ont étudié l'oxydation partielle du propane dans un réacteur continu (Satterfield & Wilson 1954). Cette étude avait pour but de clarifier le mécanisme à « basse température », en particulier le rôle du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Les conditions expérimentales sont les suivantes : température d'entrée des gaz entre 350 et 475°C, ratio molaire propane/oxygène entre 5,6 et 12,3 et temps de séjour compris entre 3,2 et 11,2 secondes. Le mécanisme de l'oxydation du propane est intéressant à étudier car c'est l'hydrocarbure qui a la plus faible masse molaire contenant des carbones primaires et secondaires. A basse température, une des étapes importante implique la formation d'hydroperoxyde alkyle ou de radicaux alkyle peroxy, qui se décomposent pour former des aldéhydes, du méthanol, du monoxyde de carbone et certains autres radicaux. Le propylène, l'éthylène, l'hydrogène, le méthane et le peroxyde d'hydrogène sont également des produits intermédiaires dans ces conditions. Le dispositif expérimental utilise un réacteur continu tubulaire en verre borosilicate, précédé d'un préchauffage des gaz et suivi d'un condenseur à l'eau. Dans les conditions étudiées, les 2 produits majoritaires sont l'eau et le propylène. A 450°C, on observe une formation préférentielle de l'éthylène et du propylène alors que la température de 375°C favorise la production de composés organiques oxygénés.

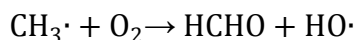
A basse température, la production de composés oxygénés est assez importante. Les auteurs ont pu mettre en évidence qu'à basse température ($T < 375^\circ C$), la consommation des radicaux propyles se fait par addition d'oxygène :



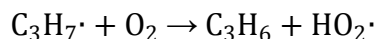
Le radical methoxy peut réagir de deux manières :



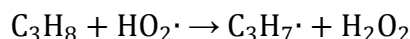
Selon Satterfiel et al. la formation de formaldéhyde est due à l'oxydation des radicaux méthyles :



Dans les conditions de l'étude, H_2O_2 a été dosé. La première étape dans la formation du peroxyde d'hydrogène est la réaction entre un radical propyle et de l'oxygène pour produire le radical hydroperoxyde :



Le peroxyde d'hydrogène peut être formé par combinaison de 2 radicaux hydroperoxydes en présence d'une surface à des températures très basses. Dans les conditions de l'étude cette réaction peut être écartée en faveur d'une réaction gazeuse de métathèse :



Selon les auteurs, il existe 3 mécanismes pour la décomposition de peroxyde d'hydrogène :

- Décomposition en phase gazeuse : $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{HO}\cdot$
- Décomposition sur les parois du réacteur : $\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{surface}} \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2$
- Réaction en phase gazeuse avec d'autres composés organiques

Les mécanismes d'oxydation partielle d'hydrocarbures pour la production d'hydrogène sont assez bien connus. Pour des raisons économiques, il est intéressant d'étudier l'oxydation partielle d'hydrocarbures en présence de catalyseur.

3. Oxydation catalytique haute température d'hydrocarbures

a. Oxydation partielle catalytique du méthane

Les premiers papiers détaillant l'oxydation catalytique partielle du méthane (« OPM ») ont été publiés en 1929 par Liander, en 1933 par Padovani et Franchetti et en 1946 par Prettre et al.. Un fort rendement en gaz de synthèse est obtenu seulement à des températures supérieures à 850°C. A cause de ce facteur, l'oxydation partielle du méthane n'a pas été étudiée pendant plusieurs années (York et al. 2003).

Dans les années 1980, Green et al. ont étudié l'oxydation partielle du méthane. Tandis qu'ils étudiaient le comportement des lanthanides dans le couplage oxydant du méthane utilisant des pyrochlores contenant des métaux rares et des terres rares, ils ont observé un fort rendement en gaz de synthèse. Les études ont révélé une oxydation du métal noble en

lanthane pyrochlore ($\text{La}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$) résultant en oxyde de lanthane supporté par un catalyseur au ruthénium qui a une excellente activité pour l'oxydation partielle du méthane.

Trois principaux types de catalyseurs ont été proposés pour l'oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse. Ce sont les catalyseurs à base de nickel, de cobalt ou de fer, les catalyseurs supportés à base de métaux nobles et les catalyseurs à base de métaux de transition.

Les plus anciens travaux sur l'oxydation partielle du méthane ont été réalisés par Liander et al., et Prettre et al. qui ont trouvé qu'un gaz de synthèse avec un ratio $\text{H}_2/\text{CO}=2$ peut être obtenu à 1000-1200K et 1 atm avec un catalyseur à base de nickel. Le nickel est très actif pour la production de gaz de synthèse mais il catalyse aussi la formation de carbone.

Lunsford et al. ont étudié l'oxydation partielle du méthane avec un catalyseur au nickel supporté par de l'alumine dans une gamme de température comprise entre 720-1123 K. Ils ont reporté qu'une sélectivité en CO proche de 95% et qu'une conversion totale du méthane peut être obtenue à des températures supérieures à 973K. Cependant, dans ces conditions, un dépôt de carbone survient. Pour diminuer ce dépôt et augmenter la stabilité du catalyseur, de nombreuses recherches ont été faites sur la modification du catalyseur. Choudhary et al. ont étudié des catalyseurs à base de nickel supporté par CaO , TiO_2 , ZrO_2 , ThO_2 et UO_2 . Ils permettent d'obtenir une activité catalytique élevée à un temps de contact faible.

En plus de la modification du support pour augmenter la stabilité d'un catalyseur au nickel pour la réaction d'oxydation partielle du méthane, d'autres composés actifs comme Co, Fe ou des métaux nobles comme Ru, Pt et Pd sont ajoutés pour aider la réduction du dépôt de carbone.

Il y a eu quelques études sur des catalyseurs supportés à base de cobalt ou de fer pour l'oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse. Ces derniers ont une plus faible performance car CoO et Fe_2O_3 ont une plus forte activité pour l'oxydation totale du méthane. L'ordre d'activité pour l'OPM des catalyseurs supportés est $\text{Ni} \gg \text{Co} > \text{Fe}$.

En conclusion, les catalyseurs supportés à base de nickel et de cobalt ont été largement étudiés pour l'oxydation partielle du méthane. Peu d'attention a été portée sur le catalyseur à base de fer. La désactivation du catalyseur à base de nickel est due au dépôt de carbone. Le cobalt et le fer ont des points de fusion et de vaporisation plus élevés que le nickel, ils pourraient être des alternatives aux catalyseurs à base de nickel.

Green et al. ont montré qu'un fort rendement en gaz de synthèse peut être obtenu avec la plupart des métaux nobles utilisés. Par exemple, à 1050K et 1 bar, l'oxydation stœchiométrique partielle avec de l'air permet d'obtenir une conversion en méthane de 94%, une sélectivité en CO de 97% et en H_2 de 99%. Aucun dépôt de carbone n'a été observé sur

ces catalyseurs et une étude de Claridge et al. ont montré que l'ordre de formation de carbone est $\text{Ni} > \text{Pd} > \text{Rh}$, Ru , Ir , Pt

Au sein du laboratoire, l'oxydation partielle du méthane en présence d'oxyde de lanthane a été étudiée en détail dans le réacteur auto-agité catalytique. Les conditions opératoires sont un ratio O_2/CH_4 de 0,5, un temps de passage compris entre 0,7 et 6s, un nombre de pastilles (et donc un temps de contact) compris entre 0 et 8, et une température comprise entre 500 et 900°C (Fleys, Shan, et al. 2007). Un mécanisme hétéro-homogène a été élaboré et validé, il comporte 444 processus homogènes et 33 réactions hétérogènes. Les simulations réalisées rendent compte des expériences sur un large domaine de variables expérimentales. Il est alors possible de quantifier l'importance relative des réactions homogènes par rapport aux réactions hétérogènes et d'expliquer le déroulement de la réaction (Fleys, Simon, et al. 2007b) :

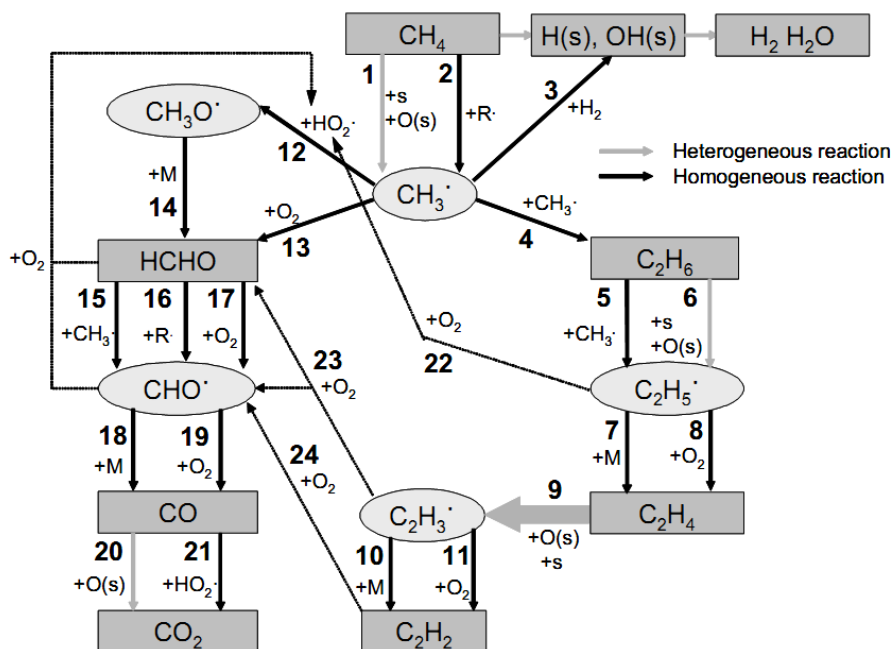


Figure 7 : Schéma mécanistique général pour la réaction hétéro-homogène de l'oxydation partielle du méthane avec La_2O_3

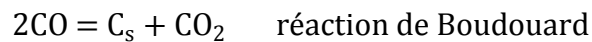
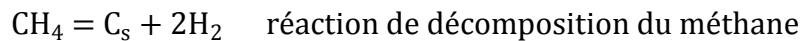
Fleys et al. ont également étudié cette réaction en présence de nickel supporté sur oxyde lanthane (Fleys et al. 2006) et en comparant deux réacteurs différents : le réacteur auto agité et un réacteur à lit fixe. Des informations mécanistiques ont été obtenues en comparant les deux réacteurs. Shan et al. ont également étudié cette réaction avec un catalyseur à base de cérium et de nickel dans les mêmes conditions (Shan et al. 2006).

D'un point de vue mécanistique, deux mécanismes sont proposés dans la littérature pour rendre compte de l'oxydation partielle du méthane en présence d'un catalyseur métallique :

- Un **mécanisme indirect** impliquant une oxydation totale du méthane suivit par des réactions de vaporeformage ou de dry reforming.
- Un **mécanisme d'oxydation direct** dans lequel H_2 et CO sont des produits primaires.

L'oxydation partielle non catalytique du méthane est bien établie ($T > 1400\text{ K}$). L'utilisation d'un catalyseur pourrait réduire les coûts liés à la température élevée, et permettre ainsi l'élaboration d'un procédé plus économique. Cependant, il existe encore quelques problèmes liés à ce procédé :

- Dépôt de carbone sur le réacteur et sur le catalyseur. Il existe 2 voies possibles pour la formation du carbone, à savoir la décomposition du méthane et la réaction de Boudouard :



Dans le cas de l'OPM en présence d'un catalyseur à base de nickel, deux types de carbone sont formés : du carbone encapsulé qui enveloppe les particules de nickel impliquant une désactivation et des filaments de carbone qui se développent à la surface des particules de nickel mais ne modifiant pas ou peu la vitesse de formation du gaz de synthèse mais qui à terme peuvent entraîner un colmatage du réacteur.

- Perte du composé actif durant la réaction, particulièrement avec le catalyseur au nickel. Comme expliqué précédemment, la réaction d'OPM pourrait se dérouler en deux étapes : une étape de combustion, et une étape de dry et vaporeformage. La première étape est très exothermique, cela peut faire fondre les métaux supportés et conduire à la séparation du métal et du support. Comme le nickel a un point de fusion plus faible (1455°C) que les autres métaux, il peut facilement se désactiver.

Il existe de nouvelles technologies pour l'OPM comme par exemple les réacteurs à membrane. La combinaison de l'OPM et du vaporeformage est une alternative pour augmenter la conversion du méthane et les sélectivités en H_2 et CO. De plus, un catalyseur plus stable, qui peut résister au dépôt de carbone permettrait d'augmenter la sélectivité en H_2 et CO.

b. Oxydation partielle catalytique du propane

De nombreux auteurs ont étudié l'oxydation partielle du propane en présence de catalyseurs de différentes natures. Le comportement du propane a souvent été analysé car c'est le plus petit hydrocarbure qui est composé de carbone primaire et secondaire. L'oxydation catalytique partielle du propane a un intérêt soit pour la production d'hydrogène, soit pour la production d'oléfines.

Buyevskaya et Baerns (Buyevskaya & Baerns 1998) ont étudié l'oxydation catalytique sélective du propane en présence de trois catalyseurs (V_2O_5/TiO_2 [oxyde de métaux de transition], des systèmes à base d'oxyde de terre rare et B_2O_3/Al_2O_3) pour lesquels les mécanismes d'activation du propane sont différents. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur à lit fixe en quartz, opérant à pression atmosphérique. Un mélange gazeux composé de propane, oxygène et azote traverse le catalyseur non dilué tassé entre deux couches de quartz. Le flux total est compris entre 20 et 220 ml/min pour 0,2 -1 g de catalyseur.

Les oxygènes du réseau du catalyseur V_2O_5/TiO_2 constitué d'espèces VO_x liées à la surface du TiO_2 réagissent avec le propane selon un mécanisme redox. En général, une sélectivité élevée en propène sur un catalyseur redox peut être obtenue en travaillant à faible pression partielle d'oxygène et à faible conversion en propane.

Les auteurs ont également étudiés des catalyseurs basés sur des oxydes de terre rare dopés avec de l'oxyde de strontium, du phosphate de sodium ou de l'oxyde de calcium. Les expériences ont été réalisées en utilisant 0,2g de catalyseur et un flux total compris entre 150-200 ml/min ($C_3H_8/O_2 = 2-4$). A 823 K, les produits de la réaction sont l'éthylène, le propène, le méthane, CO et CO_2 . Des traces de produits hydrocarbonés en C_{4+} sont observés mais pas de composés oxygénés. Avec l'oxyde samarium non dopé, les sélectivités en propène et éthylène sont de 13,5% et 18,3%. Les performances catalytiques sont augmentées en dopant Sm_2O_3 par Na-P ou SrO. Sur des catalyseurs basés sur des oxydes de terre rare, l'adsorption de l'oxygène conduit à l'amorçage de la réaction. Une augmentation du ratio C_3H_8/O_2 provoque une diminution de la conversion en propane et n'a pas d'effet sur la sélectivité en propène. Une faible augmentation de la sélectivité en éthylène est observée quand on diminue le ratio C_3H_8/O_2 . Une forte sélectivité en oléfines peut être obtenue en utilisant un catalyseur à base d'oxyde de terre rare pour des faibles temps de passage de l'ordre de 60 à 80 ms.

Dans le cas de catalyseurs contenant B_2O_3 , un radical propyle est supposé être l'intermédiaire réactif ; les oléfines et les composés oxygénés sont formés avec une forte sélectivité par les réactions secondaires du radical propyle après sa libération en phase gazeuse due à l'oxydation de la surface. L'amorçage du propane suivrait cette réaction : $C_3H_8 + L^{n+} \rightarrow C_3H_7\cdot + H_{(s)}^+ + L^{(n-1)+}$ où L^{n+} est un site de Lewis. L'oxygène participe à la formation des produits en phase gazeuse en formant un propylhydroperoxide qui est un intermédiaire réactionnel.

Le meilleur catalyseur pour produire un gaz de synthèse riche en hydrogène par l'oxydation catalytique partielle des petits alcanes est le rhodium. Le nickel est le catalyseur le plus efficace pour le vaporeformage mais pas pour l'oxydation catalytique partielle car il s'oxyde facilement et s'effrite à des températures élevées.

De nombreux auteurs ont donc étudié l'oxydation partielle du propane en présence de catalyseur à base de métaux de la famille des platinoïdes.

Par exemple, Corbo et Migliardini (Corbo & Migliardini 2007) ont étudié l'oxydation partielle catalytique du propane dans un réacteur à lit fixe à des températures comprises entre 200 et 700°C, pour un ratio O_2/C_3H_8 compris entre 1,5 et 1,8, en présence de catalyseur (Ni- Al_2O_3 et Pt-CeO₂) et à des faibles temps de contact.

En présence d'un catalyseur à base de nickel, l'activité catalytique commence à 500°C, les concentrations en CO, H₂ et CO₂ augmentent simultanément et rapidement avec la température du catalyseur. En particulier, à 800°C, la fraction molaire en H₂ est de 28% et celle en CO est de 20%. Le catalyseur à base de platine a une plus faible activité catalytique ($x(H_2)=22\%$, $x(CO)=14\%$). Dans le cas d'un catalyseur au nickel, 95% du propane converti est transformé en oxyde de carbone alors que pour le platine, il y a formation de quantités non négligeables de méthane et de composés en C₂-C₃.

Aartun et al. (Aartun et al. 2004)(Aartun et al. 2005) ont étudié l'oxydation partielle catalytique du propane dans un réacteur micro structuré en rhodium ou Fecralloy (72,6% Fe, 22% Cr et 4,8% Al). Un mélange de propane et d'air synthétique est utilisé pour les expériences. Les expériences sont réalisées à pression atmosphérique, à des températures comprises entre 300 et 950°C. Le mélange réactif consiste en propane, oxygène et azote avec un ratio C/O de 0,8 et N/O le même ratio que l'air. Le flux total varie entre 400 et 2000 ml/min dans les conditions normales. Les conversions en propane et oxygène augmentent avec la température. La conversion totale du propane est obtenue à 800°C alors que celle en oxygène l'est à 900°C. Les sélectivités en H₂ et CO sont maximales pour une température de 750°C. A 1000°C, des fractions molaires en hydrogène et en CO de 17 et 15% soit une sélectivité de 58 et 66% respectivement sont obtenues. En augmentant la température au-dessus de 1000°C, les réactions en phase gazeuse jouent un rôle plus importantes que les réactions catalytiques. La sélectivité en hydrogène est plus élevée durant le vaporeformage oxydant que durant l'oxydation partielle catalytique. L'addition de vapeur d'eau réduit également la sélectivité en CO et augmente la sélectivité en CO₂. La réaction « water gas shift » ($CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$) semble être la route principale pour expliquer l'augmentation de la sélectivité en H₂. Les sous-produits hydrocarbonés sont le méthane, l'éthane, l'éthylène, l'éthyne, le propène et des traces de composés en C₄₊. La sélectivité en propène a un maximum (environ 3%) vers 700°C. Les quantités produites en méthane et éthylène sont égales à celles sans catalyseur, ils en ont déduit que les produits secondaires sont formés principalement par craquage thermique

Shiraga et al. (Shiraga et al. 2007) ont étudié l'oxydation partielle du propane en gaz de synthèse en présence de catalyseur Ni/Mg(Al)O dopé par des métaux nobles (Ru, Rh, Pd, Ir ou Pt). La réaction est réalisée dans un réacteur en lit fixe, un mélange gazeux ($\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{N}_2 = 10/18,7/71,3 \text{ ml.min}^{-1}$) est injecté dans 50 mg de catalyseur avec un cycle de température. Le catalyseur utilisé a une taille de particules comprise entre 0,36 et 0,6 mm de diamètre et est dispersé dans 50 mg de sable. Après une pré-réduction du catalyseur dans un mélange gazeux H_2/N_2 à 900°C pendant 60 min, la réaction commence à 700°C. Après le début de la réaction, la température diminue de 700 à 400°C progressivement et augmente ensuite immédiatement de 400 à 600°C. L'activité est testée pendant 90 min à chaque température de réaction. L'oxydation partielle du propane en présence d'un catalyseur à base de nickel se fait via la combustion ($\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$) suivit par le vaporeformage ($\text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + 7\text{H}_2$) et le CO_2 reformage ($\text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{CO}_2 \rightarrow 6\text{CO} + 4\text{H}_2$). L'oxydation partielle du propane sur des catalyseurs supportés au rhodium se fait directement comme constaté à faible temps de passage ($\text{C}_3\text{H}_8 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO} + 4\text{H}_2$). La réaction de water gas shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$), la méthanation ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$), la déhydrogénation du propane ($\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2$) et la formation de carbone à partir de propane ($\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow 3\text{C} + 4\text{H}_2$) jouent un rôle en fonction de la composition des réactifs, de la température, de la vitesse du transfert de chaleur, le temps de séjour et le catalyseur utilisé. Des réactions secondaires, incluant le craquage du propane ($\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_4$) et la transformation du monoxyde de carbone en dépôt de carbone ($2\text{CO} \rightarrow \text{C}_{(\text{s})} + \text{CO}_2$) peuvent être considérées. Cette dernière est non désirée et a généralement lieu quand le ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ est trop faible.

D'autres auteurs ont étudié la réaction d'oxydation partielle du propane en présence de catalyseur de la famille des alcalins et des alcalino terreux.

Leveles et al. (Leveles et al. 2003a) ont étudié la conversion oxydante du propane en présence d'un catalyseur Li/MgO. La réaction a été étudiée entre 500 et 700°C dans un micro-réacteur en quartz dans lequel un lit de catalyseur de 200 mg est placé. La composition du gaz d'entrée est 28% propane, 14% oxygène, 2% de dioxyde de carbone et le reste d'hélium. Le flux gazeux total est de 100 mL/min. Ces auteurs ont étudié l'influence de la température sur l'activité catalytique et sur les sélectivités. Le propène est le produit majeur sur toute la gamme de température sauf à 700°C. La sélectivité en éthylène augmente et pour des températures supérieures à 650°C, elle devient supérieure à celle en propène. Les sélectivités en CO et CO_2 diminuent de 500 à 600°C puis deviennent constantes. La sélectivité en méthane augmente continuellement.

Ils ont également étudié l'influence de la variation de pression partielle en propane ($0,1 < P_{\text{C}_3\text{H}_8} \text{ (bar)} < 0,6$) sur la vitesse de la réaction. La vitesse de formation des produits augmente linéairement avec la pression partielle en propane pour des pressions comprises entre 0 et 0,3 bar. Ceci indique un ordre premier par rapport au propane.

Leveles et al. ont étudié l'influence de la variation de la pression partielle d'oxygène ($0 < P_{\text{O}_2} \text{ (bar)} < 0,2$) sur les vitesses de formation des différents produits. La somme des vitesses de

production de CH_4 et CO est égale à la vitesse de formation de l'éthylène indépendamment de la pression partielle de C_3H_8 et O_2 . Ce fait semble indiquer qu'un intermédiaire commun en C_1 mène à la formation de CH_4 et CO .

Ils ont également étudié la réaction dans un réacteur vide dans le but d'évaluer l'importance des réactions homogènes en phase gazeuse. Lorsque la pression partielle en propane augmente, la vitesse de formation des différents produits augmente exponentiellement. L'ordre apparent de la réaction augmente avec la pression partielle. La formation de CO et H_2 n'est pas détectable en dessous de 0,2 bar de propane.

Leveles et al. se sont également intéressés aux effets des sous-produits sur les performances du catalyseur. CO_2 inhibe la réaction en s'adsorbant sur les sites actifs Li^+O^- .

Lee et al. (Lee et al. 2007) ont étudié les conditions optimales pour l'oxydation partielle du propane en présence d'un catalyseur à base de cérium dopé par du nickel calcium hydroxyapatite. La pression partielle en C_3H_8 est fixée à 0,01 atm tandis que la quantité d'oxygène varie en fonction du ratio molaire $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ (1,5-2,5). L'argon est utilisé comme balance afin d'avoir toujours un débit total de 100 cm^3/min (STP). Lorsque le ratio correspond au coefficient stœchiométrique de l'oxydation partielle ($\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8=1,5$), plus de 80% du propane est convertis à 923K et une conversion complète est obtenue à 1023K. A 823 et 873K, les conversions et les sélectivités en produits hydrocarbonés (CH_4 , C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_6) sont très faibles. Les sélectivités en CO_x sont très élevées. La moitié du propane converti est consommée par l'oxydation totale et l'autre moitié par l'oxydation partielle. Pour des températures supérieures à 923K, la sélectivité en CO_2 décroît rapidement tandis que celle en CO augmente avec la température. A 923K, la sélectivité en C_2+C_3 est au maximum, et l'éthylène est le produit principal. Lorsqu'on augmente la température, la sélectivité en C_2+C_3 diminue rapidement, la quantité de propylène devient négligeable. Le rendement en H_2 augmente lorsque la température passe de 923 à 1023 K.

Dans la littérature, il n'existe pas de mécanismes détaillés concernant l'oxydation partielle du propane en présence de catalyseur issu de la famille des lanthanides, mais il existe des voies mécanistiques sur différents catalyseurs.

Deux mécanismes globaux pour l'oxydation partielle catalytique sont proposés dans la littérature. Le premier suit un schéma impliquant une combustion catalytique ($\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$) où tout l'oxygène est consommé, suivi par le reformage à la vapeur ($\text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO} + 7\text{H}_2$) ou au CO_2 ($\text{C}_3\text{H}_8 + 3\text{CO}_2 \rightarrow 6\text{CO} + 4\text{H}_2$) mais aussi par la réaction water-gas shift ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$). Le second mécanisme proposé suggère que H_2 et CO sont produits directement par l'oxydation catalytique partielle ($\text{C}_3\text{H}_8 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO} + 4\text{H}_2$). Ce second mécanisme a été vérifié pour des temps de contact très court. Le rendement en gaz de synthèse par ce mécanisme est limité car les produits réagissent plus facilement que les réactifs. A des températures proches de 1000°C, les réactions ne peuvent pas être considérées comme purement catalytiques, puisque les réactions en phase gazeuse jouent un

rôle très important. Les réactions formant des produits secondaires et un dépôt de carbone doivent aussi être prises en compte.

Leveles et al. se sont intéressés à la description mécanistique de l'oxydation partielle du propane en présence de Li/MgO. L'amorçage de la réaction a lieu principalement sur le catalyseur à des faibles pressions partielles en propane, tandis qu'à des pressions partielles élevées elle se déroule à la fois à la surface du catalyseur et en phase gazeuse. Il existe 2 mécanismes différents, un en l'absence d'oxygène en phase gazeuse, un second avec de l'oxygène en phase gazeuse :

- En absence d'oxygène en phase gazeuse, le propane est activé à la surface du catalyseur. Un radical propyle est formé par arrachement d'un H $\cdot$. L'hydrogène est transféré à O $\cdot$ pour former OH $\cdot$. Deux types de radicaux propyles peuvent être formés selon qu'un H $\cdot$ primaire ou secondaire est arraché. Basé sur les énergies de liaison, les auteurs ont tendance à penser que le radical isopropyle est formé préférentiellement sur le catalyseur (l'énergie de liaison C-H sur un carbone secondaire est 3 kcal/mol plus faible que celle sur un carbone primaire). Les deux radicaux ont 2 voies de décomposition différentes : i-propyle peut seulement subir une β -scission de la liaison C-H et se décompose en propène et H $\cdot$ ($i\text{-C}_3\text{H}_7\cdot \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}\cdot$) tandis que le n-propyle suit préférentiellement une rupture de la liaison C-C en β position formant un radical méthyle et de l'éthylène ($n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\cdot$). Le radical méthyle réagit avec le propane pour donner du méthane et régénérer un radical propyle ($\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\cdot + \text{CH}_4$). Le radical H $\cdot$ réagit également avec du propane pour générer un radical propyle et H $_2$ ($\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\cdot + \text{H}_2$).

- En présence d'oxygène en phase gazeuse, le radical i-propyle réagit rapidement avec O $_2$ pour former un radical hydroperoxy ($\text{HO}_2\cdot$) et du propène. Le radical hydroperoxy réagit ensuite avec une nouvelle molécule de propane pour former H $_2\text{O}_2$ qui se décompose pour donner deux radicaux hydroxyles (HO $\cdot$). Ce dernier devient le principal propagateur de chaîne et il forme de l'eau en réagissant avec une molécule de propane. Le radical CH $_3\cdot$ est le précurseur pour CH $_4$ et CO en présence d'oxygène. Si CH $_3\cdot$ réagit avec une molécule de propane, du méthane est formé. Si CH $_3\cdot$ réagit avec O $_2$ un intermédiaire oxygéné est formé qui par la suite se transforme en CO et CO $_2$. Les auteurs pensent qu'un intermédiaire oxygéné stable en C $_1$ est formé (formaldéhyde par exemple) et converti en CO à la surface du catalyseur mais aussi en phase gazeuse.

Les auteurs proposent le schéma suivant pour résumer les deux mécanismes :

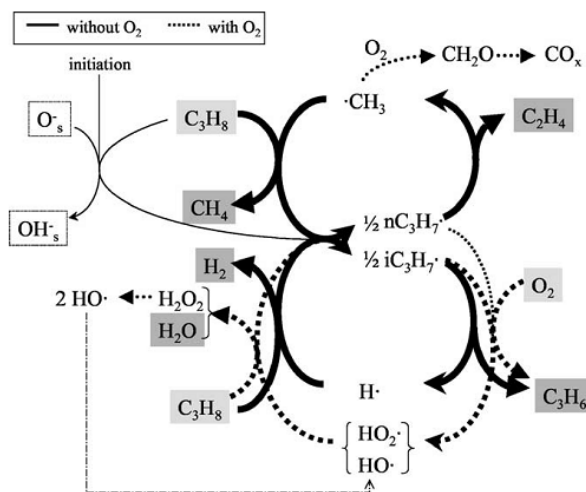


Figure 8 : Schéma mécanistique général pour l'oxydation partielle du propane en présence de Li/MgO

CHAPITRE 2 :
DISPOSITIF
EXPERIMENTAL

Chapitre 2 : Dispositif expérimental

Dans ce deuxième chapitre, nous proposons une description détaillée du montage expérimental, des conditions opératoires et de la préparation des catalyseurs utilisés pour l'étude de l'oxydation partielle catalytique du propane.

Les conditions opératoires recherchées sont une température comprise entre 200 et 800°C, un temps de passage compris entre 1 et 6 secondes, un nombre de pastilles de catalyseur compris entre 0 et 8 (variation du temps de contact), un ratio O_2/C_3H_8 compris entre 1 et 2 et une pression constante de 1 atmosphère

1. Montage expérimental

Le montage expérimental comprend l'alimentation et la régulation des gaz, le réacteur et l'analyse des produits.

Un schéma général est fourni ci-après sur la Figure 9 :

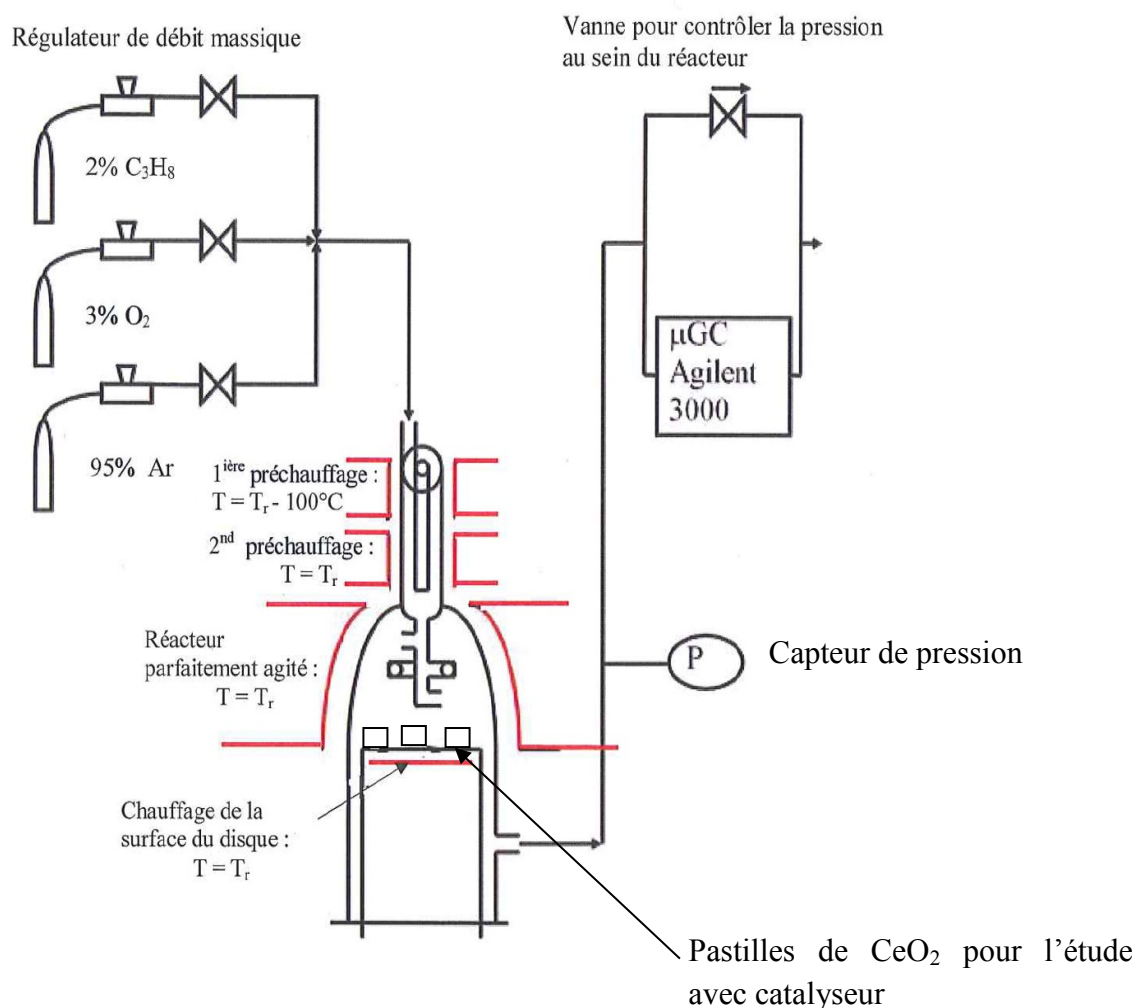


Figure 9 : Montage expérimental

a. L'alimentation et la régulation des gaz

Les gaz utilisés pour cette étude expérimentale sont le propane et l'oxygène comme réactifs et l'argon comme diluant.

Tous les gaz proviennent de bouteilles B50 munies de manodétendeur. La bouteille de propane est stockée dans une armoire ventilée placée à côté du montage, tandis que les autres gaz proviennent du réseau de gaz. Ils sont fournis par la société Air Liquide et utilisés directement. Les qualités sont les suivantes :

- Propane :
 - o Pureté : 3,5
 - o Impuretés : $\text{CO}_2 < 5 \text{ ppm}$, $\text{C}_3\text{H}_6 < 200 \text{ ppm}$, $\text{O}_2 < 10 \text{ ppm}$, $\text{N}_2 < 40 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 5 \text{ ppm}$, $\text{H}_2 < 40 \text{ ppm}$
- Oxygène :
 - o Pureté : 4,5
 - o Impuretés : $\text{H}_2\text{O} < 5 \text{ ppm}$, $\text{CO}_2 < 0,5 \text{ ppm}$, $\text{CO} < 0,5 \text{ ppm}$, $\text{N}_2 < 10 \text{ ppm}$, $\text{Ar} < 10 \text{ ppm}$, $\text{Kr} + \text{Xe} < 5 \text{ ppm}$, $\text{CH}_4 < 0,5 \text{ ppm}$
- Argon :
 - o Pureté : 5,0
 - o Impuretés : $\text{O}_2 < 2 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 3 \text{ ppm}$, $\text{C}_x\text{H}_y < 1,5 \text{ ppm}$, $\text{CO}/\text{CO}_2 < 0,1 \text{ ppm}$, $\text{N}_2 < 5 \text{ ppm}$

Les gaz sont envoyés dans le réacteur à des débits connus et contrôlés par des régulateurs de débit massique (RDM 280 Alphagaz). Ce dernier est un système fonctionnant en boucle fermée qui mesure la masse gazeuse traversant l'appareil, la compare avec une commande externe de débit et ajuste la vanne à la valeur de débit désiré. Ces régulateurs de débit massique sont reliés à un coffret de commande (Alphagaz). Ce dernier permet le pilotage et le contrôle des RDM. Il est nécessaire avant tout d'étalonner les régulateurs de débit massique avec le gaz et dans la gamme de mesure qui sera utilisée. Nous obtenons donc une relation linéaire entre la valeur affichée sur le boîtier de commande et la valeur réelle du débit volumique dans les conditions TPN.

Le débit total dans les conditions normales envoyé dans le réacteur varie entre 0,29 L/min ($\tau = 6 \text{ s}$ et $T = 800^\circ\text{C}$) et 2,45 L/min ($\tau = 1 \text{ s}$ et $T = 500^\circ\text{C}$).

b. Le réacteur

i. Description

Le réacteur agité catalytique est un réacteur original développé au laboratoire et utilisé depuis une vingtaine d'années pour l'étude de réactions hétéro-homogènes, citons par exemple le couplage oxydant du méthane (Barbé 1993)(Gueritey 1996) et l'oxydation partielle du méthane (Fleys 2006).

Le réacteur était initialement utilisé pour des études de réactions en phase gazeuse. Il a été conçu et mis au point par Matras et Villermaux (Matras & Villermaux 1973) et par David et Matras (David & Matras 1975) qui en ont donné des règles de construction. Le réacteur est une sphère afin de ne pas présenter de volume mort. Dans ce réacteur de 50 mm de diamètre, les gaz pénètrent par 4 tuyères de 0,3 mm de diamètre interne positionnées sur une croix centrale. Le mélange est assuré par l'énergie cinétique des gaz injectés sur deux plans perpendiculaires dans le réacteur. Le macro-mélange est assuré par la présence de deux courants de recyclage interne ainsi que par la turbulence créée par le croisement des courants de recyclage. Le réacteur peut être considéré comme un réacteur parfaitement agité par jets gazeux s'il vérifie certains critères (détaillés plus loin).

A partir de ce réacteur sphérique, un nouveau réacteur a été conçu, le réacteur auto-agité catalytique (RAC). Il est réalisé en quartz parce que c'est un matériau relativement inerte, on considère qu'il n'y a pas de réactions catalytiques à la surface du réacteur. Les gaz arrivent par une partie annulaire où ils sont préchauffés. Ils sont ensuite envoyés dans le cœur du réacteur qui est constitué d'une partie hémisphérique contenant la croix d'injection. Les réactions homogènes se déroulent dans cette partie hémisphérique qui a un volume de 110 cm³ et un rayon de 2,5 cm. L'autre partie est un support plan amovible qui nous permettra de déposer un nombre variable de pastilles de catalyseur. Ces deux parties s'emboîtent par l'intermédiaire d'un raccord « DN50 » assurant l'étanchéité. Une photographie du réacteur RAC est donnée sur la Figure 10.

Entrée des gaz

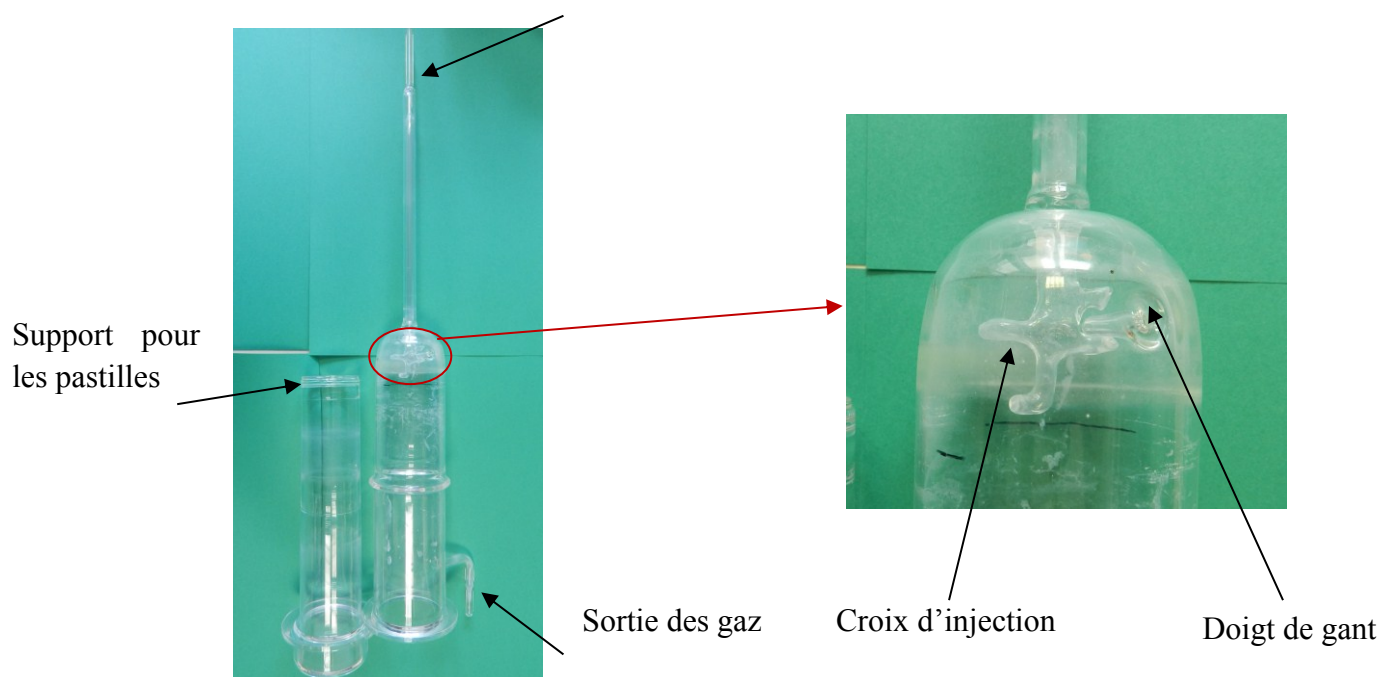


Figure 10 : Photographie du réacteur RAC

Chapitre 2 : Dispositif expérimental

A partir de l'étude des distributions de temps de séjour du réacteur sphérique auto-agité, Matras et al. ont pu déterminer des critères permettant d'obtenir un réacteur parfaitement agité:

- il faut tout d'abord que chaque jet soit turbulent, c'est-à-dire qu'il y ait un brassage interne dans le jet (impose une vitesse minimale)
- il faut que les quatre jets arrivent à entraîner tout le volume gazeux du réacteur (taux de recyclage > 30) ce qui entraîne une relation entre le diamètre du réacteur et celui des tuyères.
- on ne peut dépasser la vitesse du son au débouché des tuyères (impose une vitesse maximale).

Le réacteur RAC satisfait ces critères, on peut donc en conclure que ce réacteur est parfaitement agité dans le volume de la phase gazeuse ; la composition est donc uniforme à chaque point dans tout le volume réactionnel et donc à proximité du catalyseur.

ii. Le chauffage du réacteur

Le chauffage du réacteur est assuré par des fils chauffants Thermocoax® de 2 mm de diamètre enroulés autour du réacteur au contact de la paroi. Le cœur de ces résistances est constitué d'un alliage nickel-chrome (80/20) qui est entouré d'un isolant à savoir de la poudre minérale compactée, le tout étant recouvert d'une gaine en Inconel.

Il y a quatre enroulements sur le réacteur :

- Deux enroulements sur la partie haute permettant le préchauffage des gaz. La température du premier préchauffage est inférieure de 100 degrés à celle du réacteur tandis que celle du second enroulement est égale à celle du réacteur. On considère que le volume du second préchauffage correspond à moins de 1% du volume du réacteur. La conversion dans la zone de préchauffage est donc négligeable.
- Un enroulement en forme de coquille enroulant la demi-sphère dans laquelle se passent les réactions gazeuses.
- Un enroulement sous forme de spirale à l'intérieur du piston afin de chauffer la surface supportant les pastilles de catalyseur.

Les résistances ainsi que des thermocouples sont reliés à un régulateur proportionnel intégral dérivé (PID) (Eutotherm 2216e). Les thermocouples nécessaires à la régulation sont placés entre la paroi du réacteur et le fil chauffant.

L'ensemble du réacteur et préchauffage est calorifugé avec de la laine de quartz, elle-même entourée d'une couche de papier d'aluminium afin de limiter les pertes thermiques. Une photo du réacteur RAC calorifugé est donnée sur la Figure 11.



Figure 11 : Photo du RAC calorifugé

Le piston supportant les pastilles peut être à une température différente de celle de la demi-sphère. Ce qui permet de comprendre l'influence des réactions hétérogènes sur les réactions homogènes. Ceci a été fait dans le cas du couplage oxydant du méthane (Barbé et al. 1994).

En sortie du réacteur, les gaz sont refroidis par une trempe directe à l'air.

iii. Mesure des températures

La mesure des températures se fait à l'aide de thermocouple de type K (chromel/alumel) fournis par Thermcoax®. Ils permettent une mesure dans une gamme de température large, entre -250°C et 1370°C.

Deux thermocouples permettent de mesurer la température d'entrée des gaz dans le réacteur et celle au sein du réacteur.

Le premier est introduit dans le tube interne formant l'espace annulaire. Il vérifie la température du second préchauffage. Le second thermocouple est placé dans un doigt de gant au niveau de la partie hémisphérique. Il permet de vérifier la température au sein du réacteur. On supposera pour cela que le gradient de température à travers le doigt de gant est négligeable.

c. L'analyse des produits

Les réactifs et les produits de la réaction d'oxydation partielle du propane : O₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂, C₃ et C₄ sont dosés en ligne par chromatographie en phase gazeuse. Ponctuellement, nous avons également dosés des produits oxygénés (formaldéhyde, acétaldéhyde) par HPLC après dérivation avec le DNPH.

i. Le micro-chromatographe

L'analyse des gaz se fait en ligne à l'aide d'un micro-chromatographe (Agilent 3000A) muni de trois modules en parallèle. Chaque module comprend :

- Un régulateur de pression électronique
- Un ensemble pneumatique de micro-électrovannes d'injections
- Une vanne d'injection : elle permet d'introduire une quantité déterminée d'échantillon dans la colonne. Le micro-injecteur est gravé dans un élément en silicium. Le module A a un injecteur avec dispositif backflush et les modules B et C ont un injecteur à volume variable.
- Une colonne capillaire : elle est constituée d'un tube renfermant une matière stable (phase stationnaire) dont la caractéristique est de retenir plus ou moins longtemps des composés qui la traversent. La retenue des composés est fonction de leurs caractéristiques physico-chimiques vis-à-vis de la phase stationnaire et en particulier de la polarité des molécules.
- Un nano-détecteur TCD qui est constitué d'un pont de Wheatstone. Une de ses branches est traversée en continu par le gaz vecteur (He ou Ar), dit de « Référence ». L'autre branche est traversée par le gaz vecteur, dit « d'analyse » et provenant de la colonne analytique. En sortie de colonne, lorsque le gaz vecteur « Analyse » co-élue avec des composés, le pont se déséquilibre par le fait de la variation de température de ses éléments sensibles. Ces variations sont dues aux changements de conductibilités thermiques du gaz traversant. Le déséquilibre fournit un signal électrique proportionnel à la quantité de composé. Le détecteur du Micro GC est réalisé sur une pastille en silicium.

Les colonnes utilisées pour l'analyse de nos produits sont une colonne tamis moléculaire 5A, une colonne capillaire Poraplot U (Porous Layer Open Tubular) et une colonne Alumina. La colonne Poraplot U est un tube capillaire en silice revêtu d'une mince couche d'adsorbant (di-vinyle-benzène et d'éthylène glycol diméthacrylate). La colonne Alumina est un tube capillaire en silice recouvert d'alumine modifiée avec du chlorure de potassium pour éviter des trainées de pic (Tranchant 1995).

Le système permet de détecter et quantifier 15 produits en moins de 3 minutes. Les gaz permanents (oxygène, hydrogène, monoxyde de carbone et méthane) sont analysés sur la colonne tamis moléculaire (Voie A), les hydrocarbures légers (éthylène, éthane et acétylène) et le dioxyde de carbone sur la Poraplot U (Voie B) tandis que les hydrocarbures plus lourds (propane, propène, butane et butène) sur l'alumina (Voie C).

Chapitre 2 : Dispositif expérimental

L'argon du réseau est utilisé comme gaz vecteur pour la voie A, tandis que l'hélium est utilisé comme gaz vecteur pour les voies B et C.

Les temps de rétention des différents composés sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 5 : Temps de rétention des composés dosés

MS5A	Temps de rétention (s)	Poraplot U	Temps de rétention (s)	Alumina	Temps de rétention (s)
H ₂	76	CO ₂	27,5	C ₃ H ₈	38
O ₂	84	C ₂ H ₄	30	C ₃ H ₆	45
CO	113	C ₂ H ₆	33	C ₄ H ₁₀	60
CH ₄	122	C ₂ H ₂	42,3	C ₄ H ₈	85

Afin de protéger le tamis moléculaire des composés contaminants, la voie A est équipée d'un injecteur de type back flush. Le système back flush utilise une pré-colonne et une colonne d'analyse. La pré-colonne a pour but de retarder les composés indésirables par rapport à ceux que l'on souhaite analyser, avant de les retro-balayer, à l'évent, dès que les composés à mesurer sont admis dans la colonne d'analyse.

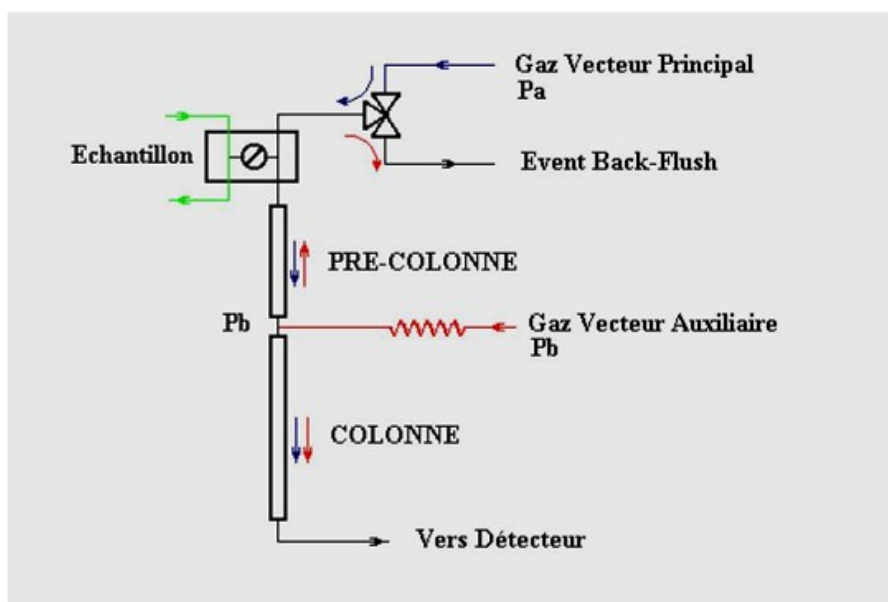


Figure 12 : Principe d'un système back flush

La pré-colonne (Poraplot U) retient les composés qui ne doivent pas être envoyés dans la colonne d'analyse. Cette étape est appelée « fore flush ». Cette dernière terminée, des vannes sont commutées dans l'injecteur et le sens du gaz vecteur est inversé dans la pré-

colonne. La colonne d'analyse continue d'être alimentée en gaz vecteur et les composés éluent jusqu'au détecteur. C'est l'étape de back purge.

Malgré la présence du système back flush sur le module A, il est nécessaire de régénérer les colonnes assez régulièrement. Pour cela nous faisons chauffer les colonnes à leur température maximale (160°C pour les colonnes MS5A et PoraplotU et 180°C pour l'alumina) pendant 24 heures.

Avant toute analyse, il est nécessaire de créer une méthode indiquant la température de l'entrée de l'échantillon, la température des injecteurs, la température des colonnes, la pression des gaz vecteurs, la durée de balayage, la durée d'injection, la durée d'analyse et le temps de backflush pour le module. Afin de réaliser les mesures sur le micro-GC, il est nécessaire de l'étalonner. A l'aide d'un panel de bouteilles étalon, nous avons pu déterminer les temps de rétention, et le facteur de réponse des différents produits qu'on est susceptible de former lors de la réaction.

La composition de sortie des gaz est exprimée en pourcentage molaire. Comme nous travaillons au voisinage de la pression atmosphérique, les gaz sont supposés parfaits. Ainsi, fraction molaire, fraction volumique ou pression partielle du soluté i sont sensiblement égales.

ii. Le dosage des aldéhydes et des acétaldéhydes

Le formaldéhyde peut être détecté sur la colonne Poraplot-U ($T_R=185$ s) mais nous ne pouvons pas le quantifier car il y a un effet de mémoire. La mesure du formaldéhyde se fait grâce à la méthode NFX43 264 ("CDC - NIOSH Publications and Products - NIOSH Manual of Analytical Methods (2003-154) - Method Num 2001-4000" 2011)(U.S. Environmental Protection Agency 2009). Le formaldéhyde réagit rapidement avec une solution de 2,4-dinitrophénylhydrazine pour former le dérivé de 2,4 dinitrophenylhydrazone correspondant qui est un composé stable. Ce dernier est ensuite analysé par HPLC (Zhang et al. 2011):

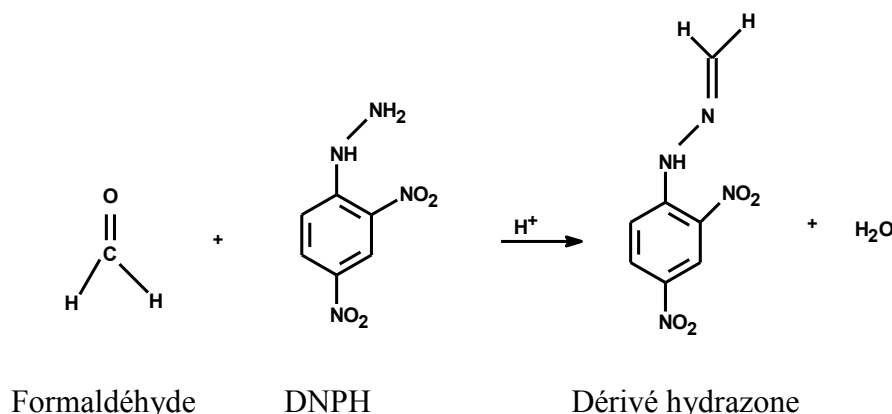


Figure 13 : Réaction entre le formaldéhyde et le DNPH

Chapitre 2 : Dispositif expérimental

En pratique, nous préparons tout d'abord une solution de DNPH en diluant 1g de 2,4-DNPH (Supelco) dans une fiole jaugée de 100 mL contenant de l'acétonitrile. Comme la DNPH est un produit inflammable, le produit disponible sur le marché contient approximativement 50% d'eau comme stabilisateur. Cette solution a donc une concentration approximative de 5 g.L^{-1} . Pour chaque échantillonnage, nous avons utilisé 50 mL de solution de 2,4-DNPH diluée, préparée à partir de la solution mère. La concentration est généralement de $0,5\text{-}1 \text{ g.L}^{-1}$ selon la quantité de formaldéhyde estimée. De plus, 2 mL d'acide chlorhydrique (1 M) sont ajoutés pour catalyser la réaction de dérivatisation.

Le dosage du formaldéhyde se fait donc par accumulation du dérivé hydrazone obtenu par bullage des effluents du réacteur dans la solution de DNPH pendant un temps contrôlé de quelques minutes (200-320 secondes).

Les échantillons obtenus sont analysés par HPLC. Le système est muni d'un détecteur UV (λ fixée à 360 nm) et connecté à un ordinateur muni d'un intégrateur (Star5.5, Varian). Il est équipé d'une vanne à boucle (6 voies) prélevant 50 μL d'échantillon. La séparation chromatographique est effectuée par une colonne Apollo C18 $5\mu\text{m}$ (250 mm $\times$ 4,6 mm d.i, Grace Davision Discovery Sciences). L'analyse se fait isocratiquement à la température ambiante en utilisant un mélange d'acétonitrile et d'eau distillée (45:55, v/v) à un débit de 1 mL.min^{-1} . L'acétonitrile utilisé est de grade chromatographique (Sigma-Aldrich).

La HPLC a été étalonnée avant d'analyser nos échantillons. Cette calibration a été effectuée à partir d'une solution 'standard' (Sigma-Aldrich) de 100 mg.L^{-1} de HCHO dérivatisé par la DNPH. Les temps de rétention des différents composés sont donnés dans le tableau suivant :

Tableau 6 : Temps de rétention des composés dosés par HPLC

Appolo	Temps de rétention (min)	Aire/Concentration (L.mg^{-1})
DNPH	4,2	
HCHO	5,7	989693
CH_3CHO	6,8	709160

Connaissant l'aire des pics, nous pouvons déterminer la concentration en formaldéhyde et en acétaldéhyde en mg/L . Nous pouvons ensuite calculer le débit molaire des produits en sortie par :

$$F_{C_i, \text{ sortie}} = \frac{[C_i] * V_{\text{solution}}}{\text{Temps piégage} * M_{\text{molaire}}} * \text{facteur dilution}$$

Comme nous connaissons le débit molaire en entrée du propane, nous déterminons le rendement des produits C_i contenant v_i atomes de carbone:

$$Y(C_i) = \frac{v_i * F_{C_i, \text{ sortie}}}{3 * F_{C_3H_8, \text{ entrée}}}$$

A partir du rendement, nous déterminons la fraction molaire en sortie des produits :

$$x_{C_i}^s = \frac{3 \cdot Y(C_i) \cdot x_{C_3H_8}^s}{\vartheta_i}$$

2. Les conditions opératoires

L'étude de l'oxydation partielle catalytique du propane a été réalisée en faisant varier divers paramètres :

- La température de la réaction comprise entre 200 et 800°C
- Le temps de passage $\left(\tau(s) = \frac{\text{volume réactionnel (cm}^3\text{)}}{\text{débit volumique total (}\frac{\text{cm}^3}{\text{s}}\text{)}} \right)$ compris entre 1 et 6 secondes.
- Le temps de contact $\left(t_c = \frac{\text{masse du catalyseur (mg)} \cdot \text{temps de passage (s)}}{\text{volume réactionnel (cm}^3\text{)}} = \frac{m}{Q_e} \right)$ compris entre 0,005 g.s.cm⁻³ (1 pastille et $\tau = 2$ s) et 0,13 g.s.cm⁻³ (8 pastilles et $\tau = 6$ s).

Alors que d'autres paramètres sont restés constants :

- La pression au sein du réacteur qui est fixée à 1,053 atm. Cette dernière est réglée à l'aide d'une vanne pointeau.
- Le volume réactionnel qui est de 110 cm³
- La composition d'entrée du gaz telle que C₃H₈/O₂/Ar = 2/3/95. Ce rapport a déjà été utilisé par Barison et al. (Barison et al. 2007) et par Corbo et Migliardini (Corbo & Migliardini 2007). Nous avons également réalisé quelques expériences en faisant varier O₂/C₃H₈ entre 1 et 2. Les réactifs sont dilués dans l'argon pour mieux contrôler la température de réaction et pour éviter la formation de points chauds. De plus, cette forte dilution par un inerte permet de considérer que le débit volumique total ne varie pas avec la température ($Q=Q_0$ et donc temps de passage = temps de séjour moyen).

3. Mode opératoire

Une demi-heure avant le début de l'expérience, il est nécessaire d'allumer le boîtier de commande des RDM afin de stabiliser les zéros. En même temps, il faut charger la méthode chromatographique afin de stabiliser les températures des colonnes et les TCD.

Dans le cas de l'expérience sans catalyseur, les gaz sont envoyés dans le réacteur dans l'ordre suivant : argon, propane et oxygène. En injectant dans cet ordre, il n'y a pas de risques d'explosion ou d'inflammabilité. Une fois les gaz envoyés, nous réglons la pression au sein du réacteur à l'aide de la vanne pointeau. Tout d'abord nous mesurons la fraction molaire initiale de chaque réactif à froid (absence de réaction) par le μ GC. Ensuite, nous mettons les différents chauffages en route, la première analyse a lieu quand la température dans le doigt

de gant correspond à la valeur désirée. A la fin de l'expérience, nous éteignons les différents chauffages et coupons les gaz dans l'ordre oxygène, propane, argon.

Dans le cas d'expérience avec catalyseur, avant l'injection des différents réactifs, le réacteur est balayé par de l'argon pendant 30 min à température ambiante. Pour leur première utilisation, les pastilles « neuves » sont introduites dans le réacteur puis mises sous argon à 500°C pendant 30 min.

4. Choix et préparation des catalyseurs

Le réacteur RAC est adapté pour faire varier la quantité et donc la surface de catalyseur solide sous forme plane. Il a été utilisé en particulier avec des pastilles de catalyseur en nombre variable.

Divers catalyseurs ont été utilisés pour étudier l'oxydation partielle catalytique du propane.

a. L'oxyde de lanthane

Le premier était de l'oxyde de lanthane La_2O_3 (99.9 % Alfa Aesar) qui se présente sous forme de poudre. Ce catalyseur est couramment employé pour les réactions de couplage oxydant du méthane et d'oxydation partielle du méthane. Ce catalyseur a été utilisé lors de thèses antérieures au laboratoire et des modèles cinétiques détaillés hétéro-homogène avaient été proposés pour ces réactions d'oxydation catalytique du méthane en présence de La_2O_3 . C'est pourquoi nous avons d'abord envisagé ce catalyseur pour l'étude de l'oxydation partielle catalytique du propane. Cependant, les carbonates d'oxyde de lanthane se détruisant au-dessus de 800°C, l'oxyde de lanthane n'est pas un catalyseur adéquat dans nos conditions expérimentales ($T < 800^\circ\text{C}$). Les résultats de l'oxydation partielle du propane en présence d'oxyde de lanthane sont résumés dans l'annexe 2.

b. Le platine

Le second catalyseur envisagé est le platine. Ce dernier a été utilisé sous 2 formes (grille et pastille). Le platine est un catalyseur très actif pour l'oxydation totale du propane mais pas pour l'oxydation partielle dans nos conditions expérimentales, les résultats sont présentés dans l'annexe 3.

c. L'oxyde de magnésium

Le troisième catalyseur était de l'oxyde de magnésium. Ce catalyseur est stable dans nos conditions expérimentales mais il a un effet catalytique très faible sur l'oxydation partielle du propane comme on peut l'observer dans l'annexe 4.

d. L'oxyde de cérium

En concertation avec le LCSM, nous avons finalement retenu l'oxyde de cérium pour sa stabilité et son activité dans l'oxydation catalytique partielle du propane.

i. Généralités

L'oxyde de cérium (ou cérine) sous forme de poudre a été fourni par Rhodia (Surface spécifique = 100 m²/g). Le dioxyde de cérium cristallise selon une structure de type fluorine (CaF₂). La maille cubique de CeO₂ comporte 4 unités, chaque cation Ce⁴⁺ est entouré de huit anions d'oxygène O²⁻, dans un arrangement cubique à faces centrées, et chaque anion O²⁻ est entouré de quatre cations cérium dans un arrangement tétraédrique.

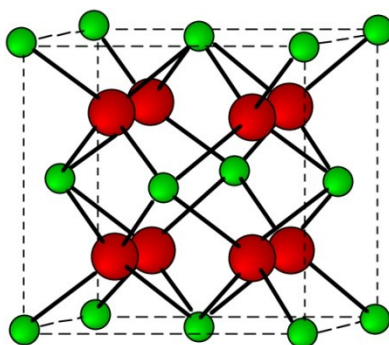


Figure 14 : Maille cubique de CeO₂

Les atomes verts représentent les anions O²⁻ et les atomes rouges représentent les cations Ce⁴⁺. Le paramètre de maille a₀ est de 5,41 Å (Ambroise 2010). Chaque atome a quatre atomes voisins (z = 4).

L'oxyde de cérium est utilisé et étudié comme support de catalyseur pour de nombreuses réactions :

- Oxydation d'hydrocarbures : Ag/CeO₂, Au/CeO₂, Ni/CeO₂, Pd/CeO₂, Pt/CeO₂ et Rh/CeO₂.
- Oxydation partielle du méthane : Ni/CeO₂, Pt/Ce_{1-x}Zr_xO₂

Il existe un ouvrage review sur la cérine en tant que catalyseur (Trovarelli 2002). La principale utilisation de la cérine est dans le pot catalytique. Ce dernier permet de transformer les résidus imbrûlés en eau et en dioxyde de carbone. Le pot contient un support en céramique en nid d'abeilles sur lesquels on dépose des particules microscopiques de métaux précieux

Chapitre 2 : Dispositif expérimental

(rhodium, platine et palladium). Afin de pallier aux brusques modifications de composition de gaz, de l'oxyde de cérium est ajouté au support. Ce composé est un « oxy transporteur », il emmagasine l'oxygène quand le gaz d'échappement en contient beaucoup et le restitue quand il devient rare. Ainsi le taux d'oxygène dans la chambre reste à peu près constant.

ii. Mise en forme des catalyseurs

Le RAC ne permet pas d'utiliser un catalyseur sous forme de poudre, mais seulement sous forme de pastille. Pour réaliser ces dernières, la poudre est compactée à l'aide d'une matrice fabriquée par l'atelier du LRGP et mise sous forme de pastilles. La presse utilisée est une presse électromécanique Instron 5569 commandée par ordinateur permettant la définition d'un profil de compression. Pour réaliser une pastille de 10 mm de diamètre et d'environ 2 mm d'épaisseur, 0,3 g de poudre est compactée à une pression de 1,6 kbar (12,5 kN).



Figure 15 : Photo d'une pastille d'oxyde de cérium

La méthode de compression est la suivante :

- Montée en pression entre 0 et 1,6 kbar à une vitesse de déplacement du piston de 5 mm/min.
- Maintien du déplacement pendant 2 minutes.
- Relâchement du piston à 5 mm/min.

Après pastillage, elles sont protégées de l'atmosphère. Ainsi, entre deux manipulations, les pastilles de CeO_2 sont stockées dans une enceinte sous un débit d'argon de $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Le piston sur lequel reposent les pastilles est chauffé à 150°C .

Un mode opératoire d'utilisation de la presse est donné en annexe 6.

5. Conclusion

Un montage expérimental a été mis au point pour l'oxydation partielle catalytique du propane. Il permet d'avoir une température comprise entre 200 et 800°C , un temps de passage entre 1 et 6 secondes, un nombre de pastilles de catalyseur compris entre 0 et 8, un ratio

Chapitre 2 : Dispositif expérimental

O_2/C_3H_8 compris entre 1 et 2. L'influence de ces paramètres sur l'oxydation partielle du propane a été étudiée et sera présentée dans les chapitres suivants.

Les réactifs et les produits de la réaction d'oxydation partielle du propane : C_3H_8 , O_2 , H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 et C_3H_6 sont dosés en ligne par micro-chromatographie en phase gazeuse. Une méthode analytique a été mise au point afin de quantifier les fractions molaires des réactifs et des produits.

CHAPITRE 3 :
ETUDE CINETIQUE
SANS CATALYSEUR

La réaction d'oxydation partielle catalytique du méthane est une réaction « hétéro-homogène » c'est-à-dire couplant des réactions en phase gazeuse et des réactions de surface. Il est vraisemblable qu'il en soit de même pour l'oxydation partielle catalytique du propane. Pour l'étude de ces réactions hétéro-homogènes, il est nécessaire d'étudier la réaction homogène en phase gazeuse et son mécanisme en absence de catalyseur, avant d'étudier cette même réaction en présence de catalyseur. C'est pourquoi ce troisième chapitre est consacré à une étude cinétique (expérience et modélisation) de l'oxydation partielle du propane en phase gazeuse et donc sans catalyseur.

Nous nous intéresserons dans un premier temps aux produits de la réaction et au bilan de matière de la réaction. Ensuite, nous étudierons l'influence de différents paramètres opératoires sur la réaction : température, temps de passage, ratio O_2/C_3H_8 . Et enfin pour finir, nous développerons la modélisation avec une description, une validation et une analyse cinétique du mécanisme homogène.

1. Produits de la réaction et bilan carbone

Treize produits sont dosés en ligne par le μ -GC à la sortie du réacteur. Les produits principaux sont l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le méthane, l'éthylène et le propène. Les produits mineurs sont l'éthane, l'acétylène, l'isobutane, le n-butane et le 1-butène. Pour un temps de passage de 3s et une température de 600°C, des traces de formaldéhyde et d'acétaldéhyde ont été mises en évidence et quantifiées.

Tableau 7 : Fractions molaires des produits dosés à $T = 600^\circ C$, $\tau = 3s$ et $Ar/O_2/C_3H_8 = 95/3/2$ ($x_{C_3H_8}^0 = 20000 \text{ ppm}$) HCHO et CH_3CHO ont été dosé par HPLC

	Fractions molaires (ppm)		Fractions molaires (ppm)
H_2	1330	C_2H_2	0
CO	4685	iC_4H_{10}	0
CH_4	2020	nC_4H_{10}	0
CO_2	232	$1-C_4H_8$	85
C_2H_4	4850	HCHO	1027
C_2H_6	236	CH_3CHO	148
C_3H_6	2887		

Le bilan carbone peut être calculé par la formule suivante dans laquelle x_{in} représente la fraction molaire en entrée et x_{out} la fraction molaire de sortie des composés :

$$BC = \frac{3(x_{C_3H_8})_{out} + (x_{CO})_{out} + (x_{CH_4})_{out} + (x_{CO_2})_{out} + 2(x_{C_2H_4})_{out} + 2(x_{C_2H_6})_{out} + 2(x_{C_2H_2})_{out} + 3(x_{C_3H_6})_{out} + 4(x_{iC_4H_{10}})_{out} + 4(x_{nC_4H_{10}})_{out} + 4(x_{C_4H_8})_{out}}{3(x_{C_3H_8})_{in}}$$

Le bilan carbone est représenté sur la Figure 16 en fonction de la température :

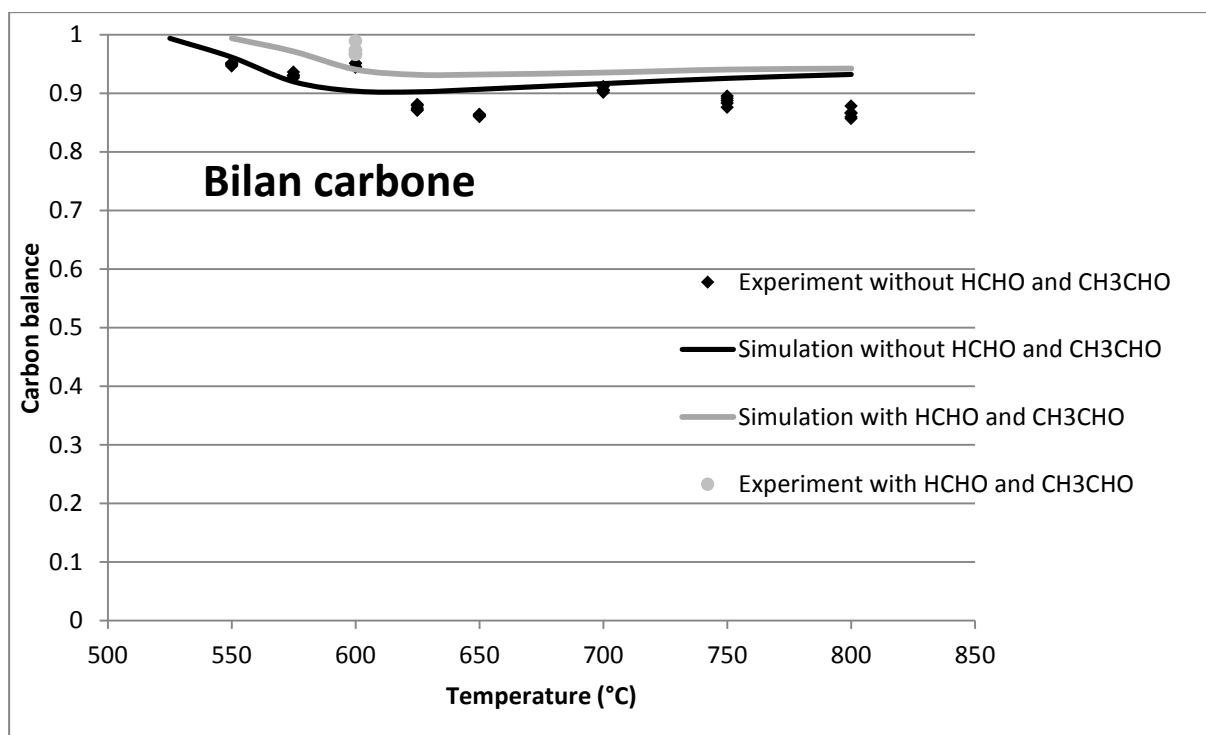


Figure 16 : Bilan carbone en fonction de la température avec et sans dosage de HCHO et CH₃CHO.

Le dosage des aldéhydes est réalisé par accumulation et dérivation avec le DNPH (cf paragraphe 3.1.c). Celui-ci n'a été réalisé que pour un point de fonctionnement (600°C, 3s), les résultats sont donnés dans le Tableau 7. Ces produits sont mineurs ($x_i < 1000$ ppm) alors que $x_{CO} = 4685$ ppm et $x_{C_2H_4} = 4850$ ppm. Nous avons déterminé le bilan avec et sans le dosage des 2 composés. Sans le dosage de HCHO et CH₃CHO, le bilan carbone est vérifié à au moins 90% et avec le dosage de ces composés mineurs, il est complété à au moins 95%. Cette légère différence par rapport à 100% peut s'expliquer par les erreurs analytiques et/ou parce que certains produits carbonés mineurs (présent en très faible quantité) ne sont pas dosés. La simulation et les expériences avec le dosage de HCHO et CH₃CHO confirment cette explication. Nos méthodes analytiques ne nous permettent pas de doser la faible fraction molaire de certains produits comme les hydrocarbures avec un nombre de carbone supérieur à 5 ou les composés aromatiques. Le Tableau 8 présente les principaux produits non détectés mais prédits par le mécanisme (cf paragraphe 5) à une température de 600°C et un temps de passage de 3s. Ces produits sont en faible quantité (10-1000 ppm). Le bilan carbone avec ces espèces est égal à 98%. La légère différence par rapport à 100% est probablement due à la fraction molaire des radicaux et à l'erreur expérimentale.

Tableau 8 : Fractions molaires des principaux produits non détectés analytiquement mais prédit par le mécanisme à $T = 600^\circ\text{C}$ et $\tau = 3\text{s}$ et $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 95/3/2$

	Fractions molaires (ppm)		Fractions molaires (ppm)
CH_2CO	161	$\text{C}_2\text{H}_3\text{CHO}$	93,7
C_4H_6	149	C_6H_{10}	68
C_5H_{10}	4,57	Cycle $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	86,4
C_7H_{12}	3,31	Cycle $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	42,5
Cycle $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	406	Cycle $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_4$	55,6

2. Influence de la température

Nous avons étudié l'oxydation partielle du propane en faisant varier la température entre 525°C et 800°C . Toutes les expériences ont été réalisées pour un temps de passage de 3s. Nous avons choisi cette valeur car elle correspond au milieu de notre gamme de temps de passage. Dans nos conditions de forte dilution ($Q = Q_0$), la conversion en oxygène est estimée de la façon suivante :

$$X_{\text{O}_2} = \frac{(x_{\text{O}_2})_{\text{in}} - (x_{\text{O}_2})_{\text{out}}}{(x_{\text{O}_2})_{\text{in}}}$$

Où x_{in} est la fraction molaire à l'entrée et x_{out} est la fraction molaire à la sortie du réacteur.

Dans la mesure où le bilan carbone boucle de façon satisfaisante, la conversion du propane est calculée à partir des produits carbonés formés ce qui est plus précis à faible conversion, que directement par consommation du réactif :

$$X_{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{(x_{\text{CO}})_{\text{out}} + (x_{\text{CH}_4})_{\text{out}} + (x_{\text{CO}_2})_{\text{out}} + 2(x_{\text{C}_2\text{H}_4})_{\text{out}} + 2(x_{\text{C}_2\text{H}_6})_{\text{out}} + 2(x_{\text{C}_2\text{H}_2})_{\text{out}} + 3(x_{\text{C}_3\text{H}_6})_{\text{out}} + 4(x_{\text{C}_4\text{H}_8})_{\text{out}} + 4(x_{\text{C}_4\text{H}_{10}})_{\text{out}}}{3(x_{\text{C}_3\text{H}_8})_{\text{in}}}$$

Les conversions en propane et en oxygène en fonction de la température sont représentées sur la Figure 17. Notons que les figures contiennent les points expérimentaux et les courbes obtenues par simulation à partir du modèle proposé dans le paragraphe 5.

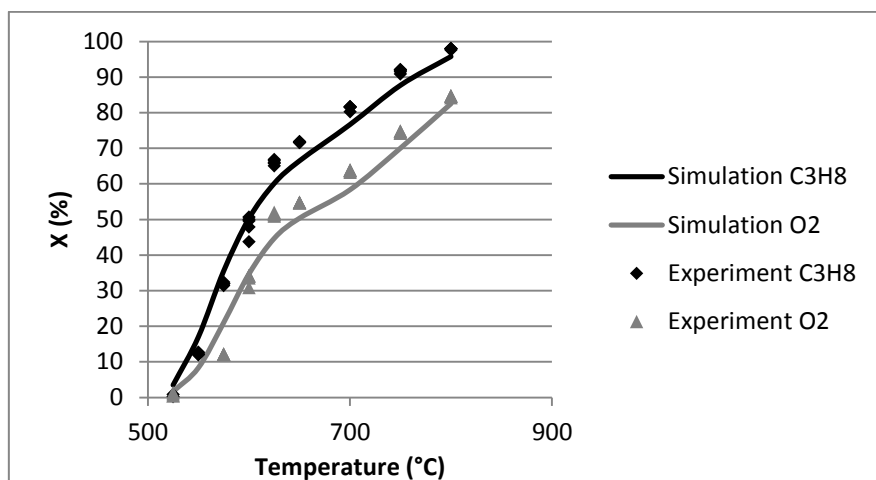


Figure 17 : Conversions en propane et en oxygène en fonction de la température pour $\tau = 3s$ et $Ar/O_2/C_3H_8 = 95/3/2$.

Dans nos conditions opératoires, les conversions deviennent significatives à partir de 525°C. La conversion en propane passe de 2% à 525°C à 98% à 800°C. Elle augmente plus rapidement que la conversion en oxygène quand la température augmente.

Les fractions molaires en hydrogène et en monoxyde de carbone normalisées par la fraction molaire initiale en propane sont représentées sur la Figure 18 :

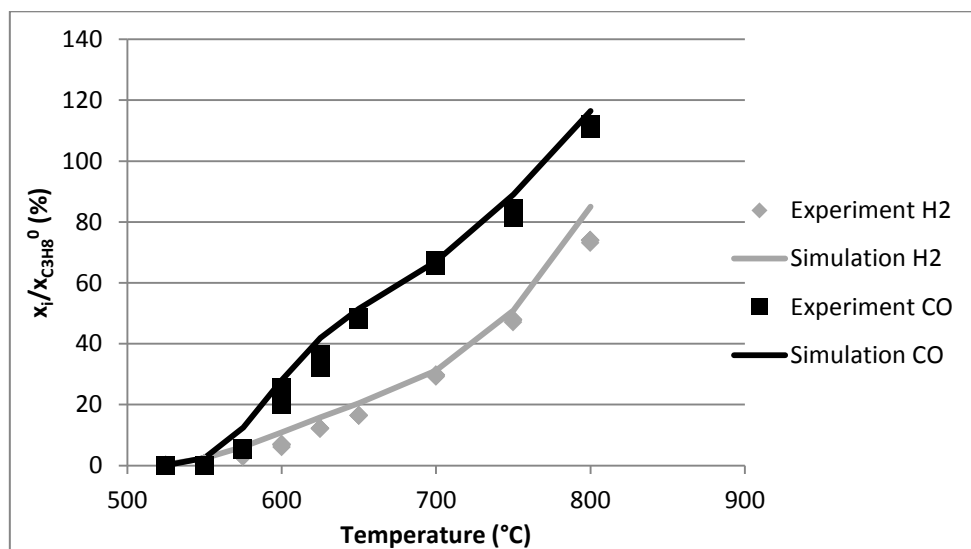


Figure 18 : Fractions molaires en hydrogène et en monoxyde de carbone normées par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température pour $\tau = 3s$ et $Ar/O_2/C_3H_8 = 95/3/2$

Chapitre 3 : Etude cinétique sans catalyseur

Les fractions molaires en hydrogène et en monoxyde de carbone augmentent avec la température.

La Figure 19 représente les fractions molaires des autres principaux produits (CH_4 , CO_2 , C_2H_6 , C_2H_4 et C_3H_6) (normalisées par la fraction initiale de propane) en fonction de la température et pour un temps de passage de 3s.

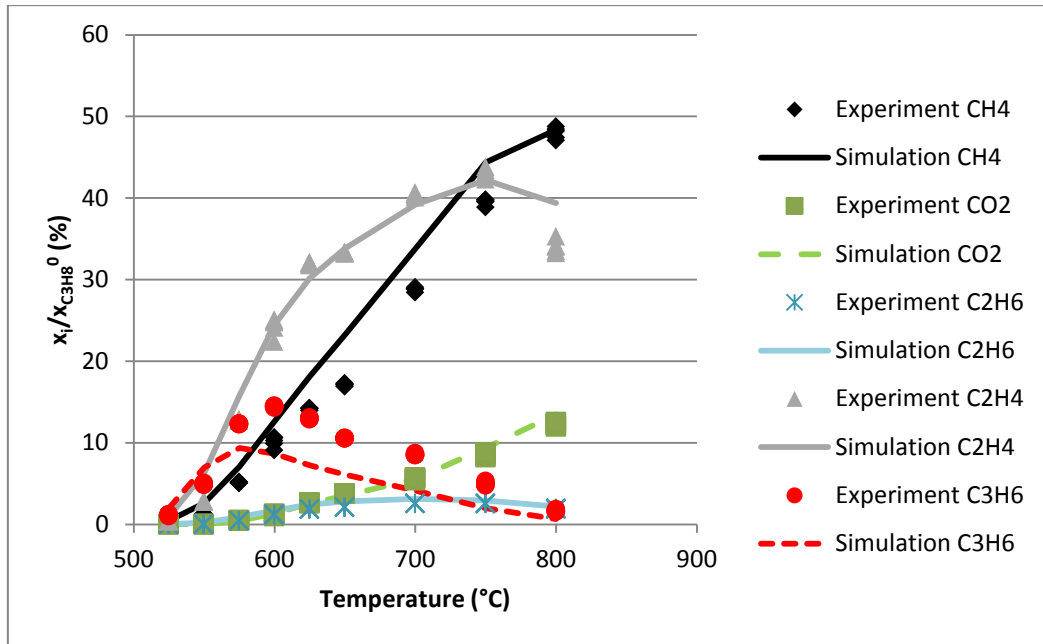


Figure 19 : Fractions molaires des principaux produits normées par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température pour $\tau = 3s$ et $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 95/3/2$.

Les fractions molaires normées en méthane et dioxyde de carbone augmentent avec la température tandis que celle en éthane, en éthylène et en propène augmentent, puis atteignent un maximum et finalement diminuent. Cela indique que ces molécules sont décomposées par des réactions secondaires d'oxydation ou de pyrolyse quand la conversion augmente.

Les sélectivités en hydrogène et en produits carbonés sont définies par :

$$S_{H_2} = \frac{(x_{H_2})_{out}}{4X_{C_3H_8}(x_{C_3H_8})_{in}}$$

$$S_{Ci} = \frac{\nu_i(x_{Ci})_{out}}{3X_{C_3H_8}(x_{C_3H_8})_{in}}$$

Où $X_{C_3H_8}$ est la conversion en propane, $(x_i)_{out}$ la fraction molaire en sortie, $(x_i)_{in}$ la fraction molaire en entrée du réacteur et ν_i est le nombre d'atomes de carbone de la molécule.

Les sélectivités en H₂ et en CO sont représentées sur la Figure 20. La sélectivité en hydrogène augmente de 1,4% à 550°C à 19% à 800°C. La sélectivité en monoxyde de carbone augmente de 0% à 550°C à 38% à 800°C.

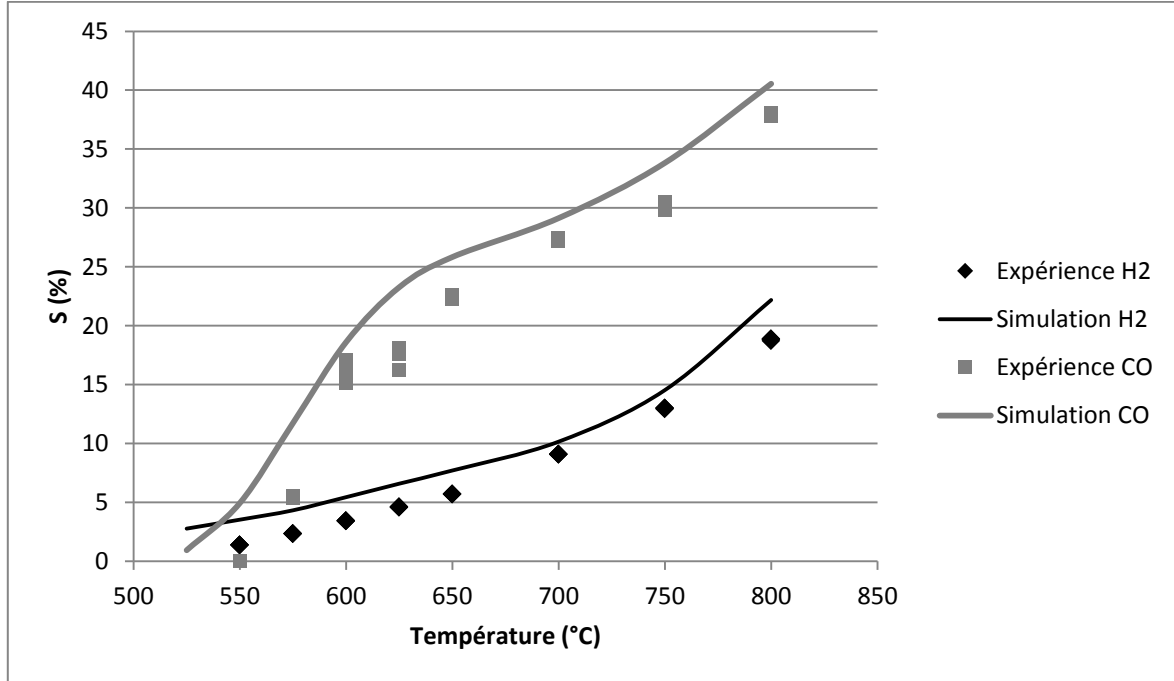


Figure 20 : Sélectivité en hydrogène et monoxyde de carbone en fonction de la température pour $\tau = 3s$ et $Ar/O_2/C_3H_8 = 95/3/2$.

Le rendement en oléfines est défini par :

$$Y_{C_i} = \frac{v_i(x_{C_i})_{out}}{3(x_{C_3H_8})_{in}}$$

Où $(x_{C_i})_{out}$ est la fraction molaire de sortie, $(x_{C_3H_8})_{in}$ la fraction en propane et v_i est le nombre d'atomes de carbone.

La Figure 21 représente le rendement en oléfines en fonction de la température et pour un temps de passage de 3s :

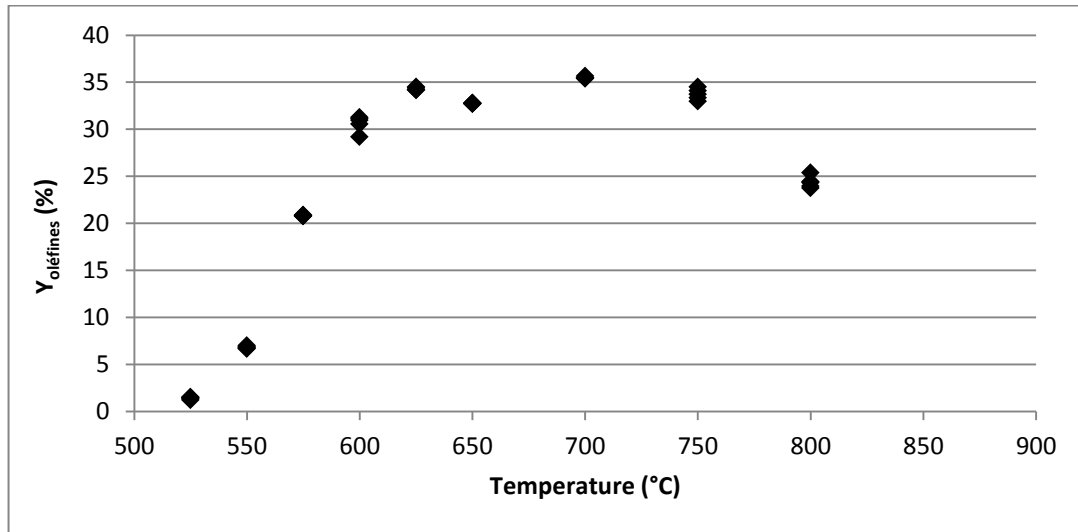


Figure 21 : Rendement en oléfine en fonction de la température pour $\tau = 3s$ et $Ar/O_2/C_3H_8 = 95/3/2$

Comme le rendement en oléfines est assez élevé, la réaction d'oxydation partielle du propane pourrait être une alternative au steam cracking (Leveles et al. 2003b)(Cavani & Trifirò 1995)(Beretta, Forzatti, et al. 1999). Dans nos conditions expérimentales, le rendement en oléfines atteint 34% à $\tau = 3s$ mais pour d'autres conditions, nous avons obtenus, par simulation, une sélectivité en oléfines atteignant 75% pour $T = 575^\circ C$, $\tau = 1s$ et $O_2/C_3H_8=1/2$.

3. Influence du temps de passage

Nous avons étudié l'oxydation partielle du propane en faisant varier le temps de passage entre 1s et 6s. Toutes les expériences ont été réalisées à une température constante de 600°C. Cette température correspond à la température moyenne que nous avons fixée pour l'étude de la réaction catalytique. Les conversions en oxygène et en propane en fonction du temps de passage sont représentées sur la Figure 22 :

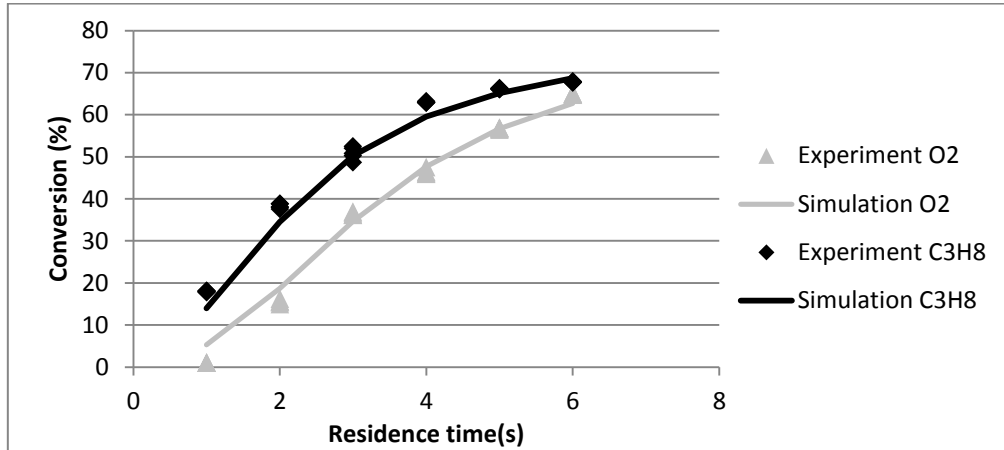


Figure 22 : Conversions en propane et en oxygène en fonction du temps de passage pour $T = 600^{\circ}\text{C}$ et $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 95/3/2$.

La conversion en propane augmente de 18 % à $\tau = 1\text{s}$ à 68% à $\tau = 6\text{s}$ alors que celle en oxygène augmente de 1% à $\tau = 1\text{s}$ à 64% à $\tau = 6\text{s}$.

Les fractions molaires en hydrogène et en monoxyde de carbone (normées par la fraction initiale en propane) sont représentées sur la Figure 23:

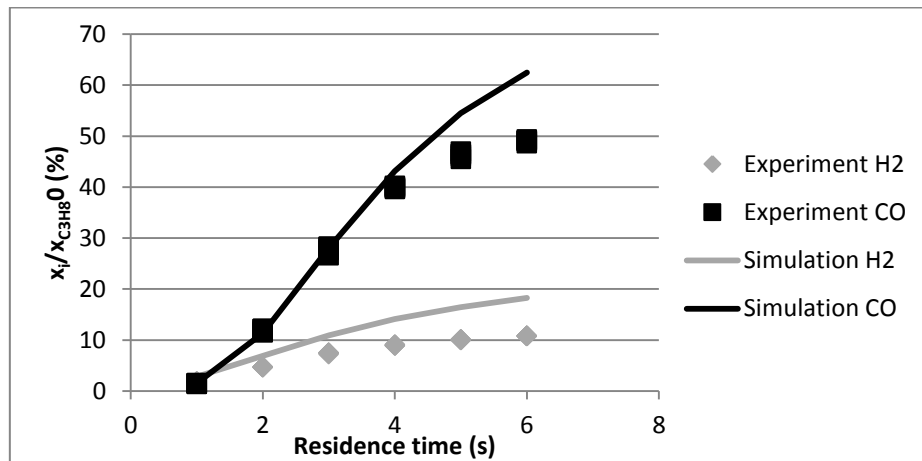


Figure 23 : Fractions molaires en hydrogène et en monoxyde de carbone normées par la fraction molaire initiale en propane en fonction du temps de passage à $T = 600^{\circ}\text{C}$ et $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 95/3/2$

La fraction molaire normée en monoxyde de carbone augmente avec le temps de passage. La sélectivité en CO augmente de 2,6% à 1s à 24% à 6s. La fraction molaire normée en hydrogène augmente de 1,8% à 1s à 10,8% à 6s. La sélectivité en hydrogène augmente légèrement de 2,5% à $\tau=1s$ à 4% à $\tau=6s$. Les courbes de sélectivité sont volontairement non représentées ici.

La Figure 24 représente la fraction molaire des principaux produits (CH_4 , CO_2 , C_2H_6 , C_2H_4 et C_3H_6) (normées par la fraction initiale en propane) en fonction du temps de passage et pour une température constante de 600°C.

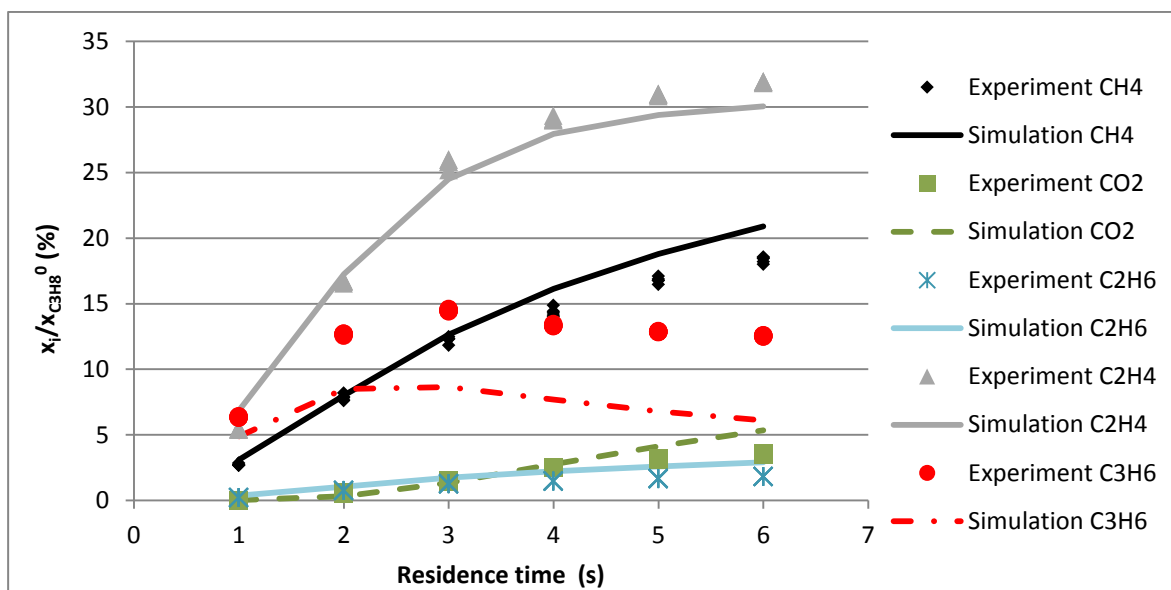


Figure 24 : Fractions molaires des principaux produits normées par la fraction molaire initiale en propane en fonction du temps de passage pour $T=600^{\circ}C$ et $Ar/O_2/C_3H_8 = 95/3/2$

La fraction molaire normée en éthylène augmente avec le temps de passage. La sélectivité en éthylène augmente de 20,2% à 1s à 31,4% à 6s. Le même comportement est observé pour le méthane. La fraction molaire normée en propène augmente jusqu'à 3s puis diminue légèrement ce qui correspond à une consommation de C_3H_6 par des processus secondaires. Les fractions molaires normées en dioxyde de carbone et éthane augmentent légèrement avec le temps de passage.

4. Influence du ratio O_2/C_3H_8

Nous avons étudié l'oxydation partielle du propane en faisant varier le ratio O_2/C_3H_8 . Toutes les expériences ont été réalisées à une température constante de $600^\circ C$ et un temps de passage constant de 3s. La fraction molaire en propane est constante (2%) et la fraction molaire en oxygène varie en fonction du ratio. Les conversions en propane et en oxygène en fonction du ratio sont représentées sur la Figure 25 :

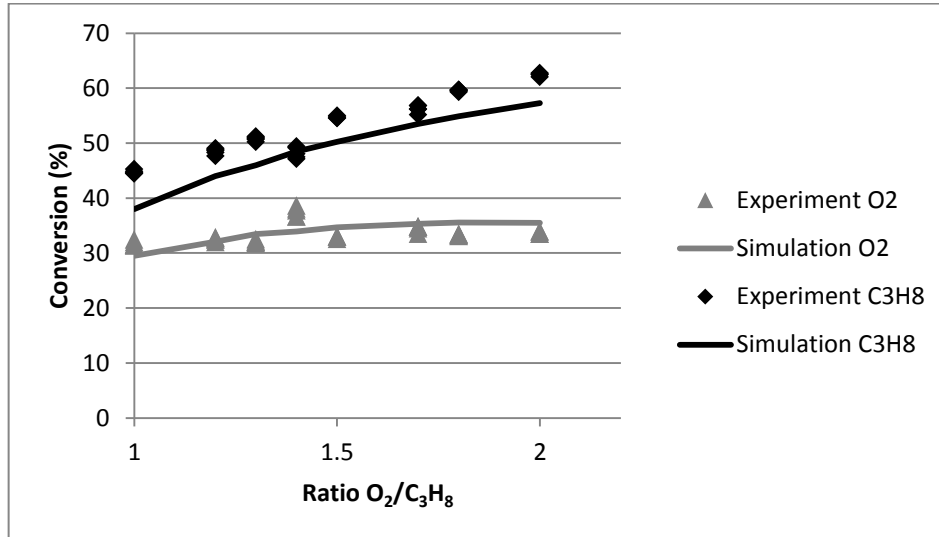


Figure 25 : Conversions en propane et oxygène en fonction du ratio pour $T = 600^\circ C$ et $\tau = 3s$

La conversion en propane augmente avec le ratio. Elle passe de 44% à $O_2/C_3H_8 = 1$ à 62% à $O_2/C_3H_8 = 2$. Le ratio O_2/C_3H_8 est donc un paramètre très sensible.

Les fractions molaires d'hydrogène et de monoxyde de carbone (normées par la fraction initiale en propane) sont représentées sur la Figure 26 en fonction du ratio :

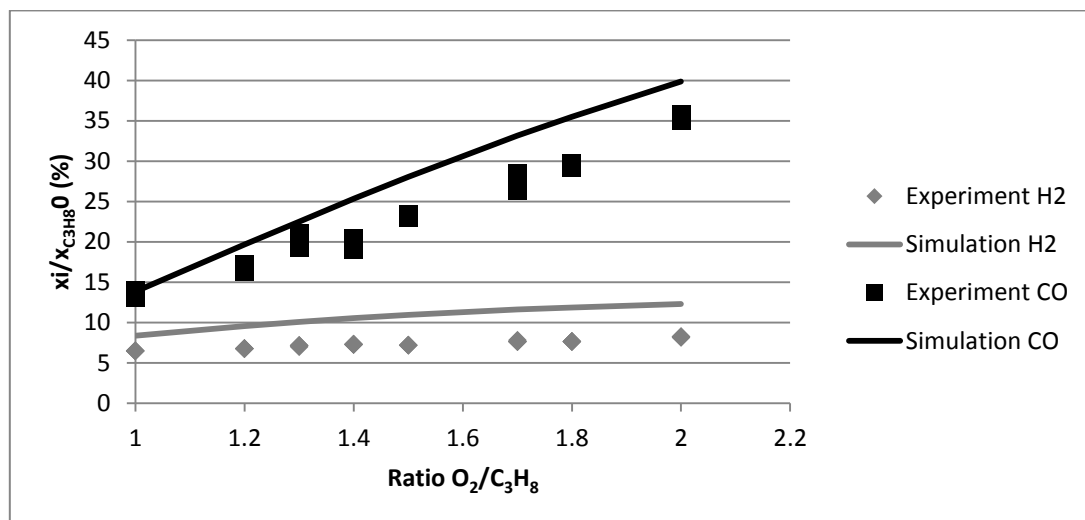


Figure 26 : Fractions molaires en hydrogène et en monoxyde de carbone normées par la fraction molaire initiale en propane en fonction du ratio pour $T = 600^\circ C$ et $\tau = 3s$.

La fraction molaire en monoxyde de carbone augmente avec le ratio. La sélectivité en monoxyde de carbone augmente de 6,8% à $O_2/C_3H_8 = 1$ à 14,7% à $O_2/C_3H_8 = 2$. La sélectivité en hydrogène semble peu varier avec le ratio.

La Figure 27 représente les fractions molaires des principaux produits (CH_4 , CO_2 , C_2H_6 , C_2H_4 et C_3H_6) (normées par la fraction molaire initiale en propane) en fonction du ratio.

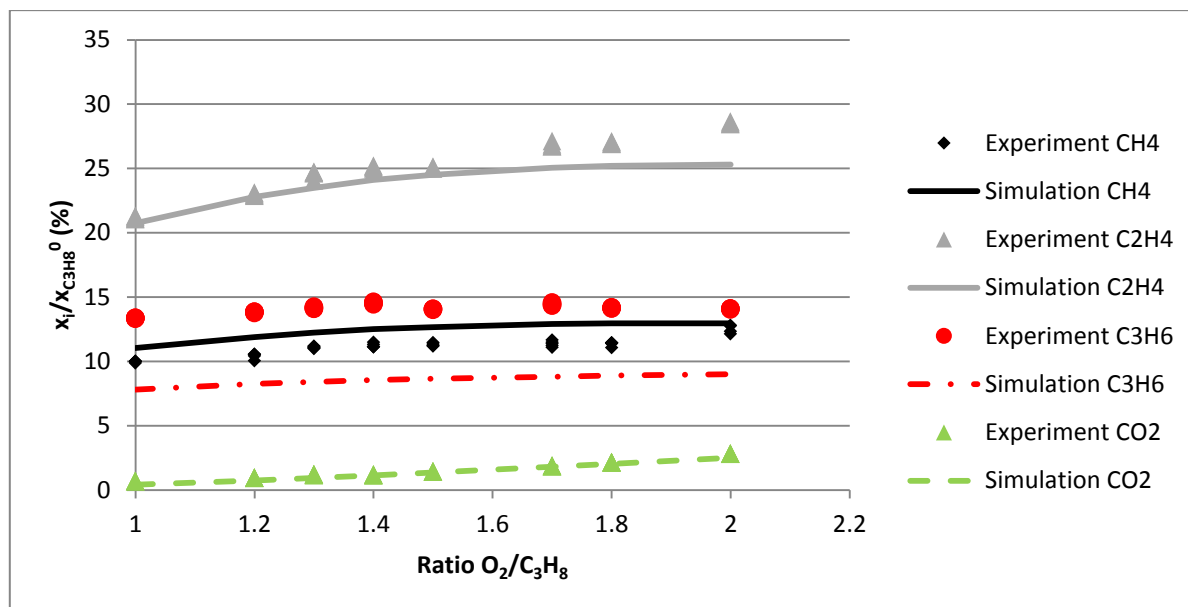


Figure 27 : Fractions molaires des principaux produits normées par la fraction molaire initiale en propane en fonction du ratio pour $T = 600^\circ C$ et $\tau = 3s$

Le ratio O_2/C_3H_8 a très peu d'influence sur les fractions molaires en propène et méthane. Alors que celle en éthylène augmente légèrement de 0,425% à $O_2/C_3H_8 = 1$ à 0,57% à $O_2/C_3H_8 = 2$. L'excès d'oxygène a principalement un effet sur les fractions molaires en CO_x .

5. Description du mécanisme homogène

Le mécanisme utilisé pour la simulation a été généré par le logiciel EXGAS, un programme développé au sein de notre laboratoire (Warth et al. 2000). Ce mécanisme est composé de 937 réactions faisant intervenir 134 espèces gazeuses (molécules et radicaux). Il comprend :

- Un mécanisme primaire détaillé : les réactions primaires sont celles qui impliquent les réactifs et les radicaux qui en dérivent.
- Un mécanisme secondaire : les réactions secondaires sont celles qui impliquent les produits primaires. Dans cette partie, les réactions sont généralement globalisées et donc ne sont pas des étapes élémentaires
- Un sous mécanisme détaillé C_0 - C_2 composé de 444 réactions élémentaires réversibles ou directes où seulement les espèces contenant moins de 3 atomes de carbone sont

considérées. Ce sous mécanisme n'est pas généré mais utilisé par EXGAS, il a été développé par Barbé et al. (Barbe et al. 1995).

Pour des raisons de taille, le mécanisme homogène complet n'est pas fourni dans ce présent manuscrit.

Pour réaliser nos simulations, le réacteur est modélisé par un réacteur parfaitement agité. Elles ont été réalisées en utilisant le logiciel Chemkin II (Glarborg et al. 1990) (Kee et al. 1996).

6. Validation du mécanisme homogène

Afin d'améliorer l'accord entre les résultats expérimentaux et ceux simulés, nous avons ajusté cinq constantes de vitesse. Pour déterminer les réactions les plus sensibles impliquées dans le mécanisme homogène, une analyse de sensibilité a été réalisée à $T = 600^\circ\text{C}$ et $\tau = 3\text{s}$. L'analyse a été réalisée uniquement pour les produits majeurs. Le coefficient de sensibilité au premier ordre par rapport à l'espèce n et à la réaction i est défini par :

$$S_{i,n} = \frac{k_i}{dk_i} \frac{dx_n}{x_n}$$

Où k_i est la constante de vitesse de la réaction i et x_n la fraction molaire de l'espèce n .

Plus le coefficient $S_{i,n}$ est élevé, plus la réaction i est sensible vis-à-vis de l'espèce n . De plus, un coefficient de sensibilité $S_{i,n}$ positif indique qu'une augmentation de la constante de vitesse k_i conduit à une augmentation de la fraction molaire de l'espèce n .

Les coefficients de sensibilité pour les réactions dont les constantes de vitesse ont été modifiées sont représentés sur la Figure 28:

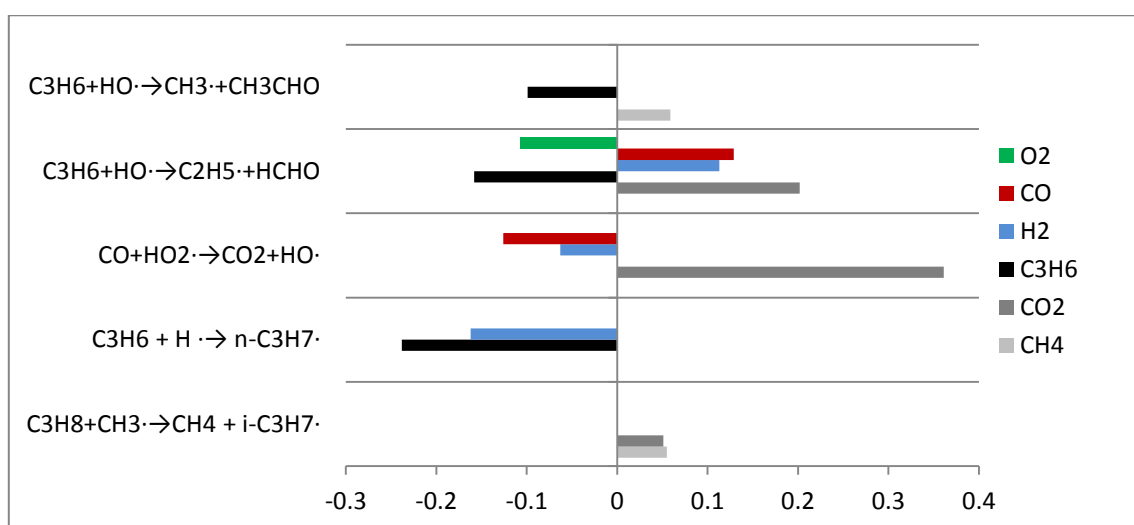


Figure 28 : Analyse de sensibilité pour les réactions dont les constantes de vitesse ont été modifiées

D'autres réactions ont des coefficients de sensibilité supérieurs à $|0,05|$ mais leur constante de vitesse sont très bien connues dans la littérature et donc difficilement modifiables. De plus, nous n'avons modifié que les constantes de vitesse des réactions qui augmentaient l'adéquation entre les résultats expérimentaux et ceux simulés.

A titre d'exemple, nous avons représenté sur la Figure 29, la courbe de production de CO_2 obtenue avant et après ajustement pour un temps de passage de 3s et un ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ de 3/2. Tous les produits n'ont pas été ajustés de la même façon, le dioxyde de carbone est l'espèce ayant subi le plus de modification.

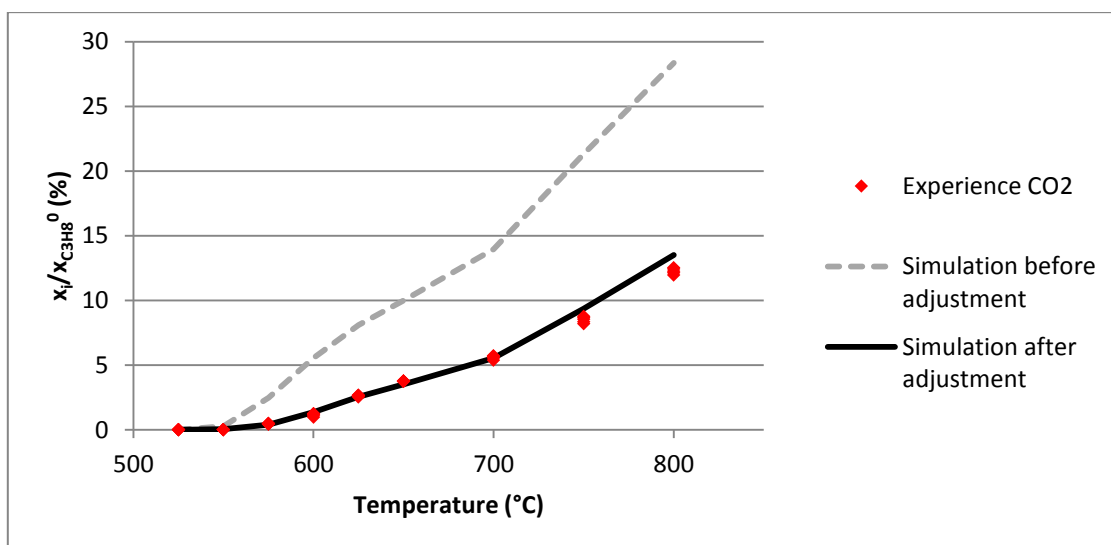


Figure 29 : Fraction molaire de dioxyde de carbone normée par la fraction molaire initiale de propane avant et après ajustement des constantes cinétiques

La ligne continue représente les fractions molaires après ajustement et la ligne discontinue avant modification des 5 constantes de vitesse. L'ajustement effectué permet de très bien rendre compte de la fraction molaire en CO_2 en fonction de la température.

Le tableau suivant regroupe les constantes de vitesse qui ont été modifiées :

Tableau 9 : Réactions dont la constante de vitesse a été ajustée.

Réactions	Initiale		Modifiée	Facteur
	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	$\text{cal}.\text{mol}^{-1}$	$\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$	
1. $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_4 + \text{i-C}_3\text{H}_7\cdot$	$A = 2\text{E}11$	$E = 9600$	$A = 2,2\text{E}11$	1,10
2. $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{n-C}_3\text{H}_7\cdot$	$A = 1,3\text{E}13$	$E = 3260$	$A = 7,3\text{E}12$	0,56
3. $\text{CO} + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO}\cdot$	$A = 1,5\text{E}14$	$E = 23,6\text{E}3$	$A = 1,5\text{E}13$	0,10
4. $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\cdot + \text{HCHO}$	$A = 1,4\text{E}12$	$E = -1040$	$A = 1,4\text{E}11$	0,10
5. $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{CH}_3\text{CHO}$	$A = 1,4\text{E}12$	$E = -1040$	$A = 1,4\text{E}11$	0,10

Nous avons seulement ajusté les facteurs pré-exponentiels A. Dans ce tableau A est donné en $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et E en $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ces nouvelles valeurs ajustées sont en accord avec la littérature comme observé sur la Figure 30 et la Figure 31 :

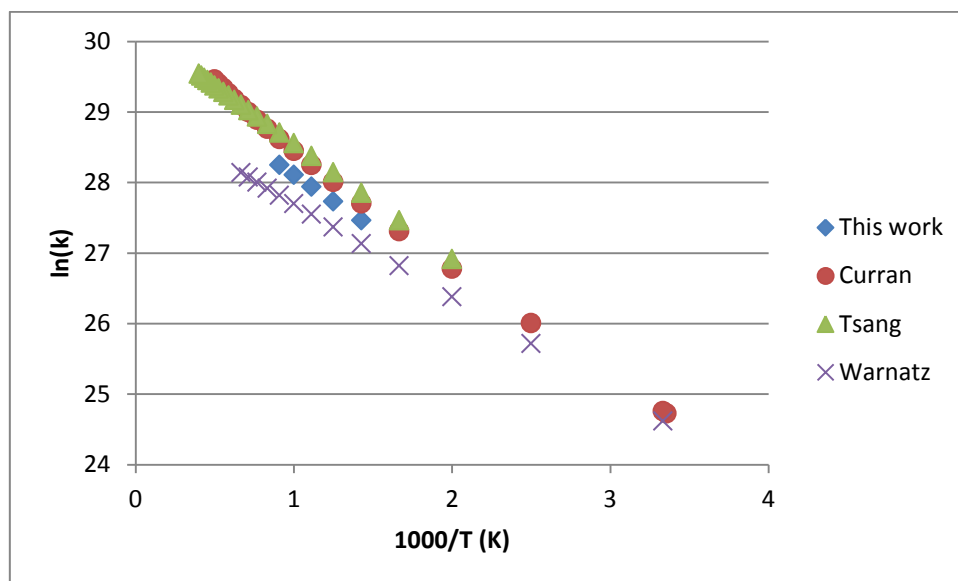


Figure 30 : Constante de vitesse pour la réaction $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} \cdot \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7 \cdot$, selon différents auteurs, choisie dans la base de données du site NIST

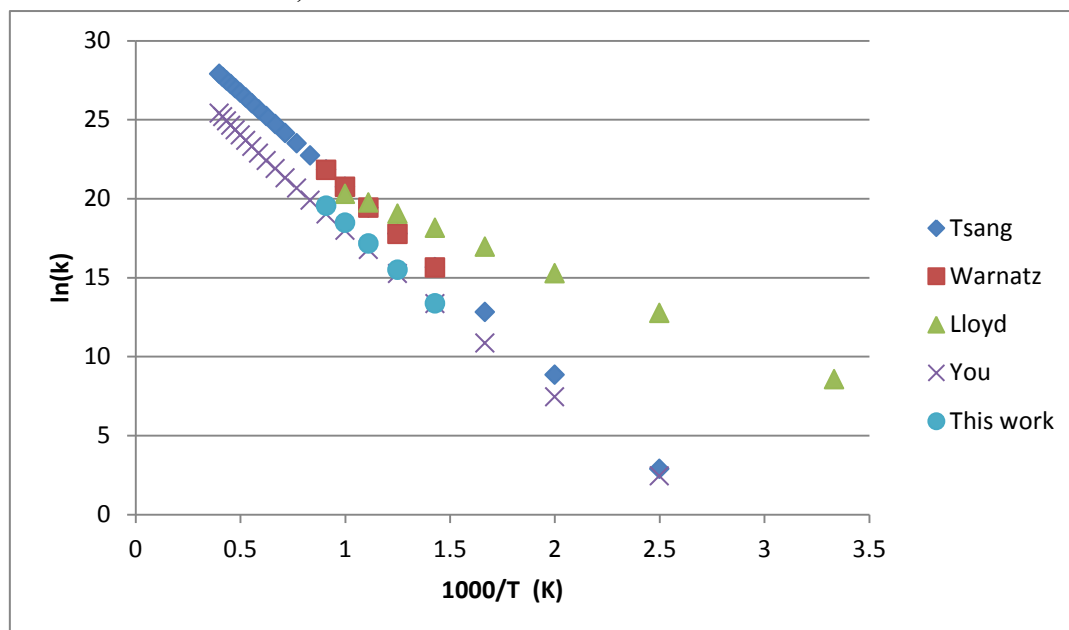


Figure 31 : Constante de vitesse pour la réaction $\text{CO} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{CO}_2 + \text{HO} \cdot$ selon différents auteurs choisie dans la base de données du site NIST

Le facteur pré exponentiel de la réaction 1 est très légèrement modifié. Dans la littérature, on ne trouve pas de constante de vitesse pour les réactions 4 et 5 puisque ce ne sont pas des processus élémentaires.

Chapitre 3 : Etude cinétique sans catalyseur

Grace à ces modifications, les fractions molaires en O_2 , C_3H_8 , H_2 , CO , CO_2 et C_2H_6 issues de la modélisation sont en bon accord avec les valeurs expérimentales dans une large gamme de température, de temps de passage et de ratio O_2/C_3H_8 . Cependant, on peut remarquer sur la Figure 19, la Figure 24 et la Figure 27 que les fractions molaires en méthane sont légèrement surestimées et que celles en propène sont sous estimées. Ce phénomène est probablement dû à une globalisation des réactions dans le mécanisme secondaire.

Comme il y a globalement un bon accord entre l'ensemble des résultats expérimentaux et ceux de la modélisation sur tout le domaine étudié, nous pouvons considérer que le mécanisme homogène est validé dans nos conditions expérimentales ($1 < \tau < 6s$; $500 < T < 800^\circ C$; $1 < O_2/C_3H_8 < 2$).

7. Analyse cinétique du mécanisme homogène

Un schéma réactionnel peut être déterminé à basse et haute température pour représenter la chimie de la réaction. Nous avons réalisé des analyses de flux de consommation pour chaque espèce à deux températures (550 et 800°C). Pour chaque température, nous avons également étudié la vitesse de production pour les principales réactions.

A 550°C et pour un temps de passage de 3s, le diagramme réactionnel est composé comme le montre la Figure 32 d'une voie oxydante et d'une voie pyrolytique :

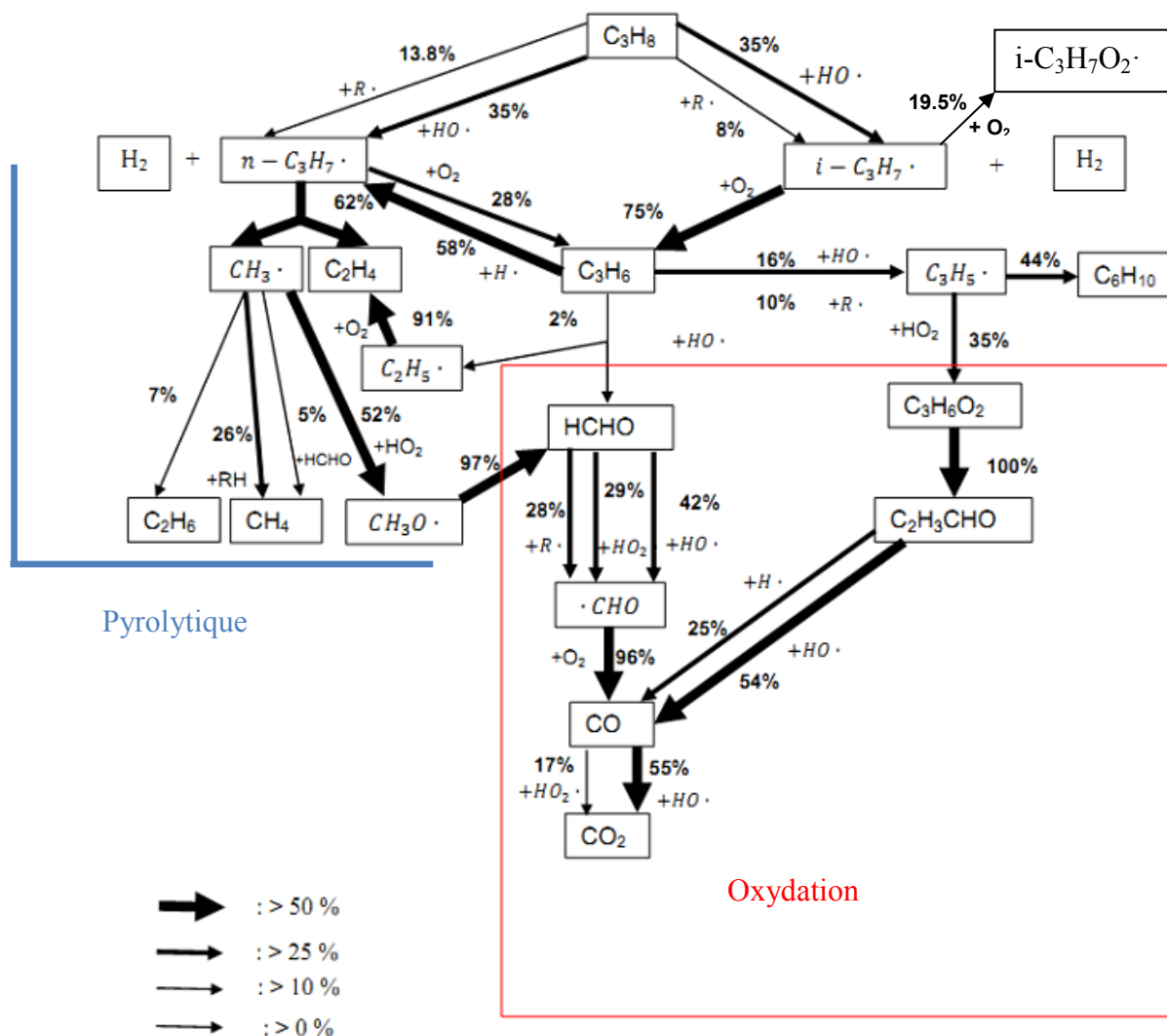


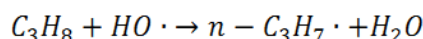
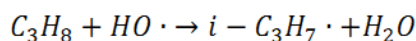
Figure 32 : Analyse de flux de consommation à $T = 550^{\circ}\text{C}$ et $\tau = 3\text{s}$ ($X_{\text{C}_3\text{H}_8} = 12\%$).

Dans ces conditions opératoires, la conversion en propane est de 12%. Comme attendu, HO· est le radical le plus réactif, c'est pour cela que le propane réagit principalement avec cette espèce pour produire des radicaux n-propyle et i-propyle par transfert d'un H· mais peut également réagir avec les radicaux H·, HO₂· et CH₃·. Les vitesses de ces réactions sont données dans le tableau suivant :

Tableau 10 : Vitesse de production pour certaines réactions ($r > 1,10^{-9} \text{ mol, cm}^{-3}, \text{s}^{-1}$) à $T = 550^\circ\text{C}$, $\tau = 3\text{s}$ et une conversion en propane de 12%

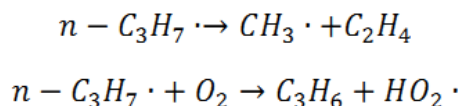
Réactions	Vitesse absolue de production (mol,cm ⁻³ ,s ⁻¹)
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H} \cdot \rightarrow \text{H}_2 + n - \text{C}_3\text{H}_7 \cdot$	$1,07 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HO} \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + n - \text{C}_3\text{H}_7 \cdot$	$5,77 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3 \cdot \rightarrow \text{CH}_4 + n - \text{C}_3\text{H}_7 \cdot$	$1,43 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HO} \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + i - \text{C}_3\text{H}_7 \cdot$	$5,84 \cdot 10^{-9}$
$i - \text{C}_3\text{H}_7 \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2 \cdot$	$5,87 \cdot 10^{-9}$
$i - \text{C}_3\text{H}_7 \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \cdot$	$1,52 \cdot 10^{-9}$
$n - \text{C}_3\text{H}_7 \cdot \rightarrow \text{CH}_3 \cdot + \text{C}_2\text{H}_4$	$6,60 \cdot 10^{-9}$
$n - \text{C}_3\text{H}_7 \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2 \cdot$	$3,02 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \rightarrow \text{HO} \cdot + \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$1,33 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \cdot \rightarrow \cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{OOH}$	$1,49 \cdot 10^{-9}$
$\cdot \text{C}_3\text{H}_6\text{OOH} \rightarrow \text{HO} \cdot + \text{Cycle } \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	$1,33 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{H} \cdot \rightarrow n - \text{C}_3\text{H}_7 \cdot$	$1,30 \cdot 10^{-9}$
$\text{CH}_3\text{O} \cdot + \text{M} \rightarrow \text{HCHO} + \text{H} \cdot + \text{M}$	$3,88 \cdot 10^{-9}$
$\text{O}_2 + \cdot \text{CHO} \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2 \cdot$	$2,16 \cdot 10^{-9}$
$\text{HO}_2 \cdot + \text{CH}_3 \cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{O} \cdot + \text{HO} \cdot$	$3,80 \cdot 10^{-9}$
$2\text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$1,55 \cdot 10^{-9}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{HO} \cdot + \text{M}$	$3,30 \cdot 10^{-9}$

Les radicaux i-propyle et n-propyle sont produits dans le même ordre de grandeur, majoritairement par métathèse avec le radical HO· :



Le radical iso-propyle se décompose principalement par réaction avec l'oxygène pour donner du propène ($i - \text{C}_3\text{H}_7 \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2 \cdot$) et une faible part réagit par addition avec O₂ selon $i - \text{C}_3\text{H}_7 \cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2 \cdot$.

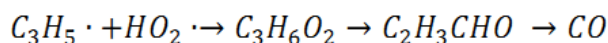
Par contre, le radical n-propyle se décompose soit thermiquement pour former l'éthylène et des radicaux méthyles (à $T = 550^\circ\text{C}$ et $\tau = 3\text{s}$, $r = 6,60 \cdot 10^{-9} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-3}$), soit par réaction avec l'oxygène pour produire du propène (à $T = 550^\circ\text{C}$ et $\tau = 3\text{s}$, $r = 3,02 \cdot 10^{-9} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-3}$),



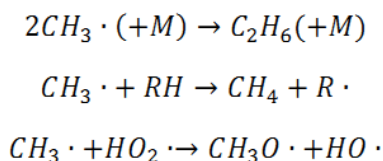
Les radicaux n-propyles sont formés plus rapidement que les i-propyles, ils se décomposent donc plus vite (AEQS). De plus, les radicaux n-propyles peuvent se décomposer par β -scission C-C (ce n'est pas le cas pour les radicaux i-propyles) alors que les radicaux i- $C_3H_7 \cdot$ ne peuvent se décomposer que par β -scission C-H. Or la rupture de la liaison C-C est plus facile que la C-H, les radicaux n- $C_3H_7 \cdot$ se décomposent donc plus rapidement que les radicaux i- $C_3H_7 \cdot$.

Le propène réagit principalement par addition avec $H \cdot$ pour former n- $C_3H_7 \cdot$ et par métathèse avec $H \cdot$, $HO \cdot$, $HO_2 \cdot$ et $CH_3 \cdot$ pour former $C_3H_5 \cdot$.

La transformation de $C_3H_5 \cdot$ en monoxyde de carbone se fait par l'intermédiaire de l'hydroperoxyde $C_3H_6O_2$:

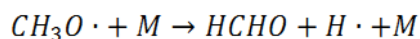


Les radicaux méthyles réagissent pour former soit de l'éthane, soit du méthane ou encore des radicaux $CH_3O \cdot$:

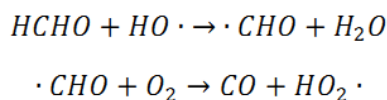


La dernière réaction est la plus importante.

Pour $HCHO$, il semblerait qu'il soit formé principalement par déhydrogénation des radicaux methoxy $CH_3O \cdot$:

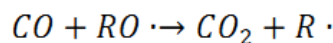


La transformation du formaldéhyde en monoxyde de carbone se fait par l'intermédiaire du radical $CHO \cdot$:



La seconde réaction qui fait intervenir le réactif O_2 , présent en grande quantité est facile, la fraction molaire des radicaux formyles est faible.

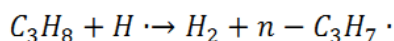
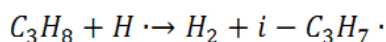
Finalement, le monoxyde de carbone est oxydé en dioxyde de carbone :



Chapitre 3 : Etude cinétique sans catalyseur

Où $RO\cdot$ est un groupe alkoxy ou $HO\cdot$.

L'hydrogène provient principalement des métathèses entre le propane et les radicaux $H\cdot$ suivant les réactions suivantes :



Afin d'étudier l'influence de la température sur la réaction, il est intéressant d'analyser les flux de consommation des différentes espèces à température élevée ($T = 800^\circ C$) mais à un temps de passage plus faible ($\tau = 0,1s$) afin d'avoir une conversion en propane qui reste inférieure à 50%. La réaction n'a pas été étudiée expérimentalement dans ces conditions, ces résultats sont seulement issus de la modélisation une fois qu'elle a été validée.

A $800^\circ C$ et pour un temps de passage de 0,1 s, le diagramme réactionnel est le suivant. La voie pyrolytique devient importante :

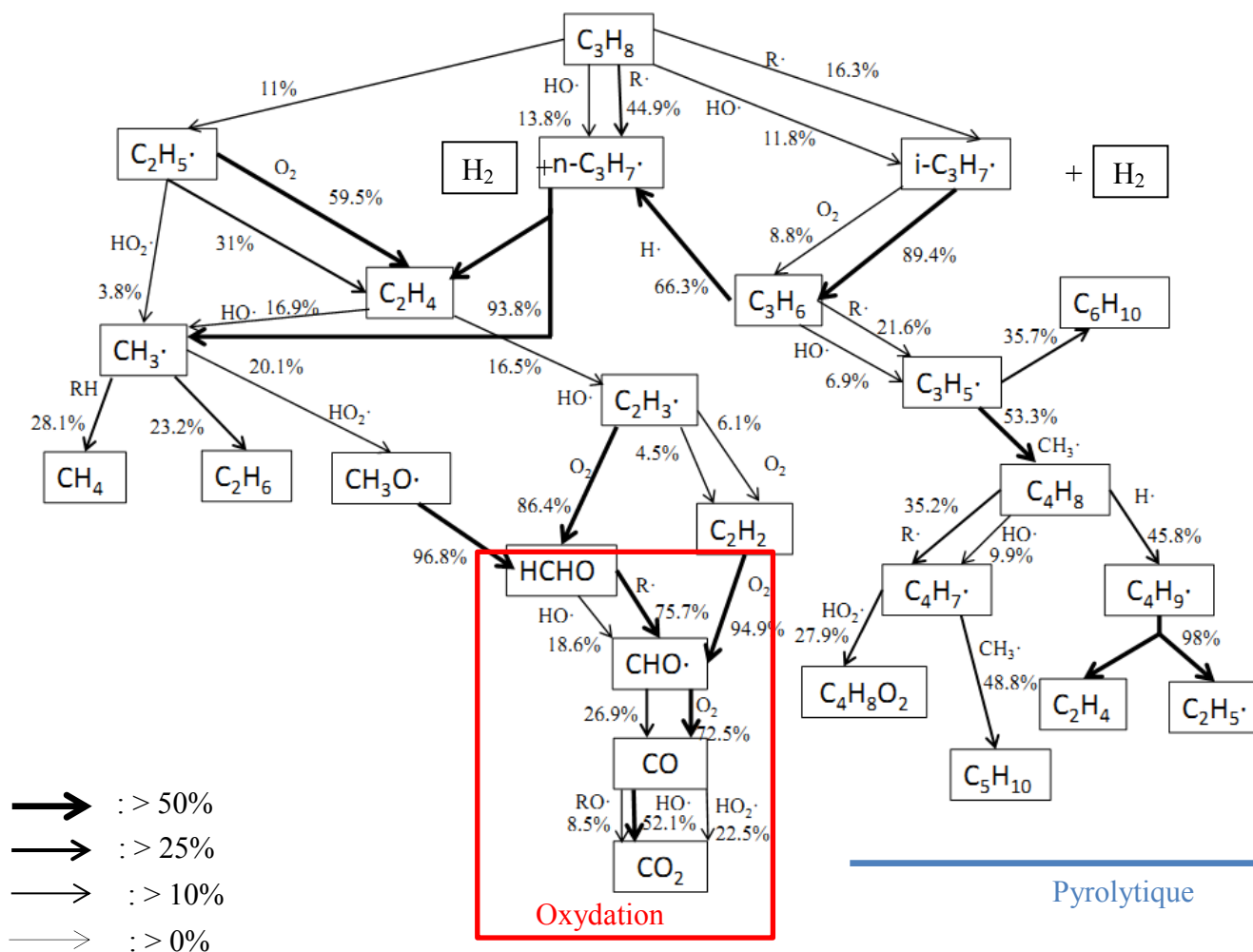
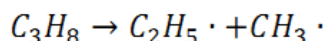


Figure 33 : Diagramme de flux de consommation à $T = 800^\circ C$, $\tau = 0,1s$ et $Ar/O_2/C_3H_8 = 95/2/3$ ($X_{C_3H_8} = 43\%$)

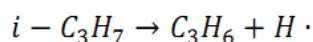
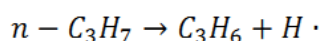
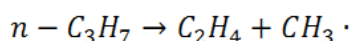
Chapitre 3 : Etude cinétique sans catalyseur

A 800°C, les principaux radicaux sont $H\cdot$, $HO_2\cdot$, $CH_3\cdot$ et $C_2H_5\cdot$. Le propane se décompose soit thermiquement pour donner des radicaux éthyles et méthyles :



soit par métathèse avec $H\cdot$ pour donner les deux types de radicaux propyles et de l'hydrogène.

Dans nos conditions expérimentales (800°C), la formation de $n-C_3H_7\cdot$ est le double de celle de $i-C_3H_7\cdot$ comme observé par Dagaut et al. (Dagaut et al. 1992). Les radicaux $n-C_3H_7\cdot$ et $i-C_3H_7\cdot$ se décomposent essentiellement par voie thermique pour donner les alcènes C_2H_4 et C_3H_6 .



La formation de l'éthylène prédomine comme on peut l'observer dans ce tableau où on note que la vitesse de la réaction est de $6,88 \cdot 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-3}$ ($T = 800^\circ\text{C}$ et $\tau = 0,1 \text{ s}$) :

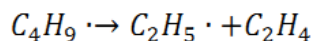
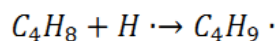
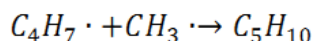
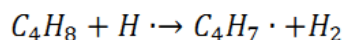
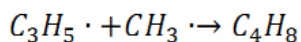
Tableau 11 : Vitesse de production des principales réactions à $T = 800^\circ\text{C}$ et $\tau = 0,1 \text{ s}$ ($r > 5 \cdot 10^{-8} \text{ mol, cm}^{-3}, \text{s}^{-1}$)

Réactions	Vitesse absolue de réaction ($\text{mol, cm}^{-3}, \text{s}^{-1}$)
$C_3H_8 \rightarrow CH_3\cdot + C_2H_5\cdot$	$1,02 \cdot 10^{-7}$
$n-C_3H_7\cdot \rightarrow CH_3\cdot + C_2H_4$	$6,88 \cdot 10^{-7}$
$i-C_3H_7\cdot \rightarrow H\cdot + C_3H_6$	$2,49 \cdot 10^{-7}$
$C_3H_8 + H\cdot \rightarrow H_2 + i-C_3H_7\cdot$	$1,27 \cdot 10^{-7}$
$C_3H_8 + H\cdot \rightarrow H_2 + n-C_3H_7\cdot$	$2,27 \cdot 10^{-7}$
$C_3H_8 + HO\cdot \rightarrow H_2 + i-C_3H_7\cdot$	$1,12 \cdot 10^{-7}$
$C_3H_8 + HO\cdot \rightarrow H_2 + n-C_3H_7\cdot$	$1,32 \cdot 10^{-7}$
$C_3H_8 + CH_3\cdot \rightarrow CH_4 + n-C_3H_7\cdot$	$2,01 \cdot 10^{-7}$
$C_3H_6 + H\cdot \rightarrow n-C_3H_7\cdot$	$9,2 \cdot 10^{-8}$
$\cdot\text{CHO} + M \rightarrow H\cdot + \text{CO} + M$	$5,37 \cdot 10^{-8}$
$CH_3\cdot + \text{HCHO} \rightarrow \cdot\text{CHO} + \text{CH}_4$	$8,04 \cdot 10^{-8}$
$CH_3O\cdot + M \rightarrow \text{HCHO} + H\cdot + M$	$1,70 \cdot 10^{-7}$
$O_2 + C_2H_5\cdot \rightarrow C_2H_4 + HO_2\cdot$	$8,49 \cdot 10^{-8}$
$O_2 + \text{CHO}\cdot \rightarrow \text{CO} + HO_2\cdot$	$1,45 \cdot 10^{-7}$
$HO_2\cdot + CH_3\cdot \rightarrow CH_3O\cdot + HO\cdot$	$1,72 \cdot 10^{-7}$

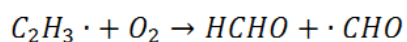
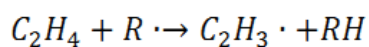
L'éthylène est également produit par réaction entre O_2 et $C_2H_5\cdot$.

Chapitre 3 : Etude cinétique sans catalyseur

A cette température, la consommation de $C_3H_5\cdot$ a lieu sans intermédiaire oxygéné et donne des alcènes (C_5H_{10} , C_4H_8 et C_2H_4) :



L'éthylène réagit avec les radicaux alkyles pour produire $C_2H_3\cdot$ qui peut lui-même réagir avec O_2 pour former du formaldéhyde :



La seconde réaction est plus facile, la fraction molaire des radicaux vinyles est faible.

L'hydrogène provient des métathèses de l'atome d'hydrogène avec principalement les hydrocarbures, et pour une faible part, par la réaction entre le formaldéhyde et l'atome d'hydrogène :

Tableau 12 : Vitesse normée de production de l'hydrogène à $T = 800^\circ C$ et $\tau = 0,1 s$

Réactions	Vitesse normée de réaction (%)
$C_3H_8 + H\cdot \rightarrow H_2 + i-C_3H_7\cdot$	27,9
$C_3H_8 + H\cdot \rightarrow H_2 + n-C_3H_7\cdot$	49,9
$C_3H_6 + H\cdot \rightarrow H_2 + C_3H_5\cdot$	6,4
$C_4H_8 + H\cdot \rightarrow H_2 + C_4H_7\cdot$	1
$C_2H_4 + H\cdot \rightarrow H_2 + C_2H_3\cdot$	1,2
$C_2H_6 + H\cdot \rightarrow H_2 + C_2H_5\cdot$	2,3
$HCHO + H\cdot \rightarrow H_2 + \cdot CHO$	8

Le tableau suivant donne les fractions molaires des principaux radicaux à 550°C où la conversion en propane est de 12% ($\tau = 3s$) et à 800°C où la conversion en propane est de 43% ($\tau = 0,1s$) :

Tableau 13 : Fractions molaires des principaux radicaux à $T = 550^\circ\text{C}$ ($\tau = 3s$) et $T = 800^\circ\text{C}$ ($\tau = 0,1s$) pour $\text{Ar}/\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 95/3/2$.

	Fractions molaires $\times 10^6$		Fractions molaires $\times 10^6$
T = 550°C, $\tau = 3s$ et $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ar} = 2/3/95$			
$H \cdot$	$8,49 \cdot 10^{-4}$	$C_2H_5 \cdot$	$1,24 \cdot 10^{-3}$
$HO \cdot$	$5,72 \cdot 10^{-4}$	$CH_3 \cdot$	$2,15 \cdot 10^{-1}$
$HO_2 \cdot$	4,48	$C_3H_7O_2 \cdot$	$3,31 \cdot 10^{-2}$
$i-C_3H_7 \cdot$	$9,01 \cdot 10^{-3}$	$CH_3OO \cdot$	$4,55 \cdot 10^{-2}$
$n-C_3H_7 \cdot$	$3,81 \cdot 10^{-3}$	$CH_3O \cdot$	$1,14 \cdot 10^{-3}$
$C_3H_5 \cdot$	$2,81 \cdot 10^{-1}$		
T = 800°C, $\tau = 0,1s$ et $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8/\text{Ar} = 2/3/95$			
$H \cdot$	$8,72 \cdot 10^{-2}$	$C_2H_5 \cdot$	$1,92 \cdot 10^{-1}$
$HO \cdot$	$1,78 \cdot 10^{-2}$	$C_2H_3 \cdot$	$5,27 \cdot 10^{-3}$
$HO_2 \cdot$	9,18	$CH_3 \cdot$	8,05
$i-C_3H_7 \cdot$	$3,22 \cdot 10^{-2}$	$C_3H_7O_2 \cdot$	$6,37 \cdot 10^{-4}$
$n-C_3H_7 \cdot$	$6,25 \cdot 10^{-3}$	$CH_3OO \cdot$	$2,38 \cdot 10^{-2}$
$C_4H_7 \cdot$	$4,12 \cdot 10^{-1}$	$CH_3O \cdot$	$1,21 \cdot 10^{-2}$
$C_3H_5 \cdot$	2,73		

H_2 est principalement produit par une voie pyrolytique tandis que CO est produit par une voie oxydante. L'importance de la voie pyrolytique augmente avec la température. Ceci est montré par la comparaison entre les 2 conditions étudiées à 550 et 800°C.

H_2 provient principalement de la métathèse du propane : l'hydrogène est donc principalement un produit primaire. Au contraire, CO est produit par décomposition des produits de la réaction comme C_2H_2 et HCHO. La production de CO devient importante à forte conversion. La formation de CO augmente plus rapidement avec le temps de passage que celle d' H_2 .

L'éthylène et les radicaux méthyles sont principalement produit par décomposition de $n-C_3H_7 \cdot$. A haute température, la fraction molaire en n-propyle est plus grande qu'à basse température. De plus, la décomposition de $n-C_3H_7 \cdot$ est plus rapide à 800°C (à $T = 550^\circ\text{C}$ et $\tau = 3s$, $r = 6,88 \cdot 10^{-7} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-3}$) qu'à 550°C (à $T = 550^\circ\text{C}$ et $\tau = 3s$, $r = 6,60 \cdot 10^{-9} \text{ mol.s}^{-1}.\text{cm}^{-3}$). Le méthane est produit à partir des radicaux $CH_3 \cdot$. Ces résultats sont en accord avec la Figure 19, les fractions molaires en méthane et en éthylène augmentent avec la température.

La fraction molaire en monoxyde de carbone augmente avec la température. De plus, l'oxydation de CO est plus rapide à 800°C qu'à 550°C. Ce résultat confirme que la fraction molaire en dioxyde de carbone qui est formé à partir de CO augmente avec la température.

8. Conclusion

Dans nos conditions expérimentales, une concentration élevée en gaz de synthèse est obtenue par l'oxydation partielle du propane en phase gazeuse. Une sélectivité maximale en hydrogène de 25% est obtenue à 800°C, 6s et $O_2/C_3H_8 = 3/2$. Une température élevée, un ratio O_2/C_3H_8 élevé et un long temps de passage favorisent la conversion du propane. Dans nos conditions opératoires, une sélectivité élevée en oléfines est également obtenue. Nous avons constaté expérimentalement que les conditions optimales pour la production d'oléfines sont un faible temps de passage, un faible ratio O_2/C_3H_8 et une faible température. Par simulation, une sélectivité en oléfines de 75% ($T = 575^\circ C$, $\tau = 1s$ et $O_2/C_3H_8 = 1$) a été obtenue.

Le mécanisme généré par Exgas avec quelques ajustements permet une bonne adéquation entre résultats expérimentaux et ceux issus de la simulation dans nos conditions opératoires ($1 < \tau < 6s$, $525 < T < 800^\circ C$, $1 < O_2/C_3H_8 < 2$). Notre mécanisme homogène est donc validé.

L'analyse du mécanisme montre que les voies de consommation du propane dépendent de la température. A faible température, le mécanisme est composé d'une voie oxydante et d'une voie pyrolytique tandis qu'à haute température il contient principalement une voie pyrolytique. L'hydrogène provient principalement de la métathèse entre le propane et le radical $H\cdot$.

L'oxydation partielle du propane sans catalyseur produit un gaz de synthèse avec une sélectivité en hydrogène de 25% à 800°C, 6s et $O_2/C_3H_8 = 3/2$. La température nécessaire à ce procédé est élevée. L'utilisation d'un catalyseur peut augmenter la vitesse de réaction en diminuant l'énergie d'activation globale et peut améliorer la sélectivité de certains produits ; par ailleurs la réaction peut être mise en œuvre à plus basse température. Dans le chapitre suivant, nous étudions l'oxydation partielle du propane en présence d'un catalyseur, l'oxyde de cérium. Cette réaction catalytique comporte une part homogène qui a été étudiée dans ce chapitre. Dans le chapitre suivant, nous plaçons dans le réacteur un nombre variable de pastilles de catalyseur. Pour la modélisation de la réaction (chapitre 5), nous couplerons le mécanisme de la réaction radicalaire en phase gazeuse à un mécanisme hétérogène impliquant le catalyseur.

CHAPITRE 4 :
ETUDE CINETIQUE
EXPERIMENTALE
AVEC CeO_2

Avant de réaliser l'étude expérimentale paramétrique de la réaction en présence de catalyseur, plusieurs points doivent être vérifiés. Nous devons nous assurer que la réaction est en régime chimique et non en régime diffusionnel. La stabilité du catalyseur doit également être vérifiée et enfin le bilan carbone permet de contrôler que tous les produits principaux de la réaction sont dosés. La réaction est alors étudiée en faisant varier différents paramètres opératoires : température, nombre de pastilles de catalyseur, débit...

1. Les phénomènes de diffusion externe et interne

Une réaction catalytique se déroule selon plusieurs étapes en série : diffusion à travers la couche limite entourant les particules de solides (transport externe) (étape 1), diffusion au sein du solide poreux (transfert interne) (étape 2), adsorption des réactifs (étape 3), réaction chimique proprement dite (étape 4), puis désorption des produits (étape 5) qui franchissent les mêmes étapes en sens inverse (étapes 6 et 7). C'est la plus difficile de ces étapes en série qui impose sa vitesse (Villiermaux 2005).

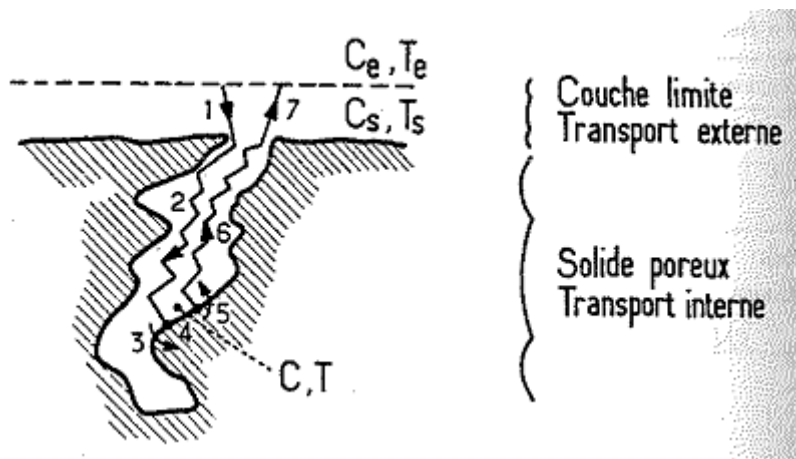


Figure 34 : Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène

a. Transport externe

Pour vérifier si la diffusion externe est limitante ou non, nous avons calculé la fraction de résistance externe qui est nulle dans le cas où la diffusion n'est pas limitante (cf Annexe 5).

Il est possible de calculer le coefficient de résistance externe, dans nos conditions expérimentales on trouve :

$$f_e = \frac{\bar{r}L}{k_D C_e} = 0,09$$

Avec $\bar{r}$: la vitesse apparente globale de la réaction

Chapitre 4 : Etude cinétique expérimentale avec CeO_2

L : la dimension caractéristique de la pastille = volume de la pastille / surface de catalyseur exposée au gaz

k_D : coefficient de transfert

C_e : concentration en propane dans le fluide

Par définition, f_e est la fraction de résistance externe, nulle si la diffusion dans le film n'est pas limitante ; elle est égale à 1 en régime de diffusion externe sévère.

Conclusion : Dans nos conditions opératoires et avec la géométrie du réacteur et du catalyseur, le coefficient de résistance externe est inférieur à 0,1, la diffusion externe n'est pas limitante. La concentration en propane au sein de la phase gazeuse est égale à la concentration en propane à la surface du catalyseur.

b. Transport interne

Pour vérifier si la diffusion interne est limitante ou non, nous avons calculé le critère de Weisz (Annexe 5).

$$\varphi'_s = \frac{\bar{r}L^2}{D_{\text{eff}}C_e} = 7,13$$

Avec $\bar{r}$: la vitesse apparente globale de la réaction

L : la dimension caractéristique de la pastille = volume de la pastille / surface de catalyseur exposée au gaz

C_e : concentration en propane dans le fluide

D_{eff} : diffusivité effective

$\varphi'_s \ll 1$ correspond au régime chimique interne

$\varphi'_s \gg 1$ correspond au régime diffusionnel interne

Conclusion : Dans nos conditions expérimentales, le transfert interne est limitant. Le transfert des radicaux et des espèces se fait très mal entre les particules de catalyseur, par conséquent les particules de catalyseur au sein de la pastille n'ont pas d'effet catalytique. La réaction catalytique a donc principalement lieu à la surface du catalyseur.

2. Test de reproductibilité et de stabilité

Nous avons dans un premier temps étudié la réaction en présence de 4 pastilles de CeO_2 et pour un débit volumique fixe ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, soit $\tau = 3 \text{ s}$ à 500°C et $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 20000 \text{ ppm}$ et $x_{\text{O}_2}^0 = 30000 \text{ ppm}$). Nous avons réalisé cette expérience plusieurs fois et nous observons une bonne reproductibilité des résultats (2 fois avec une série de pastilles et une fois avec une autre série de pastilles).

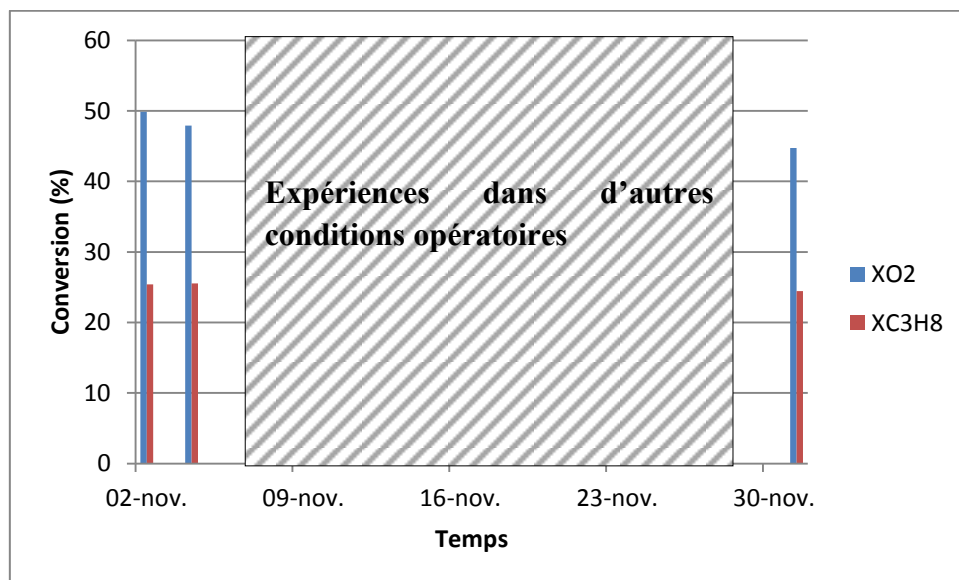


Figure 35 : Conversion des réactifs pour $T = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 2,65 \text{ s}$ et 4 pastilles de catalyseur

Nous observons une bonne reproductibilité des résultats expérimentaux. Le catalyseur utilisé est donc stable dans nos conditions. De plus, les manipulations effectuées le 30 novembre ont été réalisées avec des pastilles différentes des manipulations du 02 novembre, on peut donc supposer que la fabrication des pastilles est également une étape reproductible.

Nous observons également une bonne stabilité du catalyseur au cours du temps. L'oxyde de cérium est donc un catalyseur adéquat pour notre étude cinétique de l'oxydation partielle catalytique du propane.

3. Produits de la réaction et bilan carbone

Comme pour l'étude de l'oxydation partielle sans catalyseur, nous avons calculé pour chaque expérience le bilan carbone afin de savoir si nous avons dosé une majorité des produits et si il y a production de carbone au cours de la réaction.

Treize produits sont dosés en ligne par le micro-chromatographe à la sortie du réacteur. Les produits principaux sont l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, le méthane, l'éthylène et le propène. Les produits mineurs sont l'éthane, l'acétylène, l'i-butane, le n-butane et le 1-butène.

Tableau 14 : Fractions molaires des produits dosés à $T = 600^{\circ}\text{C}$, $Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ en présence de 4 pastilles de CeO₂. * : ces produits sont observés en trace dans d'autres conditions par exemple à $T = 800^{\circ}\text{C}$.

	Fractions molaires (ppm)		Fractions molaires (ppm)
H ₂	1510	C ₂ H ₂	Non observé*
CO	373	C ₂ H ₆	70
CH ₄	990	iC ₄ H ₁₀	Non observé*
CO ₂	6800	nC ₄ H ₁₀	Non observé*
C ₂ H ₄	1590	1-C ₄ H ₈	Non observé*
C ₃ H ₆	1290		

Le bilan carbone peut être calculé par la formule suivante dans laquelle x_{in} représente la fraction molaire en entrée et x_{out} la fraction molaire de sortie des composés :

$$BC = \frac{3(x_{\text{C}_3\text{H}_8})_{\text{out}} + (x_{\text{CO}})_{\text{out}} + (x_{\text{CH}_4})_{\text{out}} + (x_{\text{CO}_2})_{\text{out}} + 2(x_{\text{C}_2\text{H}_4})_{\text{out}} + 2(x_{\text{C}_2\text{H}_6})_{\text{out}} + 2(x_{\text{C}_2\text{H}_2})_{\text{out}} + 3(x_{\text{C}_3\text{H}_6})_{\text{out}} + 4(x_{\text{iC}_4\text{H}_{10}})_{\text{out}} + 4(x_{\text{nC}_4\text{H}_{10}})_{\text{out}} + 4(x_{\text{C}_4\text{H}_8})_{\text{out}}}{3(x_{\text{C}_3\text{H}_8})_{\text{in}}}$$

Le bilan carbone en fonction de la température est représenté sur la Figure 36

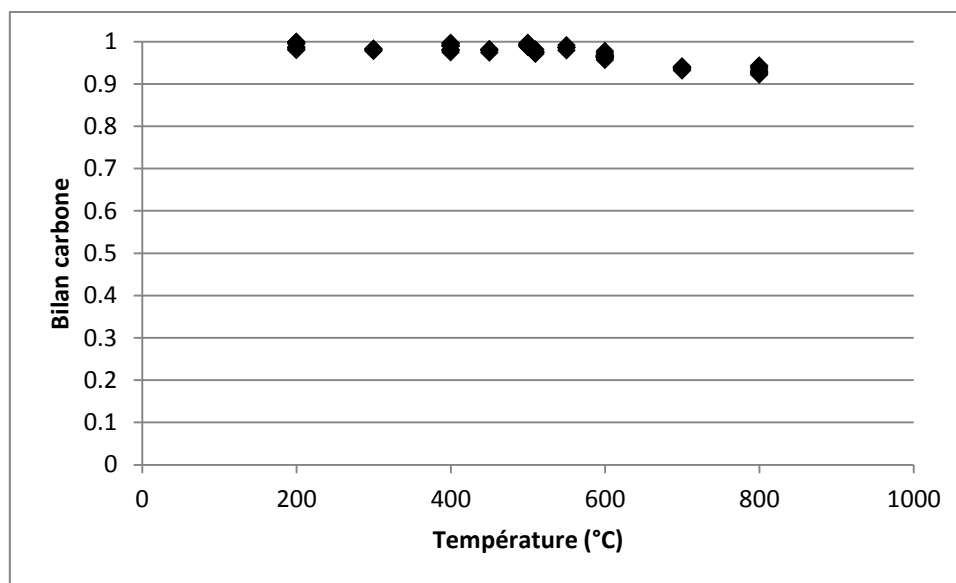


Figure 36 : Bilan carbone en fonction de la température ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ et 4 pastilles de CeO₂)

Le bilan carbone est vérifié à au moins 90% sur toute la gamme de température. Il est supérieur à 95% pour des températures inférieures à 600°C. Pour des températures supérieures à 600°C, le bilan carbone est compris entre 90 et 95%. Dans cette gamme de température, il y a sûrement formation de produits hydrocarbonés mineurs lourds. En effet, nos méthodes analytiques ne nous permettent pas de doser la faible fraction molaire de

certaines produits comme les hydrocarbures avec un nombre de carbone supérieur à 5 ou les composés aromatiques. On peut supposer qu'il n'y a pas ou peu de dépôt de carbone, il n'y aurait donc pas de désactivation du catalyseur. Laosiripojana et Assabumrungrat ont montré que l'oxyde de cérium a une bonne stabilité et serait donc peu sensible au dépôt de carbone (Laosiripojana & Assabumrungrat 2006).

4. Caractérisation du catalyseur

Ces expériences de caractérisation du catalyseur avant et après réaction ont été réalisées au Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse (LMSPC) à Strasbourg.

a. Mesure de la surface spécifique (BET)

i. Principe

Une isotherme d'adsorption est la variation $q = f(P)$ de la quantité q de composé adsorbé sur la surface en fonction de la pression P du composé adsorbable dans le fluide en contact, à une température T donnée. Brunauer, Deming et Teller ont classé les isothermes en 5 types principaux. La nature de ces isothermes est liée à la porosité des solides :

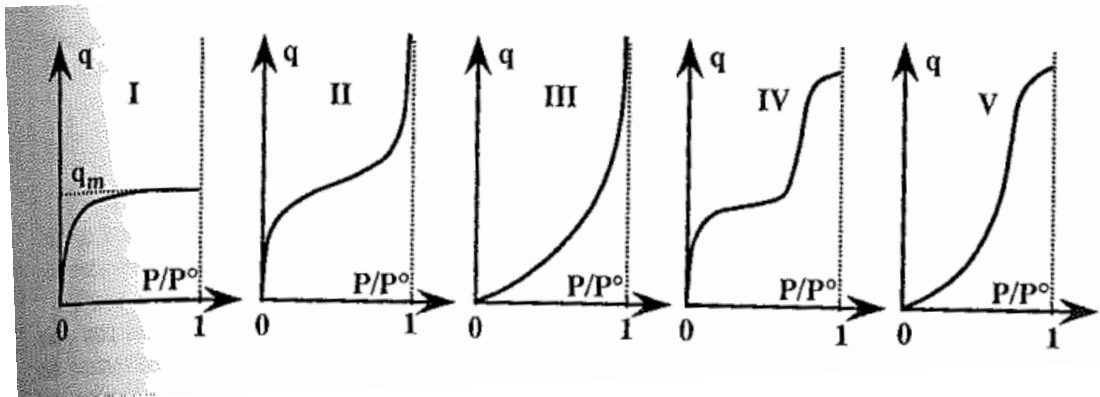


Figure 37 : Types fondamentaux d'isothermes d'adsorption gaz-solide (Scacchi 1996)

Les 5 types d'isothermes d'adsorption gaz-solide sont :

- Le type I est attribué à une adsorption sur un solide dont la surface est principalement celle de micropores (largeur inférieure à 2 nm).
- Le type II correspond à l'adsorption sur un solide non poreux ou macroporeux (macropores = largeur supérieure à 50 nm)
- Le type III s'apparente au type II ; il correspond à un cas où l'adsorption des molécules est très peu énergétique.
- Les types IV et V présentent une altération de la forme typique des types II ou III à des pressions relatives intermédiaires ainsi qu'un phénomène hystérèse dû à la

Chapitre 4 : Etude cinétique expérimentale avec CeO₂

présence de mésopores (= largeur allant de 20 à 50 nm) dans lesquels prend place une condensation anticipée.

Brunauer, Emmett et Teller se sont attachés à décrire l'isotherme de type II par une théorie qui porte leur nom (BET). L'isotherme de type II ressemble à l'isotherme de Langmuir aux faibles pressions puis, au lieu d'une évolution vers l'adsorption limite, un excès d'adsorption apparaît et se développe jusqu'au moment où l'on atteint la condensation. Ceci conduit à penser qu'il y a formation de multicouches.

Le modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- Uniformité de la surface
- Pas d'interactions latérales entre molécules adsorbées
- Identité de la condensation sur les sous couches avec celle sur le liquide pur.

L'expression de l'isotherme peut alors s'écrire sous la forme linéarisée classique de l'équation BET :

$$\left[\frac{P}{q(P^0 - P)} \right] = \frac{1}{q_m C} + \frac{C-1}{q_m C} \left[\frac{P}{P^0} \right]$$

Où P est la pression de la phase gazeuse, P⁰ la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'expérience, q la quantité de gaz adsorbé, q_m la quantité d'adsorbat nécessaire à la constitution d'une monocouche sur le solide et C une constante décrivant les interactions solide-adsorbat.

Dans l'expression précédente, la somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine donne 1/q_m. On obtient donc la quantité q_m d'adsorbat nécessaire à la constitution d'une monocouche sur le solide. On peut alors en déduire l'aire A du solide connaissant l'aire s occupée par une molécule d'adsorbat :

$$A = q_m N_A s$$

ii. Expérience

Tout d'abord les échantillons sont dégazés pendant 6h à 250°C. Les analyses sont ensuite réalisées à l'aide d'un prosimètre Coulter SA 3100. Les isothermes d'adsorption sont réalisées à l'azote liquide à 77K.

iii. Résultats

Nous avons mesuré la surface BET d'une pastille avant et après réaction :

Tableau 15 : Influence de la réaction sur la surface spécifique

Force de pastillage	Surface (m ² .g ⁻¹)
12,5 kN sans réaction	89,26
12,5 kN après réaction	26,22

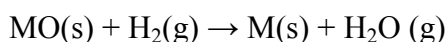
On peut remarquer que la surface spécifique est divisée par un facteur de 3,4 entre une pastille sans réaction et une après réaction. Cette différence est probablement due au chauffage de la pastille au cours de la réaction. Pour les pastilles fabriquées à d'autres forces nous constatons également une diminution de la surface spécifique entre avant et après réaction.

Pour réaliser notre simulation, il est nécessaire de connaître la surface spécifique de nos pastilles. Nous avons donc utilisé une aire spécifique de 26 m².g⁻¹.

b. Réduction en température programmée (RTP)

i. Principe

La réduction en température programmée permet d'étudier la réduction par l'hydrogène d'oxydes grâce à un suivi de l'hydrogène consommé en fonction de la température et des conditions opératoires :



Dans des conditions expérimentales données, la réduction en température programmée détermine le nombre d'espèces réduites présentes dans le catalyseur et la température à laquelle la réaction a lieu. Le nombre de moles d'hydrogène consommées par unité de masse du catalyseur est déterminé à partir de l'aire des pics obtenus dans les profils de RTP.

Le profil de réduction d'un échantillon dépend de nombreux paramètres :

- La vitesse de montée en température
- La concentration du gaz réactif (H₂) dans le gaz diluant (Ar)
- Le débit total de gaz
- La masse de l'échantillon
- La taille des grains.

Lors de nos expériences, les trois premiers paramètres étaient fixes, le programme de mesure n'ayant pas été changé. Cependant, les deux autres paramètres (masse de l'échantillon et taille des grains) ont peut-être été modifiés. En effet, pour les analyses il a fallu couper les pastilles

de catalyseur. La masse et la forme de l'échantillon n'étaient sûrement pas identiques d'une mesure à l'autre, ce qui modifie la diffusivité et l'accès de l'hydrogène dans le catalyseur.

ii. Expérience

Dans cette étude, les mesures de réductibilité sont réalisées à l'aide d'un analyseur Micromeretics Autochem II équipé d'un catharomètre.

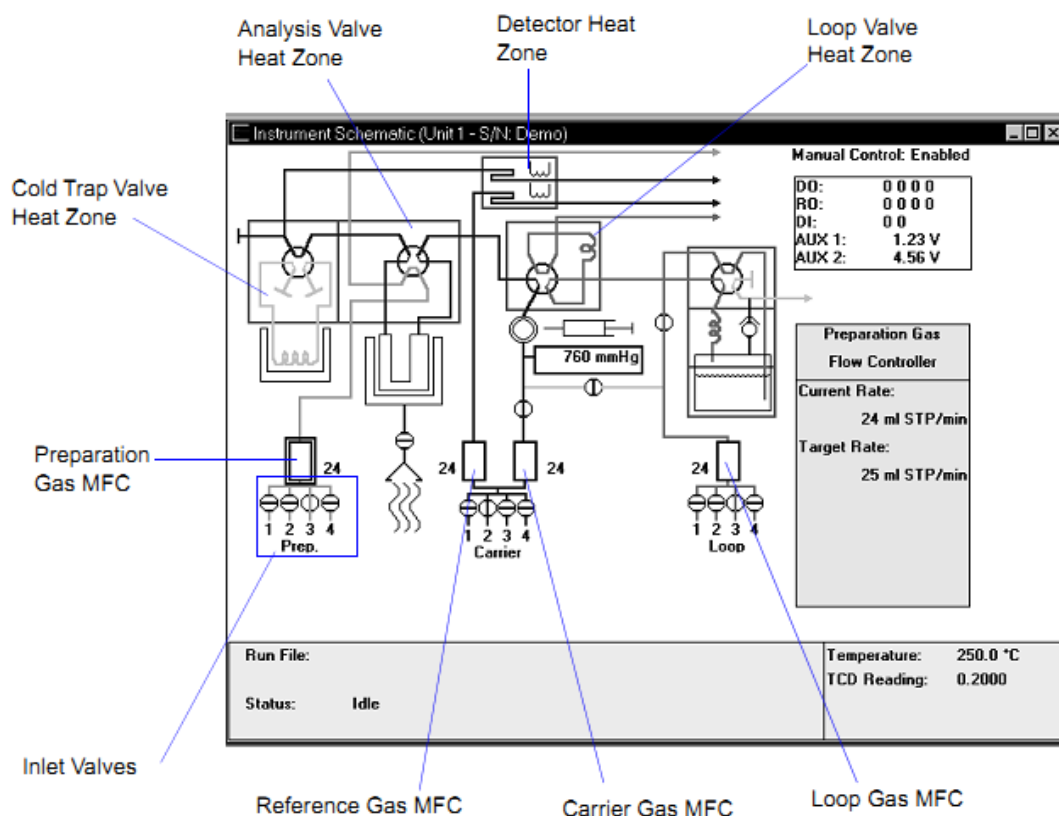


Figure 38 : Schéma de principe de l'analyseur Micromeretics Autochem I

Un échantillon d'environ 100 mg de catalyseur est placé dans un tube en U en quartz de 6 mm de diamètre interne. Ce dernier est traversé par un flux de 50 Nml.min^{-1} d'un mélange de 10% d' H_2 dilué dans de l'argon. La rampe de température utilisée est de $15^\circ\text{C.min}^{-1}$ avec une température finale de 1000°C . Un palier de 30 minutes est observé à cette température à la fin de la rampe. Le cold trap à l'azote liquide sert à piéger l'eau produite au cours de la réduction afin de ne pas perturber le signal TCD.

La quantité totale d'hydrogène consommée est déterminée entre le point de départ de l'essai et le dernier point du palier à 1000°C . La réductibilité totale est exprimée en mmol d' H_2 par gramme de catalyseur.

iii. Résultats

Nous avons réalisé des analyses de réduction en température programmée pour différents échantillons.

01. Influence de la réaction

En suivant la méthode décrite dans le paragraphe précédent, nous avons analysé une pastille de catalyseur comprimé à 12,5 kN avant et après réaction. Les profils RTP sont semblables pour les pastilles fabriquées à 6,25 kN et 18,75 kN.

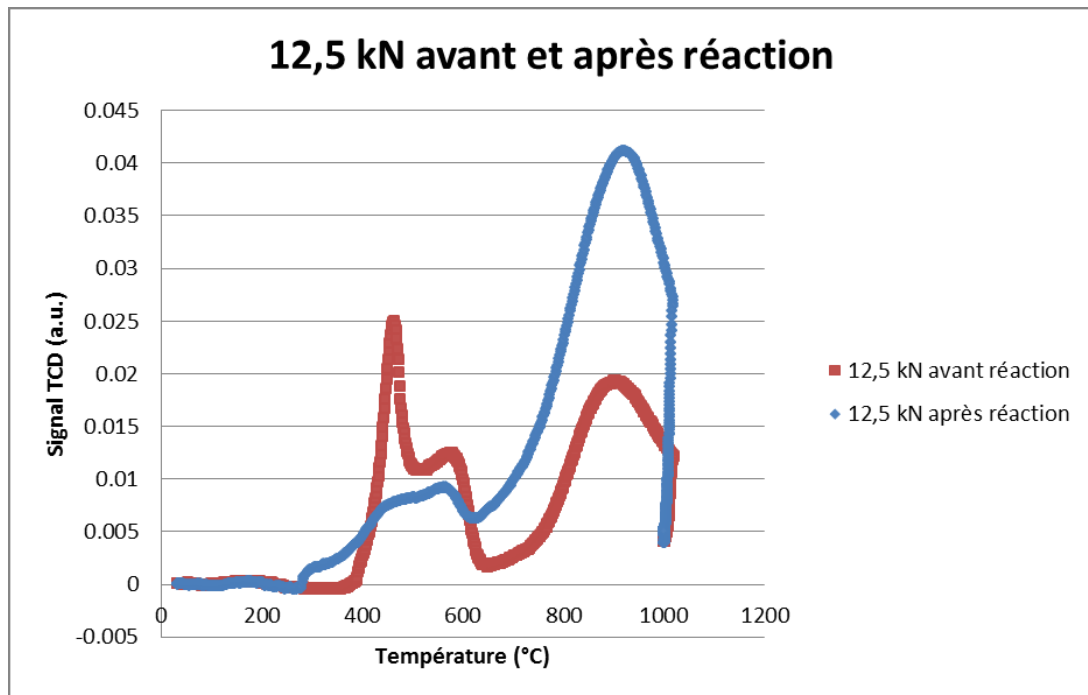


Figure 39 : Signal TCD en fonction de la température pour 1 pastille à 12,5 kN avant et après réaction

La surface de la pastille de CeO_2 a été modifiée par la réaction et/ou le chauffage. Nous développerons ce point dans le paragraphe suivant.

La courbe représentant le profil RTP en fonction de la température pour une pastille avant réaction comprend 2 pics :

- Une 1^{ère} zone de réduction allant de 370°C à 650°C peut être attribuée à la réduction de la surface. Le signal TCD présente deux maximums à environ 460°C et 550°C.
- Une seconde zone de réduction allant de 650°C à 1000°C avec une température maximale à environ 910°C. Ce pic correspondrait à la réduction du bulk. A noter que ce second pic est tronqué, la réduction du bulk n'est pas finie à 1000°C. Chagas et al. ont observé le même profil RTP pour CeO_2 (Chagas et al. 2012).

La courbe représentant le signal TCD en fonction de la température pour une pastille après réaction comprend :

- Une zone de réduction allant de 250°C à 600°C . Il semblerait que l'augmentation du signal TCD dès 250°C soit due à la décomposition de carbonates à la surface du catalyseur. Des maximums de réduction sont observés de façon moins distincte aux mêmes températures que pour l'échantillon sans réaction.
- Une seconde zone de réduction allant de 610°C à 1000°C avec un maximum à 915°C .

Pour quantifier la consommation d'hydrogène, il n'est pas possible de comparer directement le signal TCD car il n'est pas normé par la masse de catalyseur. A partir de l'intégration des pics, il est possible de déterminer le nombre de moles d'hydrogène consommées par unité de catalyseur. Dans les tableaux suivants, la quantité d'hydrogène consommée pic n°1 est calculé par intégration de la première zone de réduction. La quantité d'hydrogène consommée pic n°2 est déterminé par intégration de la seconde zone de réduction. La quantité d'hydrogène totale consommée est calculée par intégration totale des pics d'un bout à l'autre de la manip.

Tableau 16 : *Quantité d'hydrogène consommée lors des RTP avant et après réaction*

	Quantité d' H_2 consommée pic n°1 (mmol.g^{-1})	Quantité d' H_2 consommée pic n°2 (mmol.g^{-1})	Quantité d' H_2 totale consommée (mmol.g^{-1})
Avant réaction	0,3	0,9	1,7
Après réaction	0,1	1,1	1,6

La quantité d'hydrogène totale consommée avant et après réaction est à peu près identique. Cependant, la quantité d'hydrogène consommée pour réduire la surface est plus grande pour la pastille avant réaction (pic n°1) que celle après réaction et l'inverse pour la réduction du bulk (pic n°2). Ceci permet de mettre en évidence la mobilité de l'oxygène dans l'oxyde de cérium durant la réaction.

Sur la Figure 39, on observe bien que les profils RTP sont différents pour une pastille avant et après réaction. Nous avons donc réalisé une réduction en température programmée d'une pastille sans réaction mais ayant été chauffée pendant 3 heures à 800°C sous débit d'argon.

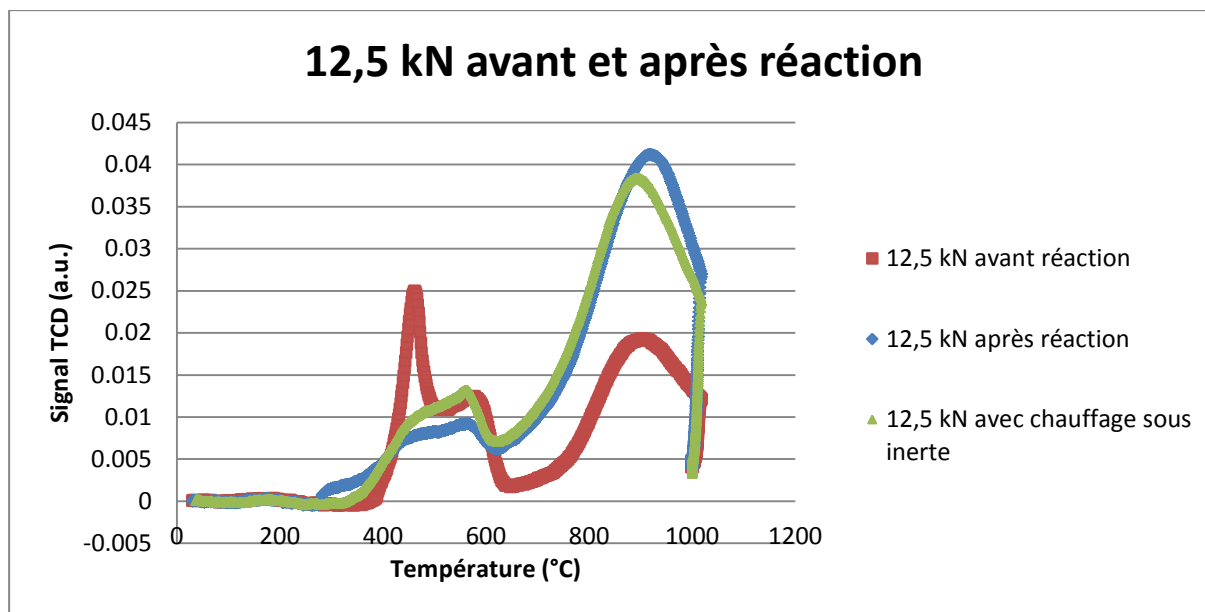


Figure 40 : Signal TCD en fonction de la température pour 1 pastille à 12,5 kN avant et après réaction et avec chauffage sous inerte.

Le profil RTP avec chauffage sous inerte ressemble fortement au profil après réaction. La surface du catalyseur est donc modifiée par le chauffage et non par la réaction. On observe cependant quelques différences entre ces 2 profils. Dans la courbe après réaction, on observe une augmentation du signal dès 250°C alors que pour la courbe avec chauffage, le signal n'augmente qu'à partir de 335°C. Ces observations sont en faveur de l'hypothèse de production de carbonates au cours de la réaction.

Tableau 17 : Comparaison des températures maximales pour les pastilles avec chauffage et après réaction

	Température maximale pic n°1 (°C)	Température maximale pic n°2 (°C)
Chauffage sous inerte	555	895
Après réaction	550	920

La température maximale pour le pic correspondant à la réductibilité de la surface est la même pour les 2 pastilles (Tableau 17). Pour la réductibilité du bulk, on observe une température maximale pour la pastille après réaction légèrement plus élevée que pour la pastille ayant juste subi un chauffage. Cette différence pourrait être due à une différence de diffusivité de l'hydrogène dans les deux échantillons de pastilles qui ont pu être fractionnés différemment.

Tableau 18 : Comparaison des quantités d'hydrogène consommées pour les pastilles avec chauffage et après réaction

	Quantité d' H_2 consommée pic n°1 (mmol.g ⁻¹)	Quantité d' H_2 consommée pic n°2 (mmol.g ⁻¹)	Quantité d' H_2 totale consommée (mmol.g ⁻¹)
Chauffage sous inerte	0,1	0,9	1,5
Après réaction	0,1	1,1	1,6

La quantité d'hydrogène totale consommée pour la pastille avec chauffage et celle après réaction n'est pas la même (Tableau 18). Cette différence pourrait être due à une modification de la forme des fragments de pastille. En effet, on observe aussi une différence de quantité d'hydrogène nécessaire à la réduction de bulk.

02. RTP après une désorption en température programmée (DTP)

Pour une pastille ayant participé à une réaction d'oxydation partielle du propane, nous avons réalisé une désorption en température programmée. A une certaine température, l'énergie apportée par le chauffage devient supérieure à l'énergie d'activation et la liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant se casse, et l'espèce adsorbée se désorbe. Après cette étape de désorption, nous avons de nouveau réalisé sur cette même pastille une réduction en température programmée.

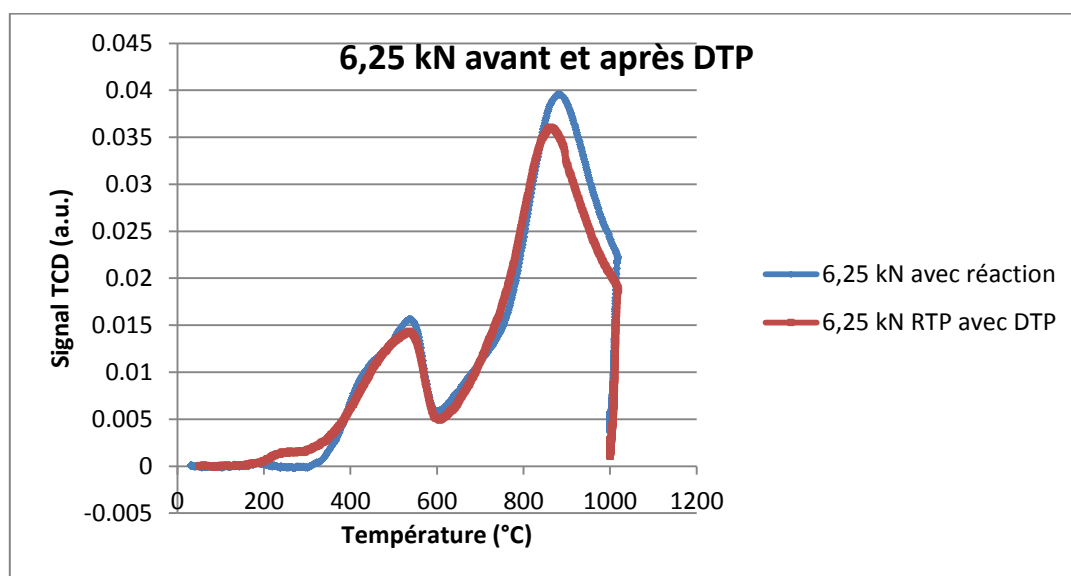


Figure 41 : Signal TCD en fonction de la température pour des pastilles comprimées à 6,25 kN avant et après désorption en température programmée.

Tableau 19 : Comparaison des températures maximales pour la pastille avec réaction et celle après DTP

	Température maximale pic n°1 (°C)	Température maximale pic n°2 (°C)
6,25 kN avec réaction	535	885
6,25 kN avec réaction après DTP	530	865

Le signal TCD de la pastille avec réaction augmente de 305°C à environ 535°C puis diminue jusqu'à 600°C, ce pic correspond à la réductibilité de la surface. Le second pic commence à environ 610°C, a un maximum à 885°C puis diminue jusqu'à 1000°C. Ce pic correspond à la réductibilité du bulk.

Le signal TCD de la pastille ayant subi préalablement une désorption augmente dès 170°C jusqu'à environ 530°C puis diminue jusqu'à 600°C. Le second pic commence à 615°C, a un maximum à environ 865°C puis diminue jusqu'à 1000°C.

Pour comparer la surface de pastille, il est nécessaire d'examiner la quantité d'hydrogène consommée :

Tableau 20 : Comparaison des quantités d'hydrogène consommées pour les pastilles avant et après DTP.

	Quantité d' H_2 consommée pic n°1 (mmol.g ⁻¹)	Quantité d' H_2 consommée pic n°2 (mmol.g ⁻¹)	Quantité d' H_2 totale consommée (mmol.g ⁻¹)
6,25 kN avec réaction	0,3	1,3	1,5
6,25 kN avec réaction après DTP	0,2	0,9	1,1

La quantité d'hydrogène totale consommée après DTP a diminué, ce qui s'explique par le fait que des espèces telles que les carbonates se sont désorbées.

03. Influence du pastillage

Pour nos expériences cinétiques, le catalyseur a été mis sous la forme de pastilles obtenues par compactage. Il est intéressant de comparer le catalyseur en poudre et en pastille.

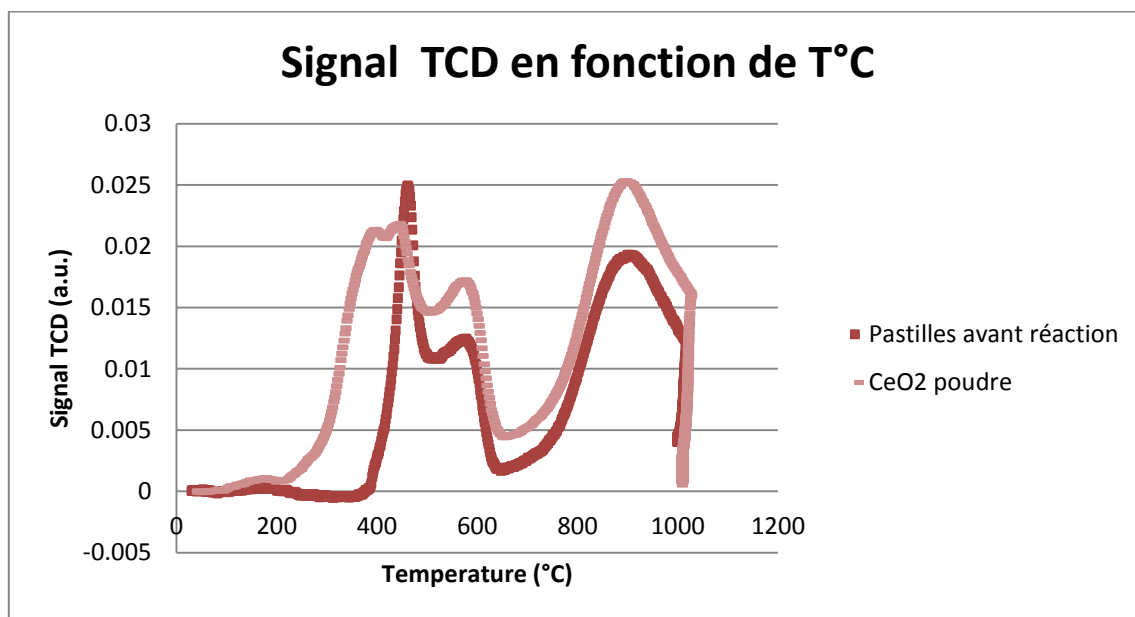


Figure 42 : Signal TCD en fonction de la température pour l'oxyde de cérium en poudre et sous forme de pastille ($F = 12,5 \text{ kN}$).

Pour analyser des profils RTP, il est intéressant d'analyser la position des pics, et la quantité d'hydrogène consommée pour chaque pic.

Il existe des points communs entre ces 2 profils RTP :

- Présence d'un pic entre 85 et 200°C.
- Présence d'un pic vers 560°C
- Présence d'un pic vers 880°C

Le signal TCD de la poudre augmente dès 85°C. La température maximale de ce pic est d'environ 440°C. On observe un autre pic vers environ 570°C. Cette première zone de réduction peut être attribuée à la réduction de la surface. La seconde zone de réduction correspond à la réduction du bulk, on observe une augmentation à partir d'environ 640°C suivie par une diminution à partir d'environ 880°C.

La courbe représentant le signal TCD en fonction de la température pour une pastille avant réaction comprend 2 pics précédemment décrits.

La quantité d'hydrogène totale consommée nous donne également une information sur la surface. Les mêmes quantités d'hydrogène sont utilisées pour réduire la cérine en poudre ou sous forme de pastille.

Tableau 21 : Comparaison de la quantité d'hydrogène totale consommée par la pastille avant réaction et par la poudre.

	Quantité d' H_2 totale consommée (mmol.g^{-1})
Pastille avant réaction	1,7
Poudre	1,7

Conclusion : L'oxyde de cérium peut être réduit par l'hydrogène. Dans un premier temps, il y a réduction de la surface et ensuite du bulk. Le compactage ne modifie en rien la réductibilité globale de l'échantillon. Il modifie uniquement la première étape de réduction en la retardant. De plus, ces résultats de RTP ont mis en évidence la formation de carbonates lors de l'oxydation partielle catalytique du propane.

L'oxyde de cérium en tant que catalyseur est stable pour l'oxydation partielle catalytique du propane. Nous pouvons donc réaliser une étude cinétique paramétrique.

5. Comparaison de la réaction avec et sans catalyseur

Nous avons étudié la réaction en présence de 4 pastilles de CeO_2 et pour un débit volumique fixe ($Q_e = 818 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, soit 3s à 500°C , $x_{\text{C}_3\text{H}_8}^0 = 20000 \text{ ppm}$ et $x_{\text{O}_2}^0 = 30000 \text{ ppm}$) pour déterminer l'influence du catalyseur par rapport à la réaction en phase gazeuse en fonction de la température.

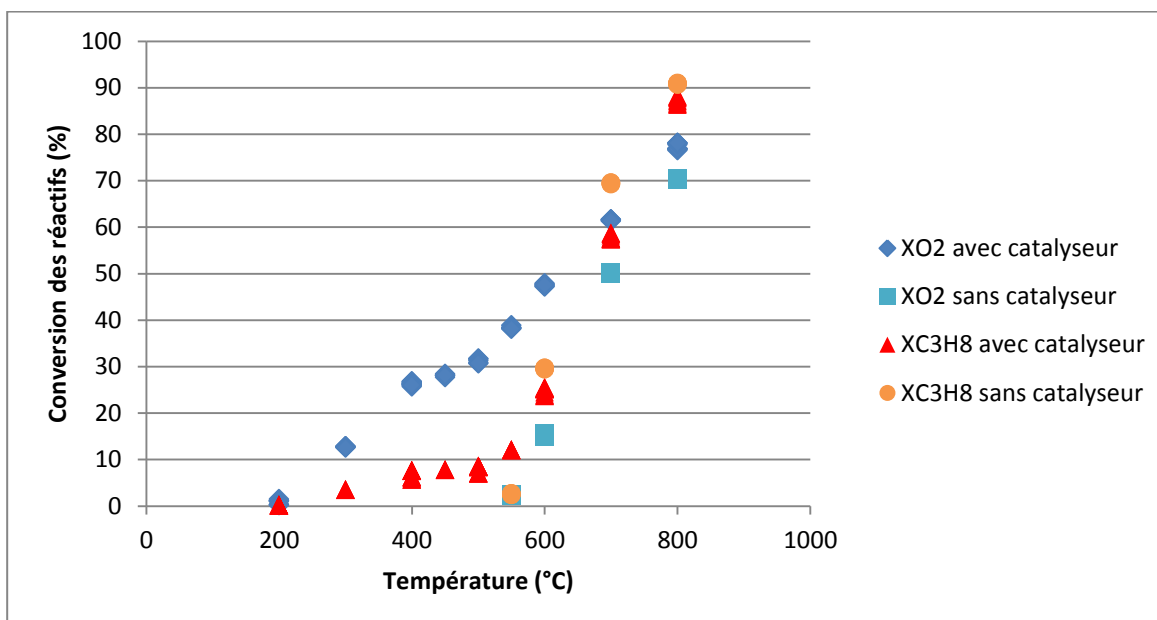


Figure 43 : Conversion en propane et en oxygène en fonction de la température pour 4 pastilles de catalyseur et sans catalyseur ($Q_e = 818 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$).

En présence de pastilles de catalyseur et pour un temps de passage d'environ 3 secondes, on observe une conversion mesurable des réactifs dès 200°C ($X_{\text{O}_2} = 1,14\%$ et $X_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,20\%$). La conversion en oxygène augmente sensiblement linéairement avec la température. La conversion en propane augmente légèrement à basse température ($200-550^\circ\text{C}$) puis augmente brusquement entre 550 et 800°C . Le catalyseur a un effet positif sur la conversion en oxygène. La conversion en propane en présence de 4 pastilles de catalyseur est supérieure à celle sans catalyseur de 200 à 550°C . A des températures supérieures à 550°C , on observe le phénomène contraire, le catalyseur a un effet négatif sur la conversion en propane mais les sélectivités varient également.

Nous avons quantifié 12 produits à l'aide du micro-chromatographe.

A basse température ($T < 500^\circ\text{C}$), les produits principaux sont le dioxyde de carbone et l'hydrogène. Les produits mineurs sont le monoxyde de carbone, l'éthylène et le propène. A haute température ($T > 700^\circ\text{C}$), les produits principaux sont le dioxyde de carbone, le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et l'éthylène. Les produits mineurs sont l'éthane, le propylène et l'acétylène.

Notons que sans catalyseur et à des températures inférieures à 500°C la réactivité du propane est très faible, nous n'avons pu doser aucun produit ni observés de conversion des réactifs.

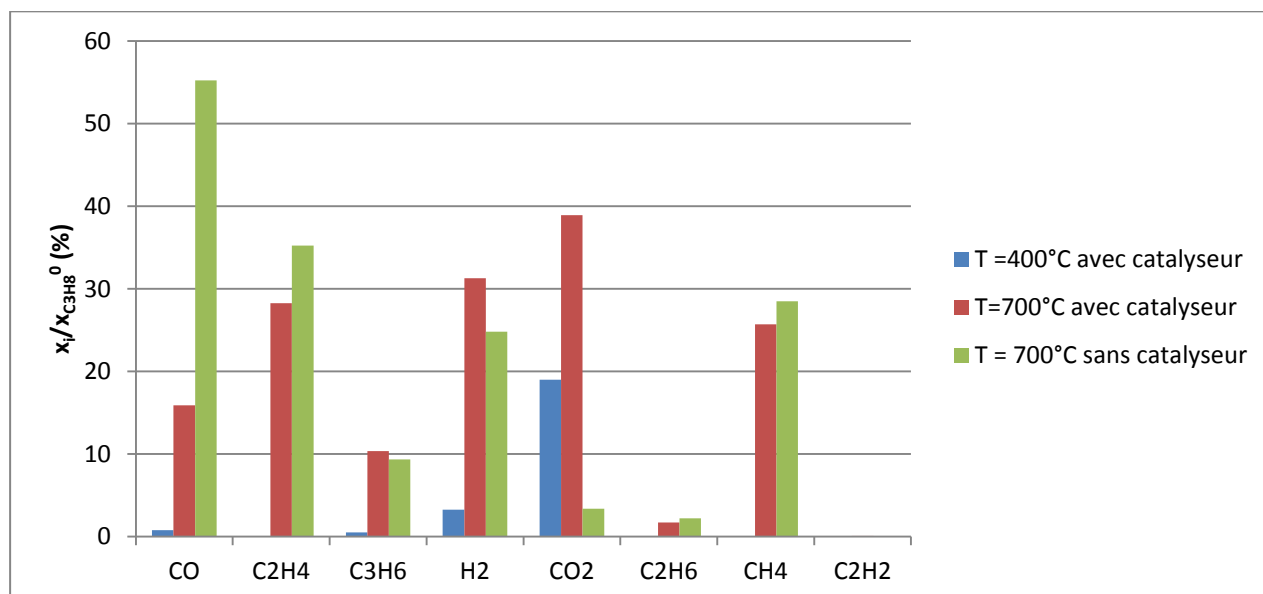


Figure 44 : Fractions molaires normées par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température et en présence de catalyseur (4 pastilles) et sans catalyseur ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

D'après la Figure 44, la fraction molaire normée en dioxyde de carbone est nettement supérieure en présence de 4 pastilles de CeO_2 qu'elle ne l'est sans. A 700°C , la fraction molaire normée en présence de 4 pastilles est d'environ 39% contre 3,4% sans catalyseur ; rappelons que la fraction molaire initiale en propane est de 20000 ppm. Quand on examine la

sélectivité (Figure 45), on remarque que $S(\text{CO}_2)$ est de 100% à 200°C et reste très élevée jusqu'à 550°C.

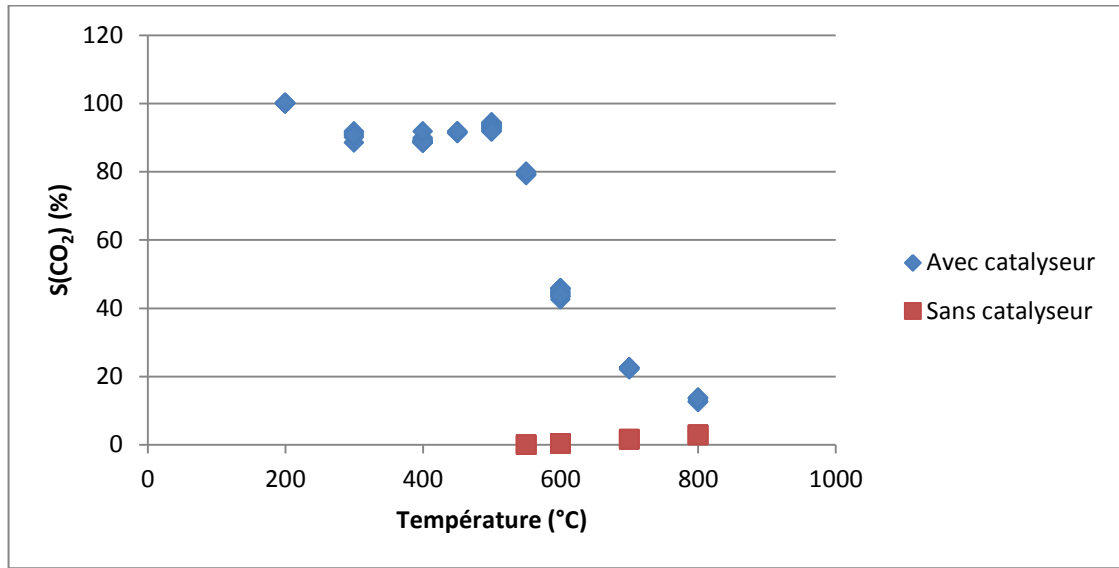
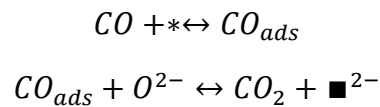


Figure 45 : Sélectivité du dioxyde de carbone en fonction de la température pour un temps de ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 4 pastilles de CeO_2).

En présence de catalyseur, le dioxyde de carbone est le produit principal à basse température. Si l'on suppose que CO_2 vient de l'oxydation de CO (comme en phase gazeuse) alors sa production importante signifierait que CO est facilement oxydé en CO_2 à basse température avec CeO_2 :



L'oxyde de cérium a également un effet sur la fraction molaire et la sélectivité en hydrogène (Figure 44 et Figure 46). On observe la formation d'hydrogène dès 200°C ($[\text{H}_2]/[\text{C}_3\text{H}_8]_0 = 0,01\%$). La fraction molaire normée augmente de 200°C à 400°C ($[\text{H}_2]/[\text{C}_3\text{H}_8]_0 = 2,5\%$), diminue légèrement jusqu'à 500°C ($[\text{H}_2]/[\text{C}_3\text{H}_8]_0 = 2,3\%$) puis augmente fortement avec la température. La fraction molaire en hydrogène en présence de 4 pastilles est supérieure à celle sans catalyseur. A 700°C, on observe une augmentation de 41% sur la fraction molaire en hydrogène.

On observe des résultats intéressants sur la sélectivité en hydrogène comme le montre la Figure 46 :

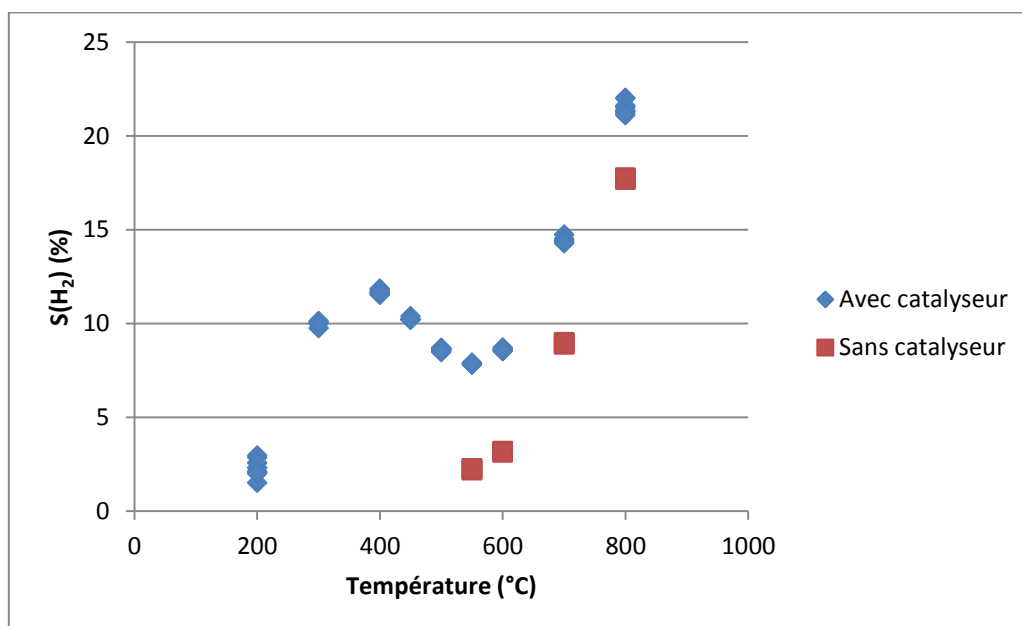


Figure 46 : Sélectivité en hydrogène en fonction de la température ($Q_0 = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 4 pastilles de CeO_2).

On remarque que la sélectivité augmente de 200°C ($S(\text{H}_2) = 2,3\%$) à 400°C ($S(\text{H}_2) = 11,5\%$), diminue jusqu'à 550°C ($S(\text{H}_2) = 7,8\%$) puis augmente presque linéairement avec la température jusqu'à 800°C ($S(\text{H}_2) = 22\%$). Cette diminution de sélectivité entre 400°C et 550°C pourrait être due à un changement de mécanisme dû à l'importance croissante prise par les processus homogènes. La sélectivité en hydrogène est nettement supérieure en présence de catalyseur que sans catalyseur. A 550°C, on peut noter un facteur 3,5 entre la sélectivité en hydrogène en présence de 4 pastilles et celle sans catalyseur.

Un autre aspect intéressant de l'utilisation de l'oxyde de cérium est la faible production de monoxyde de carbone à basse température ($T < 550^\circ\text{C}$). De plus, pour toute la gamme de température, la fraction molaire en CO est plus faible en présence de 4 pastilles de catalyseur que sans catalyseur (cf Figure 44).

On pourrait penser que la production de CO devrait être importante dès 200°C puisqu'on observe une production importante d'hydrogène à cette température mais ce n'est pas le cas. Le catalyseur a un effet négatif sur la fraction molaire en monoxyde de carbone. En présence de 4 pastilles de CeO_2 , on obtient un ratio H_2/CO d'environ 7 à 550°C contre 0 sans catalyseur. Pour rappel, le ratio optimal pour l'utilisation du gaz de synthèse dans le procédé Fischer Tropsch est de 2. De plus, le monoxyde de carbone est un poison pour les électrodes des piles à combustible. Lors de l'oxydation partielle du propane en présence d'oxyde de cérium on obtient un mélange gazeux riche en hydrogène et pauvre en monoxyde de carbone qui pourrait donc être utilisé plus facilement dans les piles à combustible. Cependant, la fraction molaire en monoxyde de carbone doit être inférieure à 10 ppm dans le flux gazeux

pour alimenter une pile à combustible de type PEMFC, le gaz issu de l'oxydation partielle catalytique du propane doit être encore épuré.

Nous avons également dosé des produits hydrocarbonés du C_3 au C_1 .

Le catalyseur a peu d'influence sur la fraction molaire en méthane (cf Figure 44). On observe une production mesurable de méthane à partir de 550°C . Nous avons remarqué, en l'absence de catalyseur, que la fraction molaire en oléfines (C_2H_4 et C_3H_6) était assez importante. Sur la Figure 44, on observe qu'à 700°C , le catalyseur a un effet négatif sur les fractions molaires en oléfines. On observe une faible production de propène à partir de 300°C et d'éthylène dès 400°C .

Conclusion : Dans nos conditions, l'oxyde de cérium est stable. Avec notre réacteur, il est un catalyseur actif pour l'oxydation partielle du propane. La sélectivité maximale en hydrogène est de 22% en présence de 4 pastilles de catalyseur et pour un temps de passage d'environ 3s contre 17% sans catalyseur. On obtient une sélectivité assez importante à basse température, par exemple à 400°C , on obtient une sélectivité en hydrogène de 11,5% contre 0 sans catalyseur. De plus, l'oxyde de cérium a l'avantage de produire un gaz de synthèse pauvre en monoxyde de carbone. Ce dernier étant un poison pour les piles à combustible, le gaz de synthèse ainsi produit pourrait être utilisé plus facilement pour la production d'électricité par pile à combustible.

Sans catalyseur, la réaction ne se fait qu'au-dessus de 550°C . Entre 200 et 550°C , la conversion des réactifs est principalement due au mécanisme de surface. Entre 550°C et 700°C , la réaction est hétéro-homogène. Pour des températures supérieures à 700°C , les conversions avec et sans catalyseur sont très proches, ce qui tend à montrer que la réaction se fait principalement suivant une voie réactionnelle homogène.

6. Influence du débit total

Nous avons ensuite étudié l'oxydation partielle du propane en présence de 4 pastilles pour différents débits $Q_e = 409, 818$ et $1127 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$. L'augmentation du débit fait diminuer de manière équivalente le temps de passage (des gaz) $\tau = 6, 3, 2$ secondes pour $T = 500^\circ\text{C}$ et le temps de contact $t_c = 2,9 \cdot 10^{-3}, 1,4 \cdot 10^{-3}, 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ g.min.cm}^{-3}$. On observe globalement les mêmes résultats que ceux obtenus pour un temps de passage de 3 secondes.

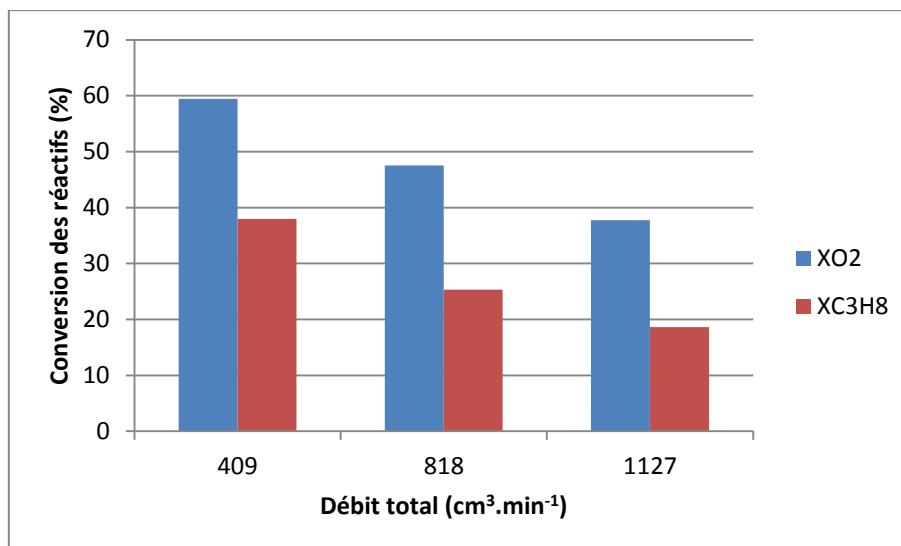


Figure 47 : Conversion des réactifs en fonction du débit total ($T = 600^\circ\text{C}$, 4 pastilles)

Les conversions en réactifs diminuent quand le débit total augmente.

A 600°C , les produits principaux sont l'hydrogène, le dioxyde de carbone, le méthane et l'éthylène.

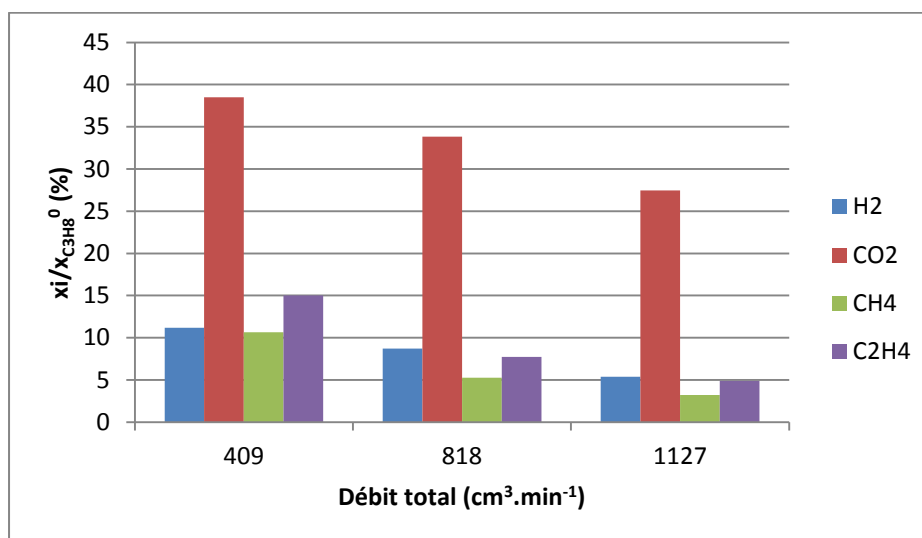


Figure 48 : Fractions molaires des principaux produits normées par la fraction molaire initiale en propane en fonction du débit total (4 pastilles, $T = 600^\circ\text{C}$)

A basse température ($T < 600^\circ\text{C}$), le débit total a peu d'influence sur la fraction molaire en hydrogène. Lorsqu'on augmente la température, on observe une diminution de la fraction molaire en hydrogène quand le débit total augmente. On observe le même phénomène pour le monoxyde de carbone.

Pour des températures inférieures à 800°C , la fraction molaire en dioxyde de carbone diminue quand le débit total augmente. A 800°C , le temps de passage n'a aucune influence sur la fraction molaire en CO_2 .

On observe bien que la fraction molaire en éthylène augmente quand le débit total diminue pour des températures comprises entre 600 et 700°C . A 800°C , la fraction molaire pour $Q_e = 409 \text{ cm}^3/\text{min}$ est inférieure à celle obtenue pour un débit total de $818 \text{ cm}^3/\text{min}$. On peut penser qu'à cette température, l'éthylène est consommé.

Conclusion : L'augmentation du débit total a une influence négative sur la conversion des réactifs et sur la fraction molaire des principaux produits, ce qui est logique car on diminue aussi bien le temps de contact que le temps de passage. Dans nos conditions opératoires, la sélectivité maximale en hydrogène est de 26,5% et est obtenue à 800°C pour un débit total de $409 \text{ cm}^3/\text{min}$ (temps de passage d'environ 4,3s).

7. Influence du temps de contact à temps de passage fixe

a. Influence en fonction de la température

Nous avons également étudié la réaction pour un temps de passage d'environ 3s mais en faisant varier le nombre de pastilles et donc le temps de contact. Le temps de contact varie entre $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour 1 pastille et $1,04 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{min} \cdot \text{cm}^{-3}$ pour 8 pastilles de CeO_2 .

Cette expérience montre l'influence de la surface de catalyseur sur l'oxydation partielle catalytique du propane.

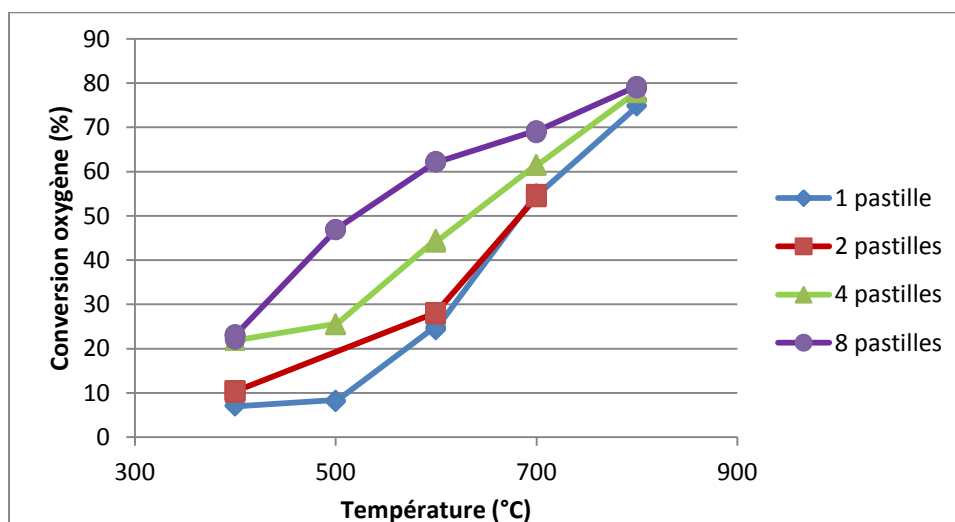


Figure 49 : Conversion de l'oxygène en fonction du nombre de pastilles de catalyseur et en fonction de la température ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

A 400°C , la conversion en oxygène est de 23,5% pour 8 pastilles contre 7,1% pour 1 pastille, nous avons donc un facteur de 3,3 alors que la quantité de catalyseur a été multipliée par 8. A des températures supérieures à 500°C , ce ratio $X_{\text{O}_2, 8 \text{ pastilles}}/X_{\text{O}_2, 1 \text{ pastille}}$ diminue. On peut donc en conclure qu'on a bien à faire à un mécanisme hétéro-homogène dès 400°C puisque la conversion en O_2 n'est pas proportionnelle à la quantité de catalyseur. A haute température, la quantité de catalyseur n'a quasiment plus d'influence sur la conversion en oxygène ce qui montre que le mécanisme devient alors essentiellement homogène.

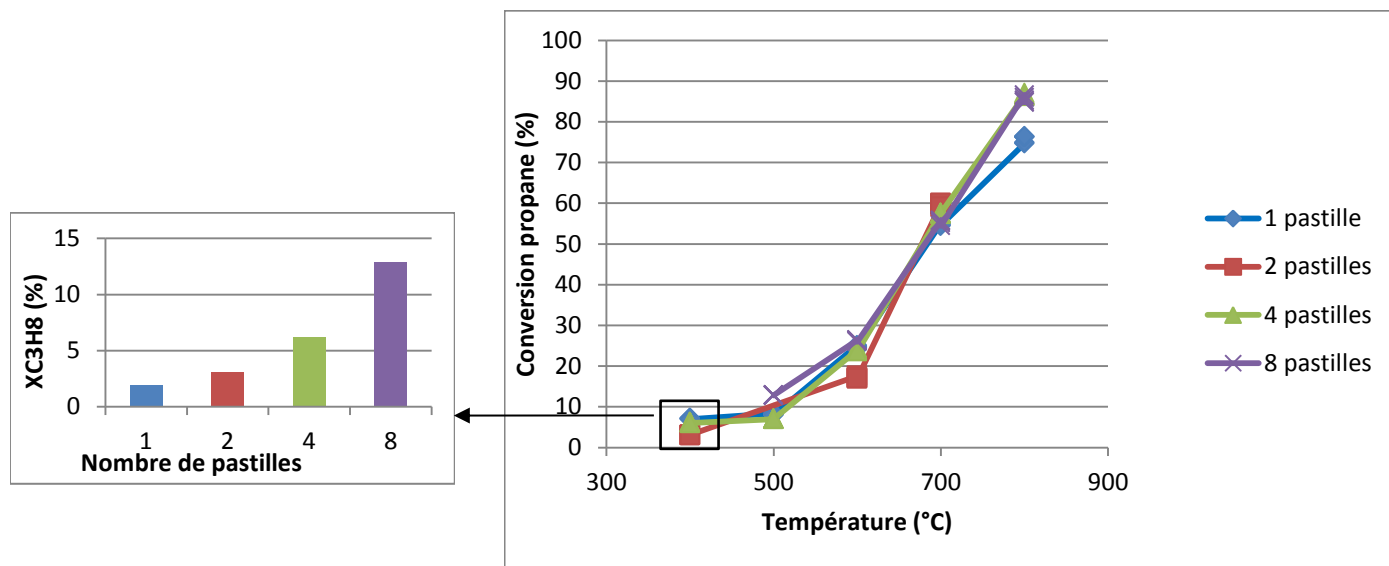


Figure 50 : Conversion du propane en fonction du nombre de pastilles de catalyseur et de la température ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$) Zoom : $T = 400^\circ\text{C}$

En ce qui concerne le propane, nous observons la même chose. A 400°C , la conversion en propane est de 12,8% pour 8 pastilles contre 1,93% pour 1 pastille, nous avons donc un facteur de 6,63. Cela confirme qu'à basse température, la consommation du propane serait majoritairement contrôlée par la surface du catalyseur mais pas totalement. A des températures supérieures à 500°C , le temps de contact a très peu d'influence sur la conversion en propane. On peut donc en conclure que le propane serait principalement consommé dans la phase gazeuse.

Le catalyseur a un effet important sur la fraction molaire des oxydes de carbone.

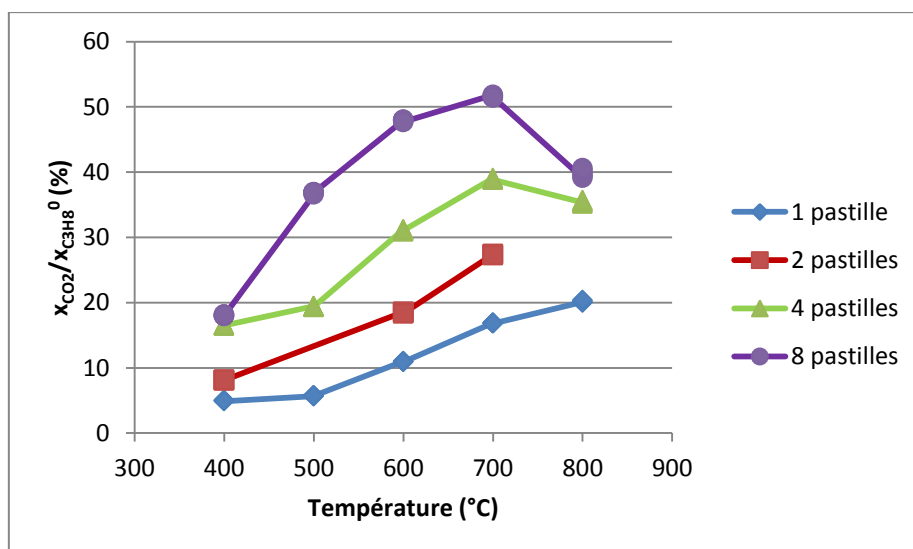


Figure 51 : Fractions molaires en CO_2 normées par la fraction molaire initiale de propane en fonction du nombre de pastilles de catalyseur ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

On observe une augmentation de la fraction molaire en CO_2 avec le nombre de pastilles. A 400°C , la quantité de CO_2 est multipliée par 5,24 alors que la quantité de catalyseur est multipliée par 8. On peut donc en conclure que le dioxyde de carbone n'est pas produit directement à la surface du catalyseur.

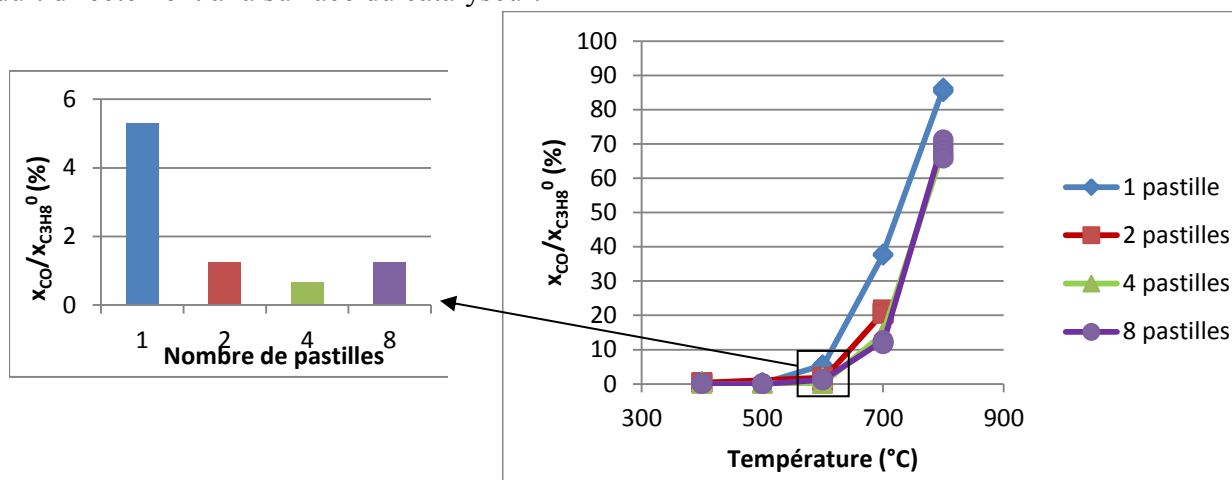


Figure 52 : Fractions molaires en CO normées par la fraction molaire initiale de propane en fonction du nombre de pastilles de catalyseur ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Zoom : $T = 600^\circ\text{C}$

On observe une diminution de la fraction molaire en monoxyde de carbone avec le nombre de pastilles. On peut donc supposer que CO est consommé à la surface du catalyseur. Il peut s'adsorber à la surface de CeO_2 et s'oxyder pour produire du dioxyde de carbone.

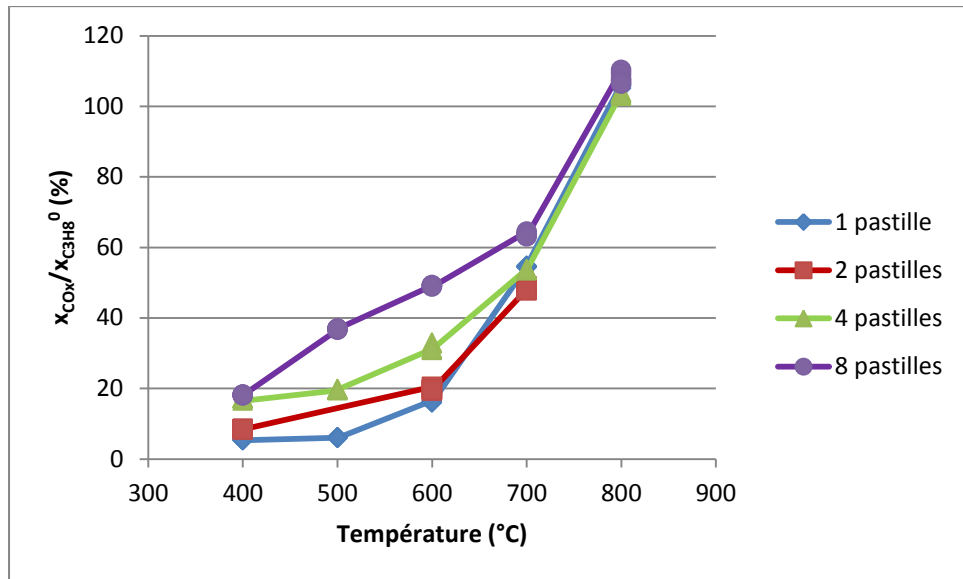
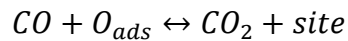
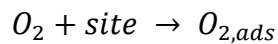


Figure 53 : Fractions molaires en COx normées par la fraction molaire initiale de propane en fonction du nombre de pastilles de catalyseur ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).

A haute température ($T > 700^\circ\text{C}$), le nombre de pastilles de catalyseur n'a pas d'influence sur la fraction molaire en CO_x. Or la fraction molaire en CO₂ est nettement supérieure en présence de 8 pastilles que d'une pastille (Figure 51). Comme le débit total est fixe (et donc le temps de passage), on peut supposer que le monoxyde de carbone s'oxyde en dioxyde de carbone à la surface du catalyseur selon l'équation :



Il est nécessaire de réactiver les sites actifs, par les réactions suivantes :



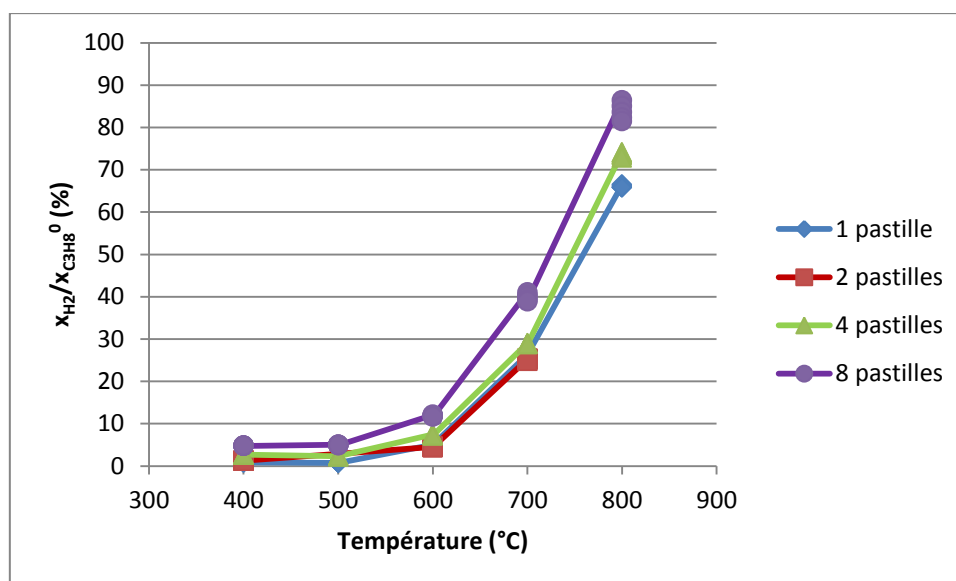


Figure 54 : Fractions molaires en hydrogène normées par la fraction molaire initiale en propane en fonction du nombre de pastilles de catalyseur ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).

Sur toute la gamme de température, on observe une augmentation de la fraction molaire en hydrogène avec le nombre de pastilles. On peut en conclure que l'hydrogène est principalement produit par des réactions surfaciques ou par des réactions faisant intervenir des espèces produites à la surface du catalyseur.

Nous nous sommes également intéressés à la sélectivité de ce produit :

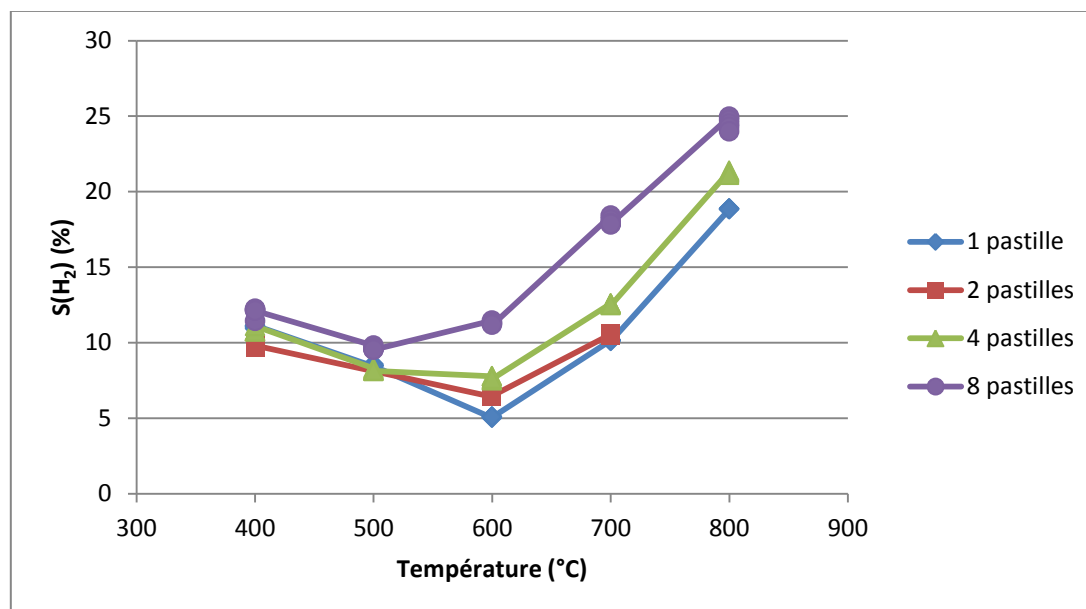


Figure 55 : Sélectivité de l'hydrogène en fonction de la température et du nombre de pastilles de catalyseur ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

Pour des températures inférieures à 500°C , le nombre de pastilles a très peu d'influence sur la sélectivité en hydrogène. Ceci peut s'expliquer par le fait que le catalyseur a la même

influence sur la consommation du propane et la production d'hydrogène. Pour des températures supérieures à 500°C , le temps de contact a par contre un effet positif sur la sélectivité en hydrogène.

Conclusion : On observe un effet catalytique dès la présence d'une pastille d'oxyde de cérium. Pour un temps de passage d'environ 3s, la sélectivité maximale en H_2 avec 1 pastille est de 18,8% contre 17,6% sans catalyseur. A temps de passage fixe, les conditions optimales sur la sélectivité en hydrogène sont une température élevée et un temps de contact élevé. La sélectivité maximale en hydrogène est de 25% en présence de 8 pastilles et à 800°C . Cependant, on peut observer une sélectivité en hydrogène assez élevée à 400°C ($S(\text{H}_2) = 11,5\%$ pour 8 pastilles, $Q_0 = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$).

L'étude de la variation du nombre de pastilles a permis de mettre en évidence le couplage des réactions catalytiques et homogènes. Sur toute la gamme de température, le mécanisme est hétéro-homogène. Cependant à faible température, les réactions à la surface du catalyseur jouent une part majoritaire. La part homogène augmente avec la température.

Le catalyseur a un effet important sur la fraction molaire en CO_2 , puisque cette dernière est bien plus élevée en présence de 8 pastilles que d'une pastille et que le débit total est fixe. Pour des températures supérieures à 700°C , le nombre de pastilles n'a pas d'influence sur la fraction molaire en CO_x . On peut donc supposer qu'à haute température le monoxyde de carbone s'oxyde à la surface du catalyseur en dioxyde de carbone.

b. Influence en fonction du nombre de pastilles

Cette étude pourrait mettre en évidence de façon significative le rôle des réactions surfaciques dans notre mécanisme. Nous avons réalisé cette étude à 2 températures ($T = 400^\circ\text{C}$ et $T = 700^\circ\text{C}$). Si le mécanisme était purement hétérogène et la conversion faible, il devrait y avoir un facteur de proportionnalité entre la conversion et le nombre de pastilles de catalyseur.

i. $T = 400^\circ\text{C}$

On notera que sans catalyseur à 400°C il n'y a pas de réaction et donc que toutes les courbes peuvent s'extrapoler à 0.

Nous nous sommes intéressés dans un premier temps à la conversion des réactifs

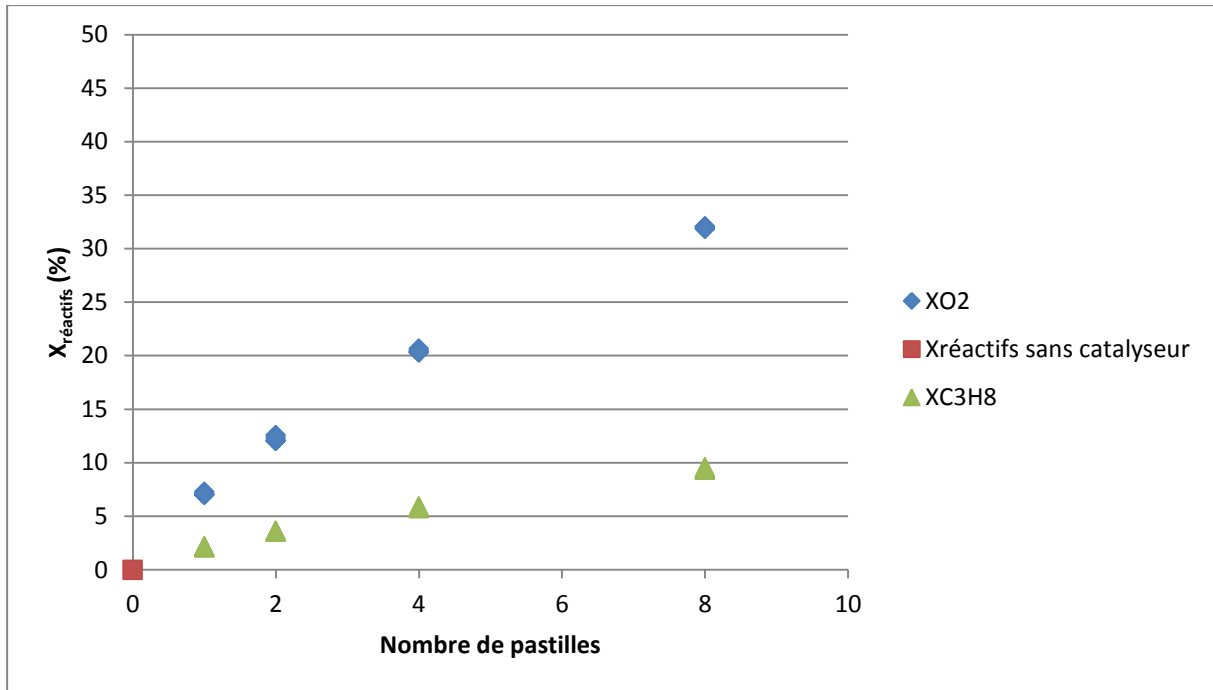


Figure 56 : Conversion des réactifs pour un temps de passage de fixe ($\tau = 3,44\text{s}$) en fonction du nombre de pastilles à 400°C

Pour un temps de passage fixe, on observe que la conversion en oxygène augmente avec le nombre de pastilles. Elle passe de 7% pour 1 pastille à 32% pour 8 pastilles. A 400°C , la consommation de l'oxygène est principalement due à des réactions en surface mais pas uniquement.

Tableau 22 : Rapport des conversions en oxygène en fonction du nombre de pastilles ($\tau = 3,44\text{s}$ et $T = 400^\circ\text{C}$)

	$X_{\text{O}_2,i} / X_{\text{O}_2,i+1}$
1 pastille $\rightarrow$ 2 pastilles	1,80
2 pastilles $\rightarrow$ 4 pastilles	1,64
4 pastilles $\rightarrow$ 8 pastilles	1,55

Si le mécanisme était purement hétérogène ou si l'amorçage ne se faisait qu'à la surface du catalyseur, il y aurait proportionnalité entre la quantité de catalyseur et la conversion en oxygène. Ce n'est pas exactement le cas, puisque quand on multiplie par 2 la quantité de catalyseur, cela ne multiplie pas par deux la conversion en oxygène. Plus le nombre de pastilles est grand, plus on s'éloigne du facteur multiplicatif. Ceci peut s'expliquer par la consommation du réactif ou par une part plus importante des réactions en phase gazeuse initiées par le catalyseur.

Pour le propane, on observe le même comportement que l'oxygène. La conversion en propane augmente non linéairement avec le nombre de pastilles. Elle passe de 2,1% pour 1 pastille à 9,6% pour 8 pastilles.

Tableau 23 : Rapport des conversions en propane en fonction du nombre de pastilles ($\tau = 3,44\text{s}$ et $T = 400^\circ\text{C}$)

	$X_{\text{C}_3\text{H}_8,i} / X_{\text{C}_3\text{H}_8,i+1}$
1 pastille $\rightarrow$ 2 pastilles	1,71
2 pastilles $\rightarrow$ 4 pastilles	1,64
4 pastilles $\rightarrow$ 8 pastilles	1,62

Ces résultats sont en faveur de l'hypothèse qu'à 400°C , le **mécanisme est déjà hétéro-homogène et/ou la consommation des réactifs se fait par des réactions hétérogènes et homogènes.**

A 400°C , les produits principaux sont l'hydrogène et le dioxyde carbone. Les produits mineurs sont le monoxyde de carbone et le propène.

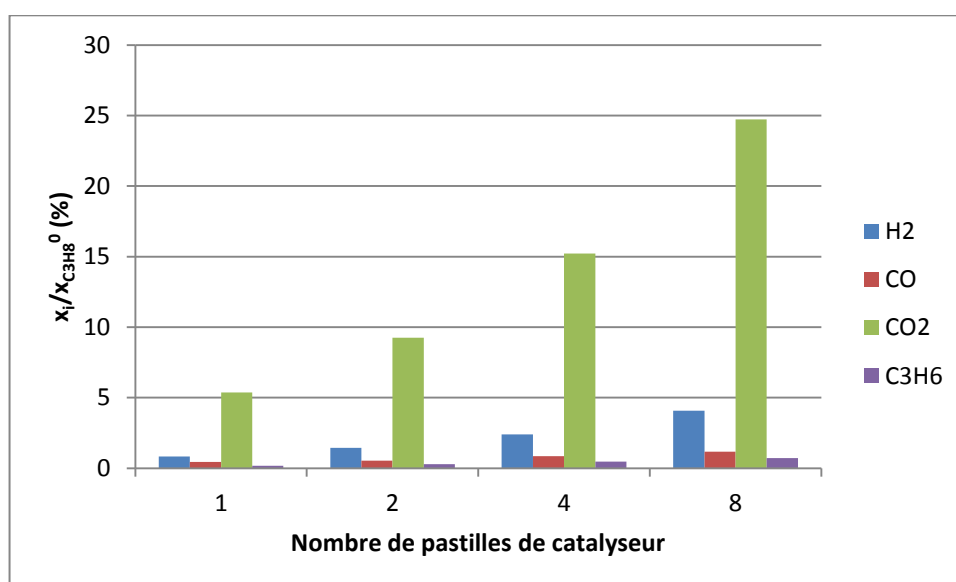


Figure 57 : Fractions molaires des produits normées par la fraction molaire initiale en propane en fonction du nombre de pastilles de catalyseur ($T = 400^\circ\text{C}$, $\tau = 3,44\text{s}$)

On observe que la fraction molaire normée en hydrogène augmente avec le nombre de pastilles. Elle passe de 0,8 % pour 1 pastille à 4,1% pour 8 pastilles, soit un facteur d'environ 5 alors que la quantité de catalyseur est multiplié par 8. Les réactions à la surface du catalyseur et en phase gazeuse interviennent dans la production et la consommation d'hydrogène.

A 400°C , le produit principal est le dioxyde de carbone (cf Figure 57). On remarque que la fraction molaire en dioxyde de carbone est élevée et augmente avec le nombre de pastilles, elle passe de 5,4% pour 1 pastille à 25% pour 8 pastilles. La quantité de catalyseur a

été multipliée par 8 alors que la fraction molaire en CO_2 n'a été multipliée que par un facteur 4,6. Le dioxyde de carbone est principalement produit par des réactions surfaciques mais aussi en faible quantité en phase gazeuse.

Sur la Figure 57, on observe une augmentation de la fraction molaire en CO avec le nombre de pastilles. Pour rappel, la fraction molaire en CO à 400°C est très faible. Les incertitudes expérimentales peuvent être élevées. On constate également que la fraction molaire en C_3H_6 augmente avec le nombre de pastilles, elle passe de 0,2% à 0,7%. La quantité de catalyseur a été multipliée par 8 alors que la fraction molaire en propène n'a été multipliée que 4. On peut donc conclure que le propène est produit et/ou consommé par des réactions catalytiques et en phase gazeuse.

Conclusion : Il semblerait que le mécanisme de consommation des réactifs à 400°C soit déjà un mécanisme hétéro-homogène. Des radicaux seraient produits à la surface du catalyseur et diffuseraient dans la phase gazeuse pour amorcer des réactions gazeuses. Plus la quantité de catalyseur est grande, plus la quantité de radicaux produits à la surface du catalyseur est grande et donc plus les réactions gazeuses ont une importance. Il n'y a pas de facteur de proportionnalité entre la quantité de catalyseur et la fraction molaire des différents produits.

ii. $T = 700^\circ\text{C}$

Rappelons que sans catalyseur, à 700°C nous observons une conversion de 50% pour O_2 et 71% pour C_3H_8 .

Nous nous intéressons dans un premier temps à la conversion des réactifs :

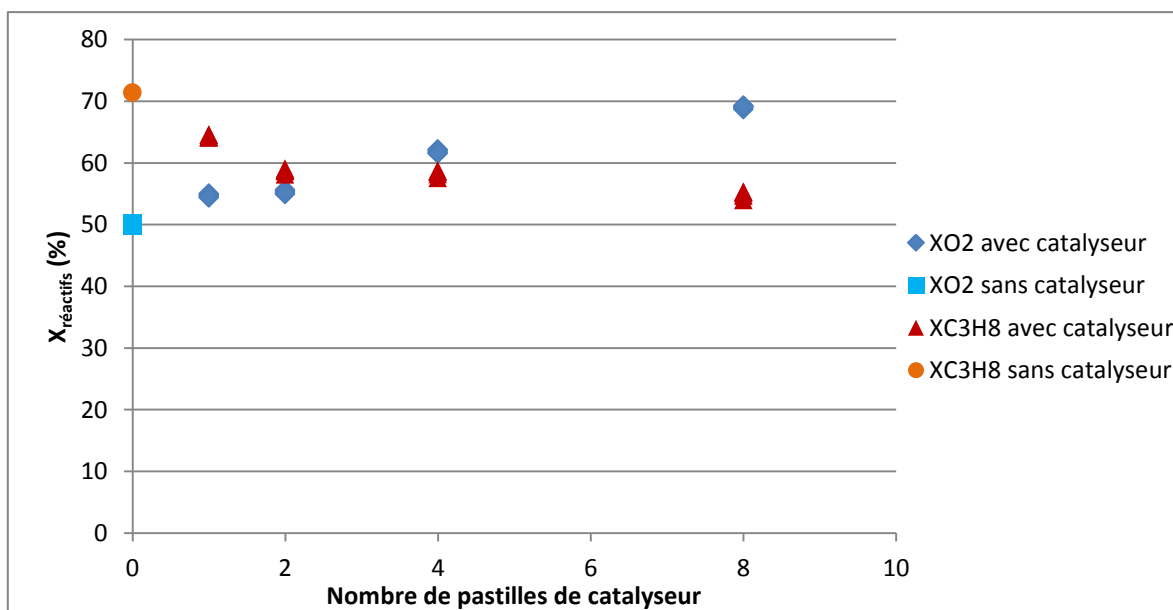


Figure 58 : Conversions des réactifs en fonction du nombre de pastilles ($T = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 2,38\text{s}$).

La conversion en oxygène augmente avec le nombre de pastilles. Elle passe de 50% à 0 pastille, 55% pour 1 pastille et 69,3% pour 8 pastilles. La courbe de la conversion de l'oxygène en fonction du nombre de pastilles s'extrapole bien pour 0 pastille (soit sans catalyseur). On peut supposer qu'à 700°C , le mécanisme de consommation de l'oxygène comporte une part majoritairement homogène.

Tableau 24 : Rapport des conversions en oxygène en fonction du nombre de pastilles ($\tau = 2,38\text{ s}$ et $T = 700^\circ\text{C}$)

	$X_{\text{O}_2,i} / X_{\text{O}_2,i+1}$
1 pastille $\rightarrow$ 2 pastilles	1
2 pastilles $\rightarrow$ 4 pastilles	1,13
4 pastilles $\rightarrow$ 8 pastilles	1,11

A cette température, il n'existe pas de proportionnalité entre la quantité de catalyseur et la conversion en oxygène. A 700°C , le mécanisme est majoritairement homogène et minoritairement hétérogène. Si le mécanisme était totalement homogène, la conversion en oxygène ne dépendrait pas de la quantité de catalyseur pour un temps de passage fixe.

A 700°C , la conversion en propane diminue avec le nombre de pastilles. Elle passe de 64,3% pour 1 pastille à 55,3% pour 8 pastilles.

Tableau 25 : Rapport des conversions en propane en fonction du nombre de pastilles ($\tau = 3,44\text{ s}$ et $T = 700^\circ\text{C}$)

	$X_{\text{C}_3\text{H}_8,i} / X_{\text{C}_3\text{H}_8,i+1}$
1 pastille $\rightarrow$ 2 pastilles	0,91
2 pastilles $\rightarrow$ 4 pastilles	0,98
4 pastilles $\rightarrow$ 8 pastilles	0,96

A cette température, il n'existe pas de facteur de proportionnalité entre la quantité de catalyseur et la conversion en propane. Le propane réagit majoritairement en phase gazeuse, puisque la quantité de catalyseur a très peu d'influence sur la réactivité du propane.

A 700°C , les produits majeurs sont l'hydrogène, le monoxyde de carbone, le méthane, le dioxyde de carbone, l'éthylène et le propylène. Les produits mineurs sont l'éthane, l'acétylène, le butane et le 1-butène.

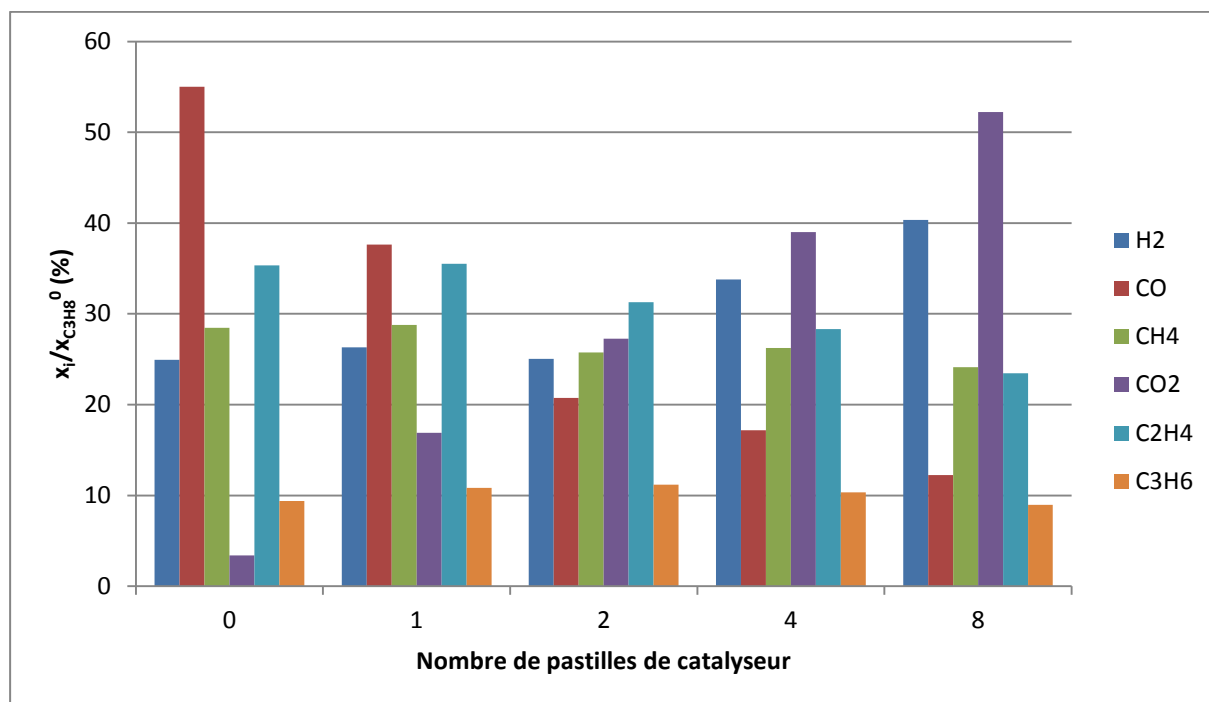


Figure 59 : Fractions molaires des produits majeurs normées par la fraction molaire initiale en propane en fonction du nombre de pastilles de catalyseur ($T = 700^\circ\text{C}$, $\tau = 2,38 \text{ s}$)

La fraction molaire en hydrogène augmente avec le nombre de pastilles. Elle passe de 26,5% pour 1 pastille à 41% pour 8 pastilles. H_2 doit être produit en partie à la surface du catalyseur ou à partir d'espèces générées à la surface du catalyseur.

Comme observé sur la Figure 59, la fraction molaire en dioxyde de carbone augmente non linéairement avec le nombre de pastilles. Elle passe de 17% pour 1 pastille à 53% pour 8 pastilles. CO_2 est principalement produit à la surface du catalyseur puisqu'à temps de passage fixe, la fraction molaire augmente avec la quantité de catalyseur. Le monoxyde de carbone diminue avec le nombre de pastilles de catalyseur. La fraction molaire en CO passe de 38% pour 1 pastille à 13% pour 8 pastilles. CO doit être consommée principalement à la surface du catalyseur ou par des réactions faisant intervenir des radicaux produits à la surface du catalyseur.

Nous nous sommes également intéressés à la fraction molaire en CO_x ($\text{CO}_2 + \text{CO}$)

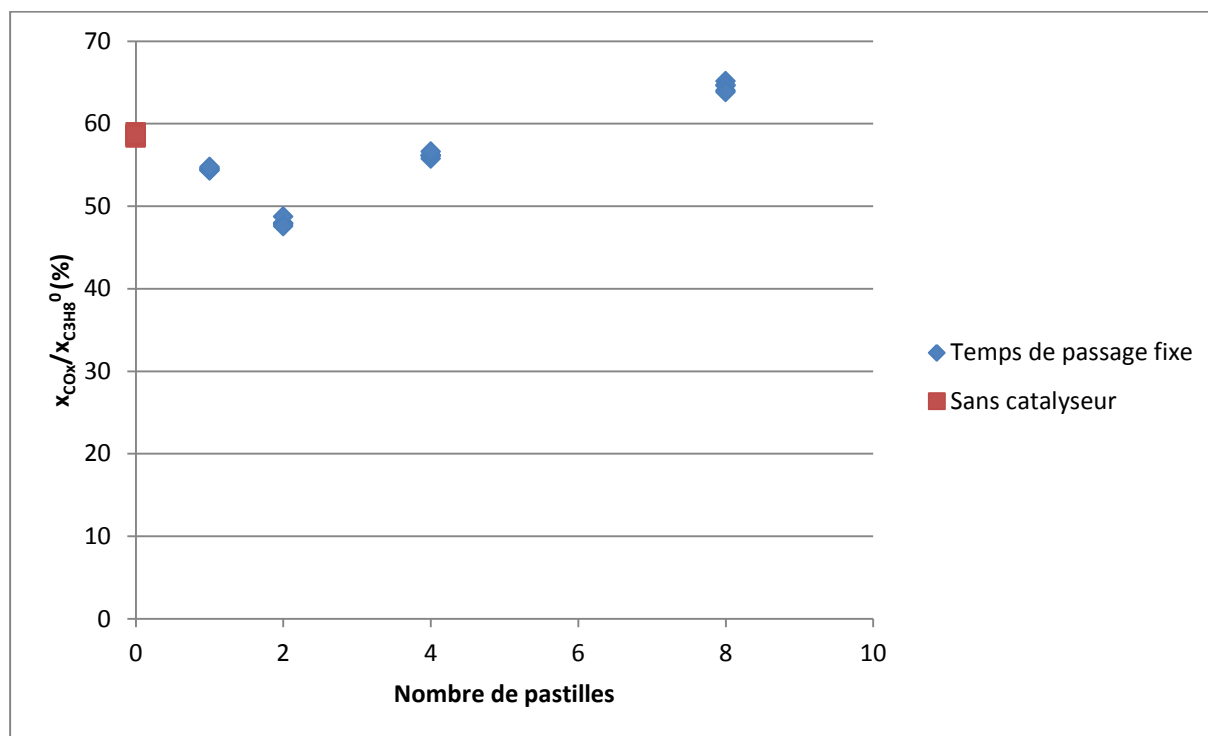


Figure 60 : Fraction molaire en CO_x normée par la fraction molaire initiale en propane pour un temps de passage fixe en fonction du nombre de pastilles à $T = 700^\circ\text{C}$.

On observe que la fraction molaire en CO_x varie peu avec le nombre de pastilles. Cette expérience met en évidence l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone à la surface du catalyseur.

La fraction molaire en méthane varie très peu avec le nombre de pastilles de catalyseur. Elle passe de 29% pour 1 pastille à 24,5% pour 8 pastilles (Figure 59). Le méthane ou les radicaux méthyles doivent être consommé minoritairement par des réactions surfaciques.

La fraction molaire en éthylène diminue avec le nombre de pastilles (Figure 59). Elle passe de 35,8% pour 1 pastille à 23,7% pour 8 pastilles. Les composés en C_2 doivent être consommés à la surface du catalyseur ou par des réactions faisant intervenir des radicaux produits à la surface du catalyseur.

La fraction molaire en propène diminue légèrement avec le nombre de pastilles (Figure 59). Elle passe de 11% à 9,1% pour 8 pastilles. Le propène serait minoritairement consommé à la surface du catalyseur.

Conclusion : Cette étude a permis de mettre en évidence les parts respectives homogène et hétérogène dans la production et la consommation des différents produits. Sur toute

la gamme de température ($400 < T < 800^\circ\text{C}$) le mécanisme est hétéro-homogène. Cependant, à 400°C le mécanisme est principalement hétérogène. A 700°C , le mécanisme est principalement homogène puisque en extrapolant ces courbes pour 0 pastille, on retombe sur les valeurs non nulles obtenues sans catalyseur (mécanisme purement homogène). Néanmoins, nos résultats montrent que des espèces réagissent majoritairement à la surface du catalyseur sur toute la gamme de température, tels que les composés CO_x . La sélectivité et le rendement en hydrogène augmentent avec le nombre de pastilles.

8. Influence du ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$

En phase gazeuse, le ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ a une influence sur la composition du flux gazeux sortant du réacteur. Nous avons donc étudié l'influence de ce paramètre sur l'oxydation partielle catalytique du propane en présence de 4 pastilles de CeO_2 , à un temps de passage de 2,65 s et à une température de 600°C . La fraction molaire en propane est gardée fixe à 20000 ppm, et nous faisons évoluer la fraction molaire en oxygène afin d'avoir le ratio désiré. Ce dernier varie entre 1 et 2.

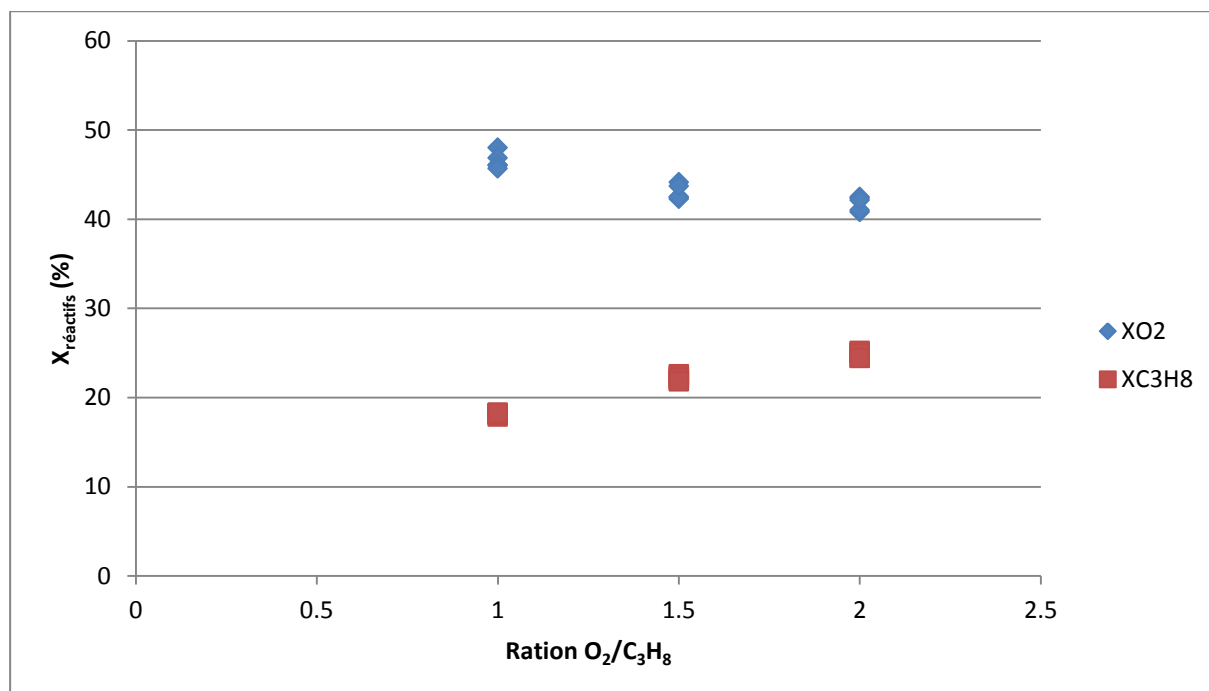


Figure 61 : Conversion des réactifs en fonction de la température ($\tau = 2,65 \text{ s}$, $T = 600^\circ\text{C}$, 4 pastilles de CeO_2)

Nous ne pouvons pas trop discuter de l'influence du ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ sur la conversion en oxygène puisque la fraction molaire initiale de ce réactif n'est pas constante au cours des expériences. Nous observons que la conversion en propane augmente avec le ratio. Elle passe

de 18% pour $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 1$ à 25% pour $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 2$. Comme attendu, la conversion augmente avec la teneur en oxygène.

A 600°C , les produits principaux sont l'hydrogène, le dioxyde de carbone, l'éthylène et le propène. Les produits mineurs sont le méthane et l'éthane.

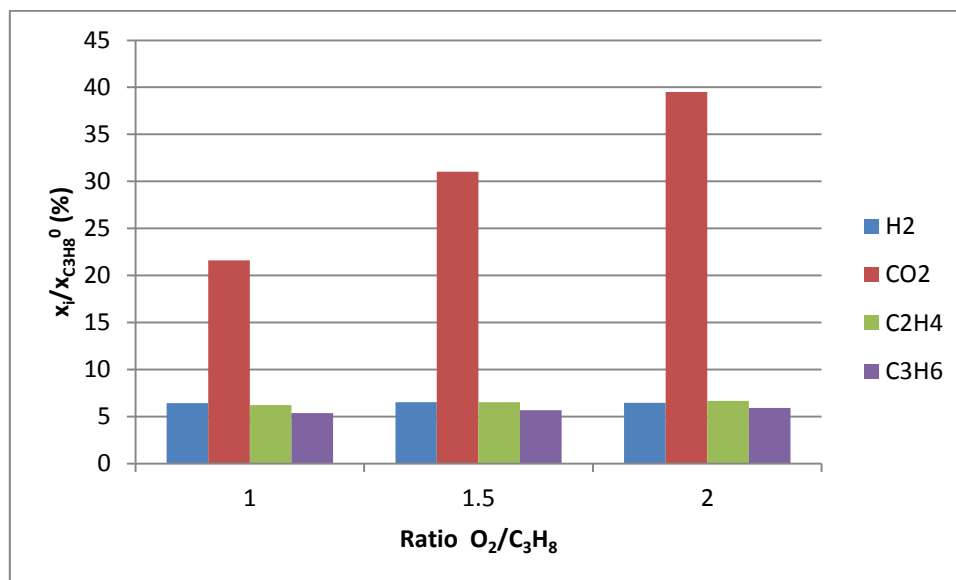


Figure 62 : Fractions molaires des produits principaux normées par la fraction molaire initiale en propane en fonction du ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ ($T = 600^\circ\text{C}$, $\tau = 2,65\text{s}$, 4 pastilles de CeO_2)

Le ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ a très peu d'influence sur la fraction molaire en hydrogène. Elle est très légèrement plus élevée à $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 1/2$ ($[\text{H}_2]/[\text{C}_3\text{H}_8]_0 = 6,7\%$) par rapport à $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 1$ ($[\text{H}_2]/[\text{C}_3\text{H}_8]_0 = 6,3\%$).

En phase gazeuse nous avons montré que le ratio optimal pour la production d'hydrogène est de 1,5. Nous nous sommes donc intéressés à l'influence du ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ sur la sélectivité d'hydrogène en présence de 4 pastilles de catalyseur.

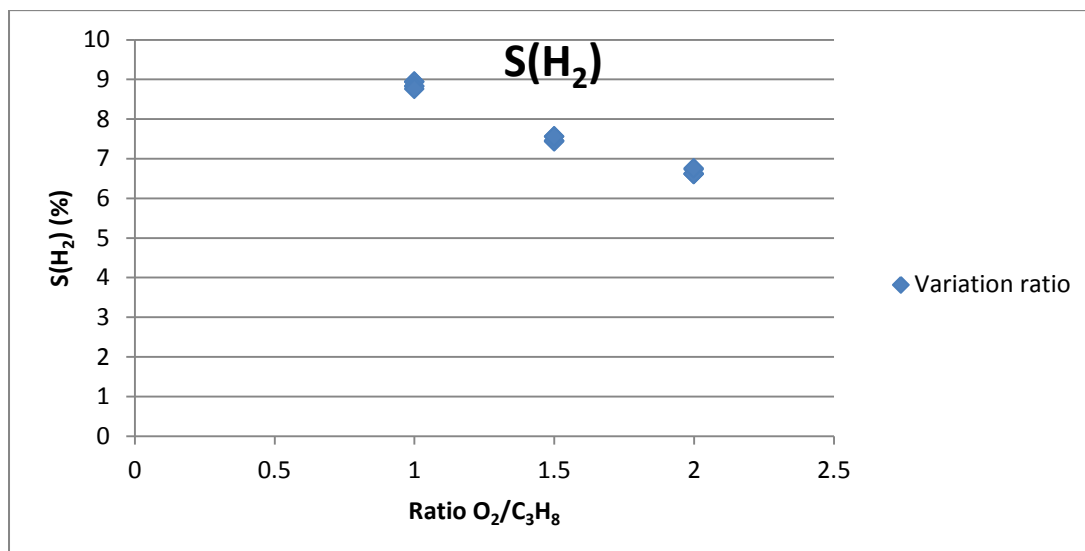


Figure 63 : Sélectivité en hydrogène en fonction du ratio pour $\tau = 2,65\text{s}$ et $T=600^\circ\text{C}$ et en présence de 4 pastilles de CeO_2

On observe que la sélectivité en hydrogène diminue avec le ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$. Elle passe de 8,9 % à $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 1$ à 6,6% pour $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 2$. Cela peut s'expliquer par le fait que la conversion augmente avec le ratio et que la fraction molaire en hydrogène est constante avec le ratio. En phase gazeuse, le ratio optimal pour la sélectivité d'hydrogène était de 1,5, en présence de 4 pastilles de CeO_2 , le ratio optimal pour la sélectivité en hydrogène est de 1.

La fraction molaire en CO_2 augmente avec le ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ (Figure 62). Elle passe de 22% pour $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 1$ à 40,2% pour $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 2$.

La fraction molaire en éthylène augmente légèrement avec le ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ (Figure 62). Elle passe de 6,3 % pour $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 1$ à 6,7% pour $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 2$. La quantité d'oxygène doit jouer un rôle dans la consommation et/ou la production de l'éthylène. Il en est de même pour le propène. La fraction molaire normée par la fraction molaire initiale en propane passe de 5,4% pour $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 1$ à 6% pour $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 2$.

En phase gazeuse, les conditions optimales pour la production d'oléfines sont un faible ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ et une température d'environ 600°C . Nous avons étudié l'influence du ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ sur la sélectivité en oléfines en présence de 4 pastilles de CeO_2 , pour un temps de passage de 2,65 s et une température de 600°C .

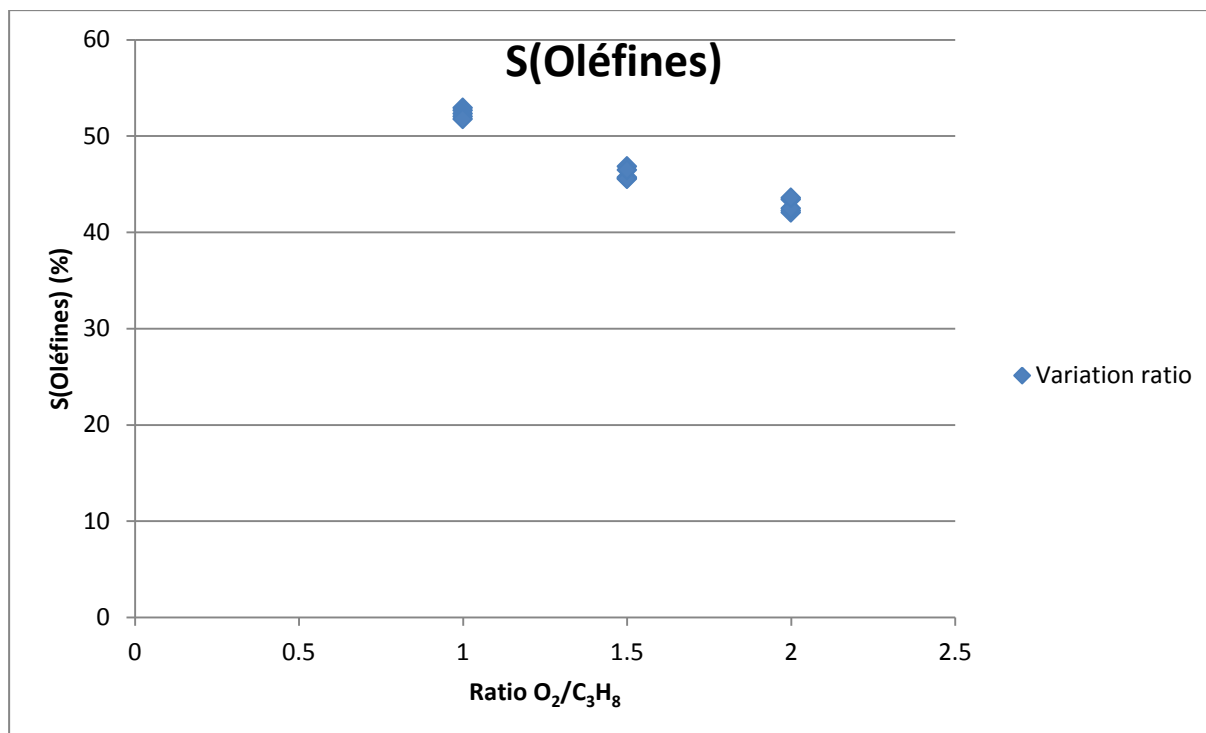


Figure 64 : Sélectivité en oléfines en fonction du ratio pour $\tau = 2,65\text{s}$ et $T = 600^\circ\text{C}$ et en présence de 4 pastilles de CeO_2

La sélectivité en oléfines diminue avec le ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$. La condition optimale pour la production d'oléfines est la même qu'en phase gazeuse, c'est-à-dire un faible ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$.

Conclusion : Le ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ a principalement une influence sur la conversion en propane. Plus le ratio est élevé, plus la conversion en hydrocarbure est élevée. $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ a une très légère influence sur les produits carbonés mais a une influence importante sur les produits CO_x . On obtient donc une sélectivité maximale en hydrogène et en oléfines pour un faible ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$.

9. Conclusion

Ce chapitre détaille une étude cinétique expérimentale en présence de pastilles d'oxyde de cérium.

Dans un premier temps, nous avons vérifié que la réaction est en régime chimique, et donc que c'est la réaction catalytique et non les limitations diffusionnelles qui contrôlent la réaction. Nous avons ensuite vérifié que le catalyseur est stable dans nos conditions opératoires. Le bilan carbone a été vérifié, indiquant que les principaux produits de la réaction sont dosés. Une caractérisation de l'oxyde de cérium a été réalisée par BET et par TPR. Les pastilles de catalyseur ont une surface spécifique de $26 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Elles peuvent être réduites par l'hydrogène en deux temps : tout d'abord une réduction de la surface et ensuite une réduction

du bulk. Ces expériences ont permis de mettre en évidence la formation de carbonates au cours de la réaction dans nos conditions opératoires.

Une fois ces vérifications faites, nous avons réalisé une étude cinétique expérimentale en modifiant certains paramètres opératoires : température, débit total, nombre de pastilles de catalyseur, ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$, force de pastillage (cf Annexe 6). Ces expériences ont permis de mettre en évidence l'influence du catalyseur sur la réaction d'oxydation partielle du propane. Sans catalyseur, nous avons constaté que la réaction ne se fait qu'au-dessus de 550°C . Alors qu'en présence d'oxyde de cérium, on observe de la conversion dès 200°C . Sur toute la gamme de température étudiée ($200 < T < 800^\circ\text{C}$), le mécanisme est hétéro-homogène ou amorcé par des réactions à la surface du catalyseur et en phase gazeuse. Cependant, l'importance des réactions surfaciques et homogènes dépend essentiellement de la température. Entre 200 et 550°C , la conversion des réactifs est principalement due au mécanisme de surface. Entre 550 et 700°C , la conversion des réactifs se fait dans les mêmes proportions en phase gazeuse et à la surface du catalyseur. Pour des températures supérieures à 700°C , les conversions avec et sans catalyseur sont très proches, ce qui tend à montrer que la réaction se fait principalement suivant une voie réactionnelle homogène.

Le catalyseur a un effet important sur la fraction molaire des oxydes de carbone. En présence de catalyseur, la fraction molaire en monoxyde de carbone est plus faible que celle sans catalyseur. Pour le dioxyde de carbone, on observe l'inverse, l'oxyde de cérium a un effet positif sur la production de CO_2 . Nous avons donc supposé que le monoxyde de carbone s'oxyde à la surface du catalyseur pour former du dioxyde de carbone.

Le catalyseur a un effet positif sur la fraction molaire en hydrogène. Les conditions optimales pour la production d'hydrogène sont une température élevée, un long temps de passage et un long temps de contact. Cependant, on peut observer une sélectivité en hydrogène assez élevée à 400°C par exemple la sélectivité en hydrogène est de 11.5% en présence de 4 pastilles et pour un temps de passage de 3,44 s.

CHAPITRE 5 :
DEVELOPPEMENT
D'UN MECANISME
HETERO-
HOMOGENE AVEC
 CeO_2

La modélisation de la réaction à l'aide d'un mécanisme détaillé (composé de processus élémentaires décrivant la réaction telle qu'elle se déroule au niveau moléculaire) présente plusieurs avantages, d'autant plus que la réaction est complexe. Le mécanisme et l'analyse cinétique qui en découle permet de mieux comprendre la réaction, d'identifier les chemins réactionnels, l'importance relative des parts homogènes et hétérogènes et d'identifier les processus limitatifs. Des simulations pour différentes conditions opératoires ont été réalisées à l'aide du logiciel Chemkin-Surface.

La compréhension fine de la réaction pourrait permettre d'adapter le réacteur à la réaction et explorer d'autres conditions opératoires en admettant que le modèle est toujours valide.

1. Description et construction du mécanisme hétérogène

Dans la littérature, il existe peu de mécanismes détaillés concernant l'oxydation partielle du propane en présence de catalyseur issu de la famille des lanthanides. C'est pourquoi pour la construction de notre mécanisme hétérogène, nous nous sommes inspirés des mécanismes détaillés de l'oxydation partielle catalytique du méthane en présence de lanthane, cérium, samarium, etc...

Les oxydes de terre rare et plus particulièrement l'oxyde de lanthane ont largement été étudiés comme catalyseur pour le couplage oxydant du méthane. La nature exacte des sites actifs de l'oxyde de lanthane est mal connue. De nombreuses espèces actives sont proposées et peuvent être des candidats pour des sites oxygénés réactifs pour le couplage oxydant. Les hypothèses sont l'anion O⁻, l'anion superoxyde O₂⁻, l'anion oxyde O²⁻ et l'anion peroxyde O₂²⁻ (Lacombe et al. 1995)(Islam et al. 1994). Lacombe et al. ont mis en évidence l'existence d'au moins deux types de sites actifs pour le couplage oxydant du méthane en présence d'oxyde de lanthane. D'abord, des sites basiques associés à des sites oxygénées qui engendreraient la dissociation de l'oxygène gazeux en atomes d'oxygène adsorbés à la surface du catalyseur. Ensuite, des atomes peu coordonnés sur lesquels les radicaux méthyles réagiraient pour donner des composés oxygénés comme par exemple CO₂ (Lacombe et al. 1995). C.Li et Al. ont démontré qu'il existait à la surface de la cérine au moins deux types d'espèces oxygénées, l'anion superoxyde (O₂⁻) et l'ion peroxyde (O₂²⁻) (Primet & Garbowski 2002).

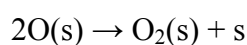
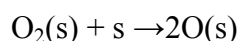
Kondratenko et Sinev (Kondratenko & Sinev 2007) ont modélisé la déhydrogénation oxydative du propane en présence de catalyseur oxygéné (V₂O₅, γ-Al₂O₃, boémite). Ils ont supposé que les sites actifs sont :

- [O]_s : sites oxydés qui sont actifs pour l'élimination d'un H[·] de toutes les espèces
- [OH]_s : sites hydroxylés qui proviennent de la réaction entre [O]_s et toutes les espèces contenant un H[·]

- []_s : sites réduits c'est-à-dire une lacune formée pendant une dehydroxylation ou lors de la réaction entre [O]_s et des espèces possédant une forte affinité avec l'atome O (CO, CH₃·, etc...).

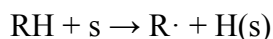
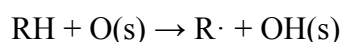
Laosiripojana et Assabumrungrat (Laosiripojana & Assabumrungrat 2006) ont également proposé deux types de sites actifs dans le vaporeformage et le reformage autothermique du GPL en présence d'oxyde de cérium, soit un site oxygéné soit une lacune.

Dans le mécanisme hétérogène que nous proposons, nous avons donc considéré un type de site actif : le site libre (s). On ne connaît pas la nature exacte de ce site. Sur ce dernier, l'oxygène s'adsorbe facilement pour former un site oxygéné O(s) qui est très réactif :



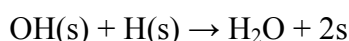
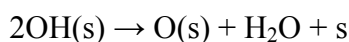
Nous avons supposé que le mécanisme suivait les modèles d'Eley-Rideal et de Langmuir-Hinshelwood. Dans le modèle d'Eley-Rideal une espèce adsorbée et une molécule de la phase gazeuse réagissent ensemble tandis que dans le modèle de Langmuir-Hinshelwood, la réaction proprement dite n'implique que des espèces adsorbées.

Nous avons écrit toutes les réactions entre les principales espèces en phase gazeuse et un site oxygéné O(s) ou un site libre (s) :

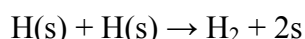


Avec RH = C₄H₈, C₃H₈, i-C₃H₇·, n-C₃H₇·, C₃H₆, C₃H₅·, C₂H₆, C₂H₅·, C₂H₄, C₂H₃·, C₂H₂, CH₃CHO, CH₄, CH₃·, CH₃O·, CH₂·, HCHO, CH·, CHO·, C, HO₂·, HO·, H₂, H₂O₂

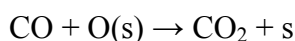
En suivant ce formalisme, nous avons formation de sites hydroxylés OH(s) et de sites hydrogénés H(s). Ces espèces surfaciques ainsi formées peuvent soit se désorber, soit réagir. Les sites hydroxylés peuvent réagir pour produire de l'eau en phase gazeuse :

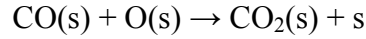


Les sites hydrogénés peuvent se recombiner pour produire de l'hydrogène :



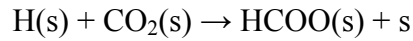
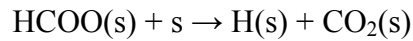
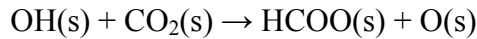
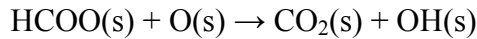
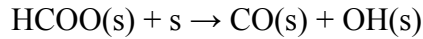
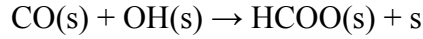
Expérimentalement, nous avons observé que les formations/consommations de CO et de CO₂ étaient très liées. Nous avons donc rajouté les réactions suivantes pour prendre en compte ce phénomène :





Nous avons également pris en compte l'adsorption et la désorption de certaines espèces telles que O₂, HO·, H·, CO₂.

Des réactions faisant intervenir des formiates adsorbées à la surface du catalyseur (Koop & Deutschmann 2009) ont été ajoutées:



Le mécanisme hétérogène est finalement composé de 73 processus élémentaires écrits dans le sens direct faisant intervenir 9 espèces surfaciques. Il est nécessaire dans un second temps d'estimer les paramètres cinétiques du mécanisme hétérogène. Le mécanisme complet est présenté à la fin du paragraphe 2.b.

2. Estimation des paramètres cinétiques du mécanisme hétérogène

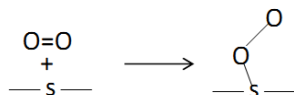
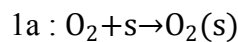
Il existe peu de modélisation impliquant un mécanisme détaillé formé de processus élémentaires et avec estimation de paramètres cinétiques. On peut citer par exemple Deutschmann (Koop & Deutschmann 2009)(Zerkle et al. 2000), Sinev(Sinev 2003) et Gent (Thybaut et al. 2011)(Sun et al. 2008). Nous avons choisi d'estimer ces paramètres par les méthodes suivantes : les facteurs pré exponentiels des réactions élémentaires sont calculés par des méthodes dérivées des techniques de Benson (Benson 1976) tandis que les énergies d'activation ont été choisies en première approximation par analogie avec des réactions en phase gazeuse.

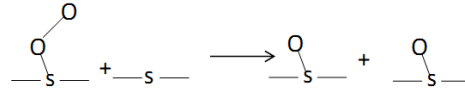
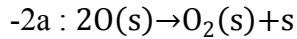
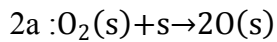
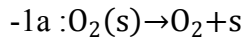
a. Energie d'activation

i. Réactions d'adsorption/désorption

Pour les réactions d'adsorption/désorption, les énergies d'activation sont calculées à partir de valeurs expérimentales d'enthalpie d'adsorption obtenues dans la littérature.

Exemple 1 : Dans le cas de l'adsorption d'O₂, nous avons les réactions suivantes :





Dans la littérature, on a

2 :

$$\begin{aligned}\Delta H_{ads,O_2} &= E_{1a} - E_{-1a} + E_{2a} - E_{-2a} \\ &= \Delta H_1 + \Delta H_2 = -45 \text{ kcal.mol}^{-1}\end{aligned}$$

où ΔH_1 et ΔH_2 sont les enthalpies de réaction des processus 1 et 2.

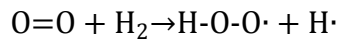
Ces enthalpies de réaction peuvent être calculées à partir des énergies de dissociation des liaisons et l'enthalpie d'adsorption par les relations suivantes :

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= D_{O=O} - D_{O_2-s} \\ \Delta H_2 &= D_{O-O} - D_{O-s} \\ \hline \Delta H_{ads,O_2} &= D_{O=O} + D_{O-O} - 2D_{O-s}\end{aligned}$$

où $D_{O=O}$ représente la première énergie de dissociation de liaison de la molécule d' O_2 , D_{O-O} représente la seconde énergie de dissociation de liaison et D_{O-s} représente l'énergie de scission entre l'atome d'oxygène et la surface. On supposera pour simplifier les calculs que D_{O-O} est égale à D_{O_2-s} . Ces énergies de liaison sont calculées en utilisant les enthalpies de formation des réactifs et des produits de réaction modèle en phase gazeuse. Ces enthalpies de formation sont obtenues à partir de Thergas et sont déterminés à 1100K.

Exemple : Calcul de $D_{O=O}$

Nous utilisons comme réaction standard en phase gazeuse :



L'enthalpie de cette réaction à 1100K peut être calculé par :

$$\begin{aligned}\Delta H_a &= D_{O=O} + D_{H-H} - D_{O-H} \\ &= \Delta_f H_{1100}^0(HO_2\cdot) + \Delta_f H_{1100}^0(H\cdot) - \Delta_f H_{1100}^0(H_2) - \Delta_f H_{1100}^0(O_2) \\ &= 56,46 \text{ kcal.mol}^{-1}\end{aligned}$$

D'après le Handbook, nous connaissons :

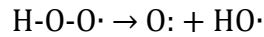
$$D_{H-H} = 103 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ et } D_{H-O_2H} = 88 \text{ kcal.mol}^{-1}$$

Chapitre 5 : Développement d'un mécanisme hétéro-homogène avec CeO₂

On obtient donc $D_{O=O} = \Delta H_a - D_{H-H} + D_{H-O_2H} = 41,46 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Exemple : Calcul de D_{O-O}

Nous utilisons comme réaction standard en phase gazeuse :



L'enthalpie de cette réaction peut être calculé par :

$$\begin{aligned}\Delta H_b = D_{O-O} &= \Delta_f H_{1100}^0(HO\cdot) + \Delta_f H_{1100}^0(O:) - \Delta_f H_{1100}^0(HO_2\cdot) \\ &= 73,12 \text{ kcal.mol}^{-1}\end{aligned}$$

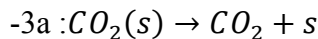
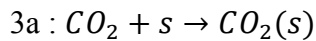
Dans les tables d'énergie de dissociation, on trouve l'énergie qui correspond à la dissociation entière de la double liaison $O=O$ ($D = 119 \text{ kcal.mol}^{-1}$). Cette valeur est conforme à nos valeurs calculées de $D_{O=O}$ et D_{O-O} .

Connaissant les énergies de dissociation de liaison, nous pouvons calculer D_{O-s} et les enthalpies de réactions pour les réactions 1 et 2 :

$$\begin{aligned}\Delta H_1 &= \frac{\Delta H_{ads,O_2} + D_{O=O} - D_{O-O}}{2} = -38,3 \text{ kcal.mol}^{-1} \\ \Delta H_2 &= \frac{\Delta H_{ads,O_2} - D_{O=O} + D_{O-O}}{2} = -6,67 \text{ kcal.mol}^{-1}\end{aligned}$$

Les processus d'adsorption ayant classiquement des énergies d'activation très faibles, on supposera que l'énergie d'activation de l'étape d'adsorption d' O_2 (étape 1a) est égale à 0. On peut donc écrire $E_{1a}=0$ et $E_{-1a}= 38,3 \text{ kcal.mol}^{-1}$. Cependant, il est impossible de déterminer les énergies d'activation du processus 2, nous savons juste que $E_{2a}-E_{-2a} = -6,67 \text{ kcal.mol}^{-1}$

Exemple 2 : Adsorption de CO_2



L'énergie d'activation de l'adsorption de CO_2 est faible, on supposera que l'énergie d'activation du processus 3a est égale à 0. Nous obtenons donc $E_{-3a} = -\Delta H_{ads,CO_2} = 43580 \text{ cal.mol}^{-1}$ (Simon et al. 2007).

ii. Autres types de réaction

L'énergie d'activation des autres réactions surfaciques est inconnue. C'est pour cela que les énergies d'activation ont été choisies en première approximation par analogie avec les réactions équivalentes en phase gazeuse.

L'énergie de dissociation entre un atome d'oxygène et la surface du catalyseur est de l'ordre de 120 kcal/mol ($D_{La-O}=190 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $D_{Mg-O} = 85 \text{ kcal.mol}^{-1}$, $D_{Pt-O}=100 \text{ kcal.mol}^{-1}$ et $D_{Ce-O} = 189 \text{ kcal.mol}^{-1}$) (Handbook 2010-2011). Il est donc nécessaire de choisir des réactions en phase gazeuse où l'atome réactif est relié à d'autres atomes pour se rendre compte de l'énergie de la liaison surface-atome réactif.

Nous présentons dans le tableau suivant quelques réactions hétérogènes et les réactions homogènes analogues correspondantes qui nous ont permis d'avoir une première valeur de l'énergie d'activation.

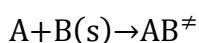
Tableau 26: Obtention des énergies d'activation des étapes hétérogènes par analogie avec les réactions homogènes correspondantes

Réaction hétérogène	Réaction homogène	E _a (cal.mol ⁻¹)
$C_3H_8 + O(s) \rightarrow iC_3H_7\cdot + OH(s)$	$C_3H_8 + CH_3O\cdot \rightarrow iC_3H_7\cdot + CH_3OH$	4500
$C_3H_8 + (s) \rightarrow nC_3H_7\cdot + H(s)$	$C_3H_8 + H\cdot \rightarrow nC_3H_7\cdot + H_2$	7700
$CH_2 + O(s) \rightarrow CH + OH(s)$	$CH_2 + O\cdot \rightarrow CH + HO\cdot$	11900
$HCHO + O(s) \rightarrow \cdot CHO + OH(s)$	$HCHO + CH_3O\cdot \rightarrow \cdot CHO + CH_3OH$	3000

b. Facteur pré exponentiel

Les facteurs pré-exponentiels sont estimés à partir des fonctions de partition de la molécule gazeuse et du complexe activé.

Prenons le cas de la réaction suivante :



où A désigne une espèce en phase gazeuse, B(s) une espèce à la surface et $AB^\ddagger$ un complexe activé.

Le facteur pré-exponentiel s'écrit :

$$A = \frac{k_B T N q_{AB}^\ddagger}{h q_A q_B} \cong \frac{k_B T N q_{AB}^\ddagger}{h q_A}$$

Chapitre 5 : Développement d'un mécanisme hétéro-homogène avec CeO₂

où k_B est la constante de Boltzmann ($= 1,38.10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$)

N est le nombre d'Avogadro ($= 6,022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

T est la température en kelvin

h est la constante de Planck ($= 6,626.10^{-34} \text{ J.s}$)

q_A , q_B et $q_{AB}^\ddagger$ sont les fonctions de partition de A, B et du complexe activé. On supposera pour nos calculs que la différence entre la fonction de partition de B(s) et du complexe activé est uniquement due à la composante vibrationnelle.

La fonction de partition d'une molécule ou d'un radical est le produit de termes de translation, de rotations externes, de vibrations et électroniques :

$$\text{Terme de translation : } q_t = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2}}{h^3}$$

$$\text{Terme de rotation : } q_r = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma_{\text{ext}}} \left(\frac{8\pi^2 k_B T}{h^2} \right)^2 R^{1/2}$$

$$\text{Terme électronique : } q_e = 2s + 1$$

$$\text{Terme de vibration : } q_v = \prod q_{v,i} \text{ avec } q_{v,i} = \frac{1}{1 - \exp\left(-\frac{1,44\omega_i}{T}\right)}$$

Avec σ_{ext} : coefficient de symétrie externe

$$m = M / N \text{ (kg.molecule}^{-1}\text{)}$$

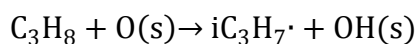
R : produit des moments d'inertie. Ce produit est donné sur le site de NIST.

s : spin

ω_i : fréquence de vibration (tabulé par Benson)

Voici deux exemples pour illustrer ces calculs

Exemple 1 : Considérons la réaction suivante :



Calculons d'abord la fonction de partition de la molécule C₃H₈.

$$q_{\text{C}_3\text{H}_8} = q_t^{\text{C}_3\text{H}_8} q_r^{\text{C}_3\text{H}_8} q_e^{\text{C}_3\text{H}_8} q_v^{\text{C}_3\text{H}_8}$$

Chapitre 5 : Développement d'un mécanisme hétéro-homogène avec CeO₂

Grace aux relations précédentes, on peut calculer les termes de rotation, électronique et de vibration :

$$q_t = 2,03.10^{33} \text{ m}^{-3}$$

$$q_e = 1$$

$$q_r = 71947$$

Pour calculer le terme de vibrations, il est nécessaire de connaître les fréquences de vibration des liaisons.

Une molécule composée de n atomes a 3n degrés de liberté :

- 3 degrés de translation
- 3 degrés rotationnel (rotation externe de la molécule entière) ou 2 degrés rotationnel si la molécule est linéaire
- (3n-6) degrés vibrationnel ou (3n-5) degrés vibrationnel si la molécule est linéaire.

Le propane a donc 27 degrés vibrationnels. Les fréquences de vibration ont été tabulées par Benson :

- 8 stretch (étirement) de la liaison C-H : $\omega_i = 3100 \text{ cm}^{-1}$
- 2 stretch (étirement) de la liaison C-C : $\omega_i = 1000 \text{ cm}^{-1}$
- 7 bending (déformation) de l'angle (H-C-H) : $\omega_i = 1450 \text{ cm}^{-1}$
- 1 bending (déformation) de l'angle C-C-C : $\omega_i = 420 \text{ cm}^{-1}$
- 4 mouvements rocks pour les groupements CH₃ : $\omega_i = 1150 \text{ cm}^{-1}$
- 2 bending (déformation) de l'angle (H-C-H) du groupement CH₂. Une flexion à l'extérieur de la bissectrice de l'angle H-C-H et une torsion à l'intérieur de la bissectrice de l'angle H-C-H : $\omega_i = 1150 \text{ cm}^{-1}$
- 1 rotation du groupement CH₂ dans son plan : $\omega_i = 700 \text{ cm}^{-1}$
- 2 rotations internes des groupements CH₃. Les fonctions de partition des rotations internes sont calculées en utilisant la formule suivante :

$$q_{\text{int,rot}} = \frac{3,6}{\sigma_{\text{int}}} \left[I_{\text{red}} \left(\frac{T}{100} \right) \right]^{1/2}$$

où σ_{int} est le nombre de symétrie interne de la rotation interne considérée. Dans notre cas, il est égal à 3.

I_{red} est le moment d'inertie réduit pour la rotation du groupe -CH₃. On peut calculer ce moment d'inertie réduit à partir des moments d'inertie des 2 rotors intervenant dans la rotation.

Chapitre 5 : Développement d'un mécanisme hétéro-homogène avec CeO₂

Les moments d'inertie ont été tabulés par Benson :

$$I_{\text{red}} = \frac{I_{\text{CH}_3} * I_{\text{C}_2\text{H}_5}}{I_{\text{CH}_3} + I_{\text{C}_2\text{H}_5}} = \frac{3 * 17}{20} = 2,55 \text{ amu.Å}^2$$

On obtient donc comme valeur pour la fonction de partition de rotation interne :

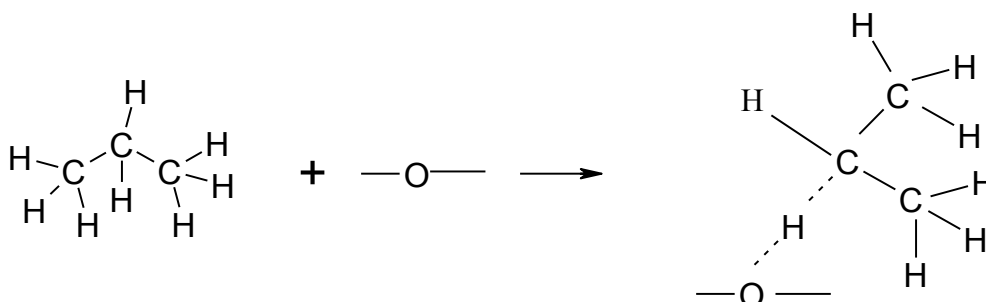
$$q_{\text{int,rot}} = 6,36$$

La fonction de partition de vibration du propane est donc :

$$q_v^{\text{C}_3\text{H}_8} = q_{v,1}^{\text{nombre de vibrations}} * q_{v,2}^{\text{nombre de vibrations}} * \dots = 63817$$

Et donc $q_{\text{C}_3\text{H}_8} = 9,2 \cdot 10^{36} \text{ cm}^{-3}$ à 1100K

Pour déterminer le facteur pré exponentiel, il est nécessaire de calculer la fonction de partition du complexe activé. Pour ce faire, on doit déterminer la structure du complexe activé. On supposera que sa forme est la suivante :



On considère que l'atome d'oxygène est au sein du réseau cristallin, il n'y a donc pas de liaison surface-oxygène. Une espèce adsorbée n'a plus de degré de translation et de rotation entière de la molécule. Ces 6 degrés se transforment en degré de vibration, un complexe activé a donc 3n degrés de vibration avec n étant le nombre d'atomes de la molécule gazeuse.

Pour notre réaction, le complexe activé à 33 degrés de vibration :

- 7 stretch (étirement) de la liaison C-H : $\omega_i = 3100 \text{ cm}^{-1}$
- 2 stretch (étirement) de la liaison C-C : $\omega_i = 1000 \text{ cm}^{-1}$
- 6 bend (déformation) de l'angle (H-C-H) : $\omega_i = 1450 \text{ cm}^{-1}$
- 1 bend (déformation) de l'angle (H--C-H) : $\omega_i = 1000 \text{ cm}^{-1}$
- 1 bend (déformation) de l'angle C-C-C : $\omega_i = 420 \text{ cm}^{-1}$
- 4 mouvements rocks pour les groupements CH₃ : $\omega_i = 1150 \text{ cm}^{-1}$
- 2 rotations internes des groupements CH₃ : $q_{\text{int, rot, CH}_3} = 6,36$
- 2 bend (déformation) de l'angle (C-C-H) du groupement CH : $\omega_i = 1150 \text{ cm}^{-1}$

Chapitre 5 : Développement d'un mécanisme hétéro-homogène avec CeO₂

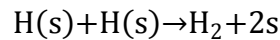
- 2 bend (déformation) de l'angle (C-C-H) du groupement CH : $\omega_i = 800 \text{ cm}^{-1}$
- 1 rotation interne de iC_3H_7 . Le moment d'inertie de ce groupement a été tabulé par Benson : $q_{\text{int, rot, } iC_3H_7} = 89,35$
- 1 stretch (étirement) de la liaison C-H. La fréquence de cette liaison est déjà prise en compte dans le calcul de A à travers la constante de Boltzmann. C'est ce qu'on appelle la coordonnée de la réaction.
- 1 stretch (étirement) de la liaison H-O : coordonnée de la réaction
- 2 bend (déformation) de l'angle C-H-O : non tabulé
- 1 out of plans : $\omega_i = 700 \text{ cm}^{-1}$

Finalement, on trouve $q_v^\ddagger = 8,26 \cdot 10^5$

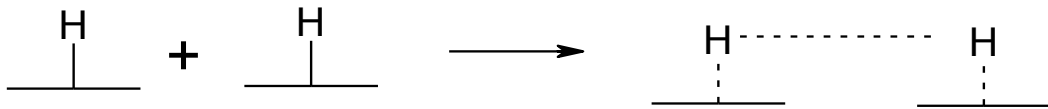
Ainsi on peut estimer la valeur du facteur pré exponentiel :

$$A = \frac{k_B T}{h} N \frac{q_v^\ddagger}{q_{C_3H_8}} = 9,38 \cdot 10^5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \text{ à } 600^\circ\text{C}$$

Exemple 2 : Cas de deux espèces adsorbées :



L'état de transition peut donc être représenté de la façon suivante :



Dans ce cas, le facteur pré exponentiel s'écrit :

$$A = \frac{k_B T q_{H(s)-H(s)}^\ddagger}{h q_{H(s)} q_{H(s)}}$$

Il y a peu de différence d'un point de vue vibrationnel entre les réactifs et l'état de transition, on peut donc considérer que les fonctions de partition entre les réactifs et le complexe activé sont les mêmes, on obtient donc :

$$A = \frac{k_B T}{h} = 2 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

Et l'expression de vitesse pour cette réaction est :

$$r = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [H(s)-H(s)]$$

où $[H(s)-H(s)]$ est la concentration des doubles sites.

Or dans Chemkin, la vitesse s'exprime avec la concentration en hydrogène adsorbé H(s). On a donc :

$$r = A' \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) [H(s)]^2$$

où A' est un facteur pré exponentiel modifié qui prends en compte le fait que pour que la réaction ait lieu, il faut que les deux espèces adsorbées soient adjacents.

$$A' = A \frac{z}{2L} = 5,08 \cdot 10^{23} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Dans cette expression, z représente le nombre de sites adjacents (z = 4) et L est la concentration de sites sur la surface du catalyseur (L = 4 · 10⁻⁹ mol.cm⁻²). L'ordre de grandeur de cette valeur est couramment admis dans la littérature.

Il est important de noter que ces valeurs de facteur pré-exponentiel ne donnent qu'une estimation de ces paramètres. Le mécanisme hétérogène complet pour l'oxydation partielle du propane en présence d'oxyde de cérium est donc le suivant :

Tableau 27 : Mécanisme hétérogène complet écrit pour l'oxydation partielle du propane, valeurs finales des paramètres (A et E).

	A (mol, cm ³ , s)	E (cal.mol ⁻¹)
<i>Réactions avec le propane</i>		
C ₃ H ₈ + O(S) => i-C ₃ H ₇ · + OH(S)	5,28 10 ⁴	4500
C ₃ H ₈ + O(S) => n-C ₃ H ₇ · + OH(S)	1,43 10 ⁸	13613
C ₃ H ₈ + s => i-C ₃ H ₇ · + H(S)	2,92 10 ³	5000
C ₃ H ₈ + s => n-C ₃ H ₇ · + H(S)	3,00 10 ⁵	7700
<i>Réactions avec i-C₃H₇·</i>		
i-C ₃ H ₇ · + O(S) => C ₃ H ₆ + OH(S)	2,26 10 ⁸	5000
i-C ₃ H ₇ · + s => C ₃ H ₆ + H(S)	3,76 10 ⁸	0
<i>Réactions avec n-C₃H₇·</i>		
n-C ₃ H ₇ · + O(S) => C ₃ H ₆ + OH(S)	8,41 10 ⁶	5000
n-C ₃ H ₇ · + s => C ₃ H ₆ + H(S)	8,41 10 ⁷	0
<i>Réactions avec C₃H₆</i>		
C ₃ H ₆ + O(S) => C ₃ H ₅ · + OH(S)	2,90 10 ⁶	2455
C ₃ H ₆ + s => C ₃ H ₅ · + H(S)	1,50 10 ⁴	5670
<i>Réactions avec C₃H₅·</i>		
C ₃ H ₅ · + O(S) => C ₃ H ₄ + OH(S)	3,26 10 ⁶	0
<i>Réactions avec C₂H₆</i>		
C ₂ H ₆ + O(S) => C ₂ H ₅ · + OH(S)	1,21 10 ⁷	7000
C ₂ H ₆ + s => C ₂ H ₅ · + H(S)	9,02 10 ⁵	3000
<i>Réactions avec C₂H₅·</i>		
C ₂ H ₅ · + O(S) => C ₂ H ₄ + OH(S)	4,45 10 ⁸	3900
C ₂ H ₅ · + s => C ₂ H ₄ + H(S)	4,45 10 ⁸	0

<i>Réactions avec C₂H₄</i>		
C ₂ H ₄ + s => C ₂ H ₃ · + H(S)	1,20 10 ⁵	3000
C ₂ H ₄ + O(S) => C ₂ H ₃ · + OH(S)	2,71 10 ⁶	3000
<i>Réactions avec C₂H₃·</i>		
C ₂ H ₃ · + s => C ₂ H ₂ + H(S)	4,60 10 ⁸	0
C ₂ H ₃ · + O(S) => C ₂ H ₂ + OH(S)	4,60 10 ⁸	0
<i>Réactions avec C₂H₂</i>		
C ₂ H ₂ + O(S) => C ₂ H· + OH(S)	5,94 10 ⁸	12000
C ₂ H ₂ + s => C ₂ H· + H(S)	1,18 10 ⁸	12000
<i>Réactions avec CH₃CHO</i>		
CH ₃ CHO + O(S) => CH ₃ CO· + OH(S)	3,08 10 ⁸	18000
<i>Réactions avec CH₄</i>		
CH ₄ + s => CH ₃ · + H(S)	5,59 10 ⁵	7000
CH ₄ + O(S) => CH ₃ · + OH(S)	4,20 10 ⁷	8800
<i>Réactions avec CH₃·</i>		
CH ₃ · + O(S) => CH ₂ · + OH(S)	8,63 10 ⁹	12035
<i>Réaction avec CH₃O·</i>		
CH ₃ O· + O(S) => HCHO + OH(S)	1,00 10 ⁹	0
<i>Réactions avec CH₂·</i>		
CH ₂ · + O(S) => CH· + OH(S)	1,06 10 ¹⁰	11900
CH ₂ · + s => CH· + H(S)	1,06 10 ¹⁰	0
CH ₂ · + O(S) => s + HCHO	1,00 10 ¹⁰	4500
<i>Réactions avec HCHO</i>		
HCHO + O(S) => CHO· + OH(S)	1,17 10 ¹⁰	3000
HCHO + s => CHO· + H(S)	1,17 10 ⁹	2100
<i>Réactions avec CH·</i>		
CH· + O(S) => C + OH(S)	8,75 10 ⁹	4700
CH· + s => C + H(S)	8,75 10 ⁹	0
<i>Réactions avec CHO·</i>		
CHO· + O(S) => CO + OH(S)	4,93 10 ⁹	410
<i>Réactions avec C</i>		
C + s => C(S)	1,82 10 ¹³	0
C + O(S) => CO + s	4,88 10 ¹²	0
C + O(S) => CO(S)	1,20 10 ¹¹	0
<i>Réactions avec C(S)</i>		
C(S) + O(S) => CO + s	9,71 10 ²²	0
<i>Réactions avec O₂</i>		
O ₂ + s => O ₂ (S)	7,45 10 ⁶	1500
<i>Réactions avec O(S)</i>		
2O(S) => O ₂ (S) + s	5,00 10 ²⁴	33000
<i>Réactions avec O₂(S)</i>		
O ₂ (S) + s => 2O(S)	5,09 10 ²³	25000
O ₂ (S) => O ₂ + s	1,49 10 ¹¹	30000

<i>Réactions avec HO₂·</i>		
·OOH + O(S) => O ₂ + OH(S)	1,55 10 ⁹	1540
·OOH + s => O ₂ + H(S)	2,28 10 ⁶	1400
<i>Réactions avec HO·</i>		
·OH + OH(S) => O(S) + H ₂ O	1,03 10 ¹¹	0
·OH + s => OH(S)	4,31 10 ⁹	0
·OH + O(S) => OH(S) + O:	1,18 10 ⁹	9400
<i>Réactions avec OH(S)</i>		
2OH(S) => O(S) + H ₂ O + s	2,38 10 ¹⁷	11980
OH(S) + H(S) => H ₂ O + 2s	1,73 10 ²⁸	41000
OH(S) => ·OH + s	3,63 10 ¹⁴	60000
<i>Réactions avec H₂</i>		
H ₂ + O(S) => OH(S) + H·	1,12 10 ⁷	5024
H ₂ + 2s => 2H(S)	8,08 10 ¹³	0
H ₂ + 2O(S) => 2OH(S)	1,81 10 ¹⁷	6200
H ₂ + s => H· + H(S)	2,31 10 ¹¹	189860
<i>Réactions avec H·</i>		
H· + s => H(S)	2,21 10 ¹⁵	1500
H· + O(S) => OH(S)	1,59 10 ¹³	10000
H· + H(S) => H ₂ + s	1,84 10 ¹³	0
<i>Réactions avec H(S)</i>		
H(S) + H(S) => H ₂ + 2s	1,66 10 ²⁴	2000
H(S) => H· + s	1,46 10 ²³	60000
<i>Réactions avec CO</i>		
CO + O(S) => CO ₂ + s	9,60 10 ⁶	0
<i>Réactions avec CO(S)</i>		
CO(S) + O(S) => CO ₂ (S) + s	4,04 10 ²¹	0
<i>Réactions avec CO₂</i>		
CO ₂ + s => CO ₂ (S)	2,46 10 ⁷	0
<i>Réactions avec CO₂(S)</i>		
CO ₂ (S) => CO ₂ + s	1,26 10 ¹⁵	43580
<i>Réactions avec H₂O₂</i>		
H ₂ O ₂ + O(S) => ·OOH + OH(S)	1,65 10 ⁸	37840
<i>Réaction avec HCOO(S)</i>		
CO(S) + OH(S) => HCOO(S) + s	3,70 10 ²¹	22499
HCOO(S) + s => CO(S) + OH(S)	1,30 10 ²¹	215
HCOO(S) + O(S) => CO ₂ (S) + OH(S)	3,70 10 ²¹	0
OH(S) + CO ₂ (S) => HCOO(S) + O(S)	2,80 10 ²¹	36089
HCOO(S) + s => H(S) + CO ₂ (S)	3,70 10 ²¹	0
H(S) + CO ₂ (S) => HCOO(S) + s	2,80 10 ²¹	90100
<i>Autres réactions</i>		
C ₂ H ₆ (S) => s + C ₂ H ₆	1,00 10 ¹³	4991
CH ₂ CH ₃ (S) + H(S) => C ₂ H ₆ (S) + s	1,00 10 ¹³	9983
C ₄ H ₈ + O(S) => C ₄ H ₇ · + OH(S)	3,09 10 ⁶	450

3. Ajustement du mécanisme hétéro-homogène

Disposant des mécanismes détaillés homogènes et hétérogènes incluant les paramètres cinétiques, il est alors possible de réaliser des simulations pour différentes conditions opératoires de la réaction à l'aide du logiciel Chemkin-Surface (Coltrin et al. 1991). On obtient alors les fractions molaires calculées en sortie du réacteur de toutes les espèces présentes dans le mécanisme (homogène + hétérogène) soit 62 espèces moléculaires, 61 radicaux et 9 espèces de surface.

Nous avons d'abord réalisé des simulations en fonction de la température avec 4 pastilles de catalyseur et examiné d'une part l'allure des courbes de conversion des réactifs et d'autre part, les valeurs obtenues. Ces premiers résultats ont montré que des ajustements des paramètres étaient nécessaires pour le mécanisme hétérogène comme attendu.

Certaines valeurs des facteurs pré-exponentiels du mécanisme hétérogène ont été modifiées par un coefficient multiplicateur qui reste dans l'ordre de grandeur de la précision des estimations.

Tableau 28 : Réactions hétérogènes dont le facteur préexponentiel a été ajusté

	A estimé	A ajusté	A estimé/A ajusté
$C_3H_8 + O(s) \rightarrow i-C_3H_7\cdot + OH(s)$	$9,83 \cdot 10^5$	$5,28 \cdot 10^4$	18,62
$C_3H_8 + O(s) \rightarrow n-C_3H_7\cdot + OH(s)$	$1,43 \cdot 10^9$	$1,43 \cdot 10^8$	10
$C_3H_8 + (s) \rightarrow i-C_3H_7\cdot + H(s)$	$5,09 \cdot 10^4$	$2,92 \cdot 10^3$	17,43
$C_3H_8 + (s) \rightarrow n-C_3H_7\cdot + H(s)$	$2,66 \cdot 10^7$	$3,00 \cdot 10^5$	88,67
$n-C_3H_7\cdot + (s) \rightarrow C_3H_6 + H(s)$	$8,41 \cdot 10^6$	$8,41 \cdot 10^7$	0,1
$C_3H_6 + O(s) \rightarrow C_3H_5\cdot + OH(s)$	$1,42 \cdot 10^8$	$2,90 \cdot 10^6$	48,97
$C_3H_6 + (s) \rightarrow C_3H_5\cdot + H(s)$	$5,13 \cdot 10^5$	$1,50 \cdot 10^4$	34,20
$C_2H_6 + O(s) \rightarrow C_2H_5\cdot + OH(s)$	$4,09 \cdot 10^8$	$1,21 \cdot 10^7$	33,80
$C_2H_6 + (s) \rightarrow C_2H_5\cdot + H(s)$	$1,39 \cdot 10^7$	$9,02 \cdot 10^5$	15,41
$C_2H_4 + (s) \rightarrow C_2H_3\cdot + H(s)$	$1,76 \cdot 10^7$	$1,20 \cdot 10^5$	146,67
$C_2H_4 + O(s) \rightarrow C_2H_3\cdot + OH(s)$	$1,76 \cdot 10^7$	$2,71 \cdot 10^6$	6,49
$C_2H_2 + O(s) \rightarrow C_2H\cdot + OH(s)$	$5,94 \cdot 10^{10}$	$5,94 \cdot 10^8$	100
$C_2H_2 + (s) \rightarrow C_2H\cdot + H(s)$	$2,06 \cdot 10^9$	$1,18 \cdot 10^8$	17,46
$CH_4 + (s) \rightarrow CH_3\cdot + H(s)$	$7,35 \cdot 10^8$	$5,59 \cdot 10^5$	1314,85
$CH_4 + O(s) \rightarrow CH_3\cdot + OH(s)$	$3,04 \cdot 10^9$	$4,20 \cdot 10^7$	72,38
$HCHO + (s) \rightarrow \cdot CHO + H(s)$	$1,17 \cdot 10^{10}$	$1,17 \cdot 10^9$	10
$O_2 + (s) \rightarrow O_2(s)$	$1,80 \cdot 10^7$	$7,45 \cdot 10^6$	2,42
$2O(s) \rightarrow O_2(s) + (s)$	$4,04 \cdot 10^{23}$	$5,00 \cdot 10^{24}$	0,08
$O_2(s) \rightarrow O_2 + (s)$	$2,29 \cdot 10^{13}$	$1,49 \cdot 10^{11}$	153,69
$HO_2\cdot + O(s) \rightarrow O_2 + OH(s)$	$2,28 \cdot 10^8$	$1,55 \cdot 10^9$	0,15

$\text{HO}_2\cdot + (\text{s}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}(\text{s})$	$2,28 \cdot 10^8$	$2,28 \cdot 10^6$	100,00
$\text{HO}\cdot + (\text{s}) \rightarrow \text{OH}(\text{s})$	$8,61 \cdot 10^9$	$4,31 \cdot 10^9$	2,00
$\text{H}_2 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{OH}(\text{s}) + \text{H}\cdot$	$1,00 \cdot 10^9$	$1,12 \cdot 10^7$	89,29
$\text{H}_2 + 2(\text{s}) \rightarrow 2\text{H}(\text{s})$	$4,04 \cdot 10^{13}$	$8,08 \cdot 10^{13}$	0,50
$\text{H}\cdot + (\text{s}) \rightarrow \text{H}(\text{s})$	$1,82 \cdot 10^{13}$	$2,21 \cdot 10^{15}$	0,008
$\text{H}(\text{s}) + \text{H}(\text{s}) \rightarrow \text{H}_2 + 2(\text{s})$	$5,08 \cdot 10^{23}$	$1,66 \cdot 10^{24}$	0,31
$\text{CO} + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2 + (\text{s})$	$8,45 \cdot 10^7$	$9,60 \cdot 10^6$	8,80
$\text{CO}(\text{s}) + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{s}) + (\text{s})$	$4,04 \cdot 10^{23}$	$4,04 \cdot 10^{21}$	100,00
$\text{CO}_2 + (\text{s}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{s})$	$2,46 \cdot 10^8$	$2,46 \cdot 10^7$	10,00

Afin de valider le mécanisme proposé, des simulations en utilisant le mécanisme homogène et le mécanisme hétérogène sont réalisées en faisant varier la température, le débit total et la quantité de catalyseur.

4. Validation du mécanisme

a. Influence de la température

La comparaison entre les valeurs expérimentales et celles simulées ont été faites pour un débit total de $818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, un ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ de 3/2, en présence de 4 pastilles de catalyseur et pour un très large domaine de température compris entre 200 et 800°C.

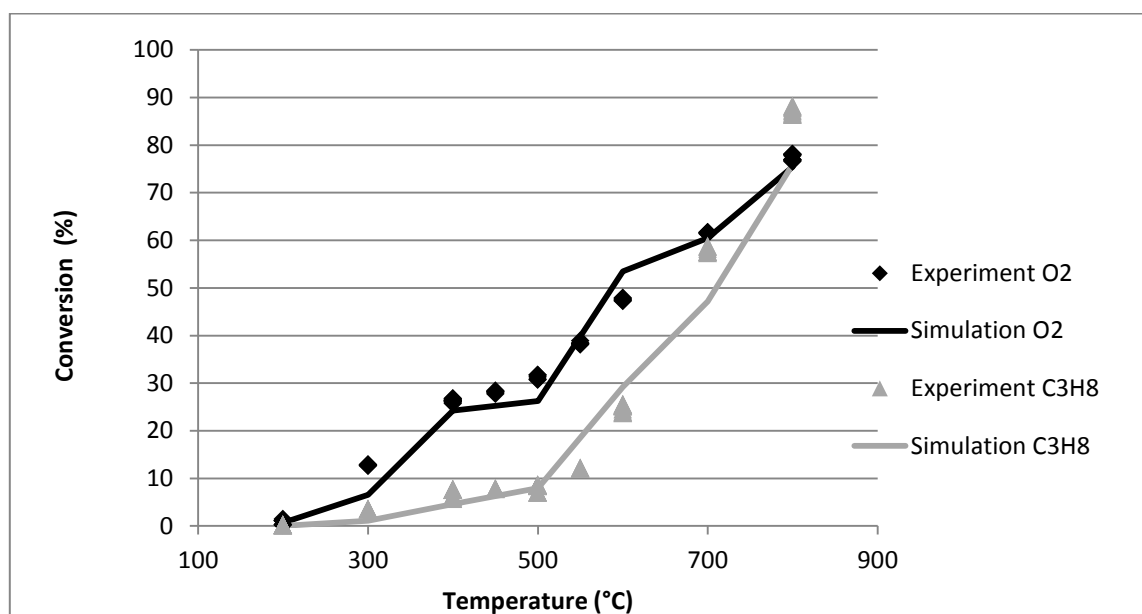


Figure 65 : Conversion des réactifs en fonction de la température pour un débit fixe de $818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 3/2$ avec 4 pastilles de CeO₂. Comparaison entre expériences (symbole) et simulation (trait)

On constate que les conversions des réactifs sont bien reproduites sur l'ensemble du domaine de température, et en particulier l'allure des courbes de conversion est très bien reproduite par la simulation.

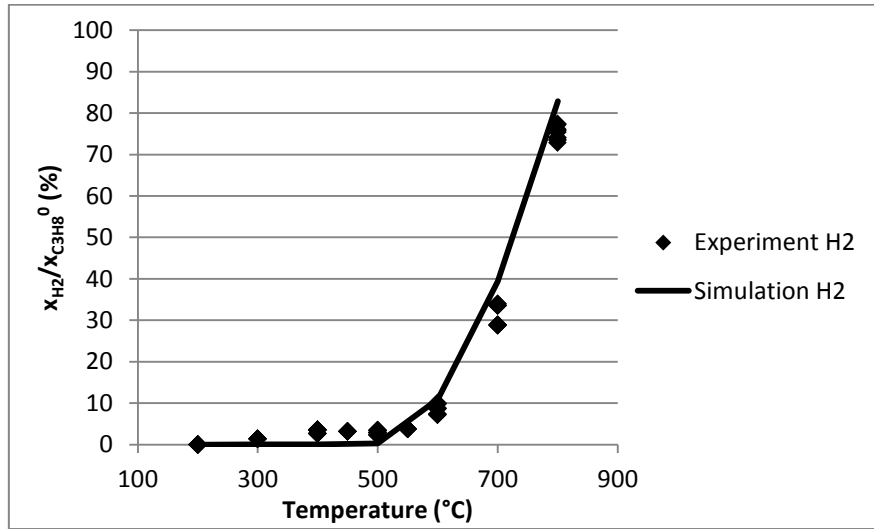


Figure 66 : Fraction molaire de l'hydrogène normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température pour un débit fixe de $818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 3/2$ avec 4 pastilles de CeO₂. Comparaison entre expériences (symbole) et simulation (trait)

On observe que l'allure de la courbe de fraction molaire en hydrogène est bien reproduite sur l'ensemble de la gamme de température par la simulation.

Les voies de consommation et production du monoxyde de carbone et du dioxyde de carbone sont très liées, nous avons donc décidé de ne représenter que les oxydes de carbone (CO_x)

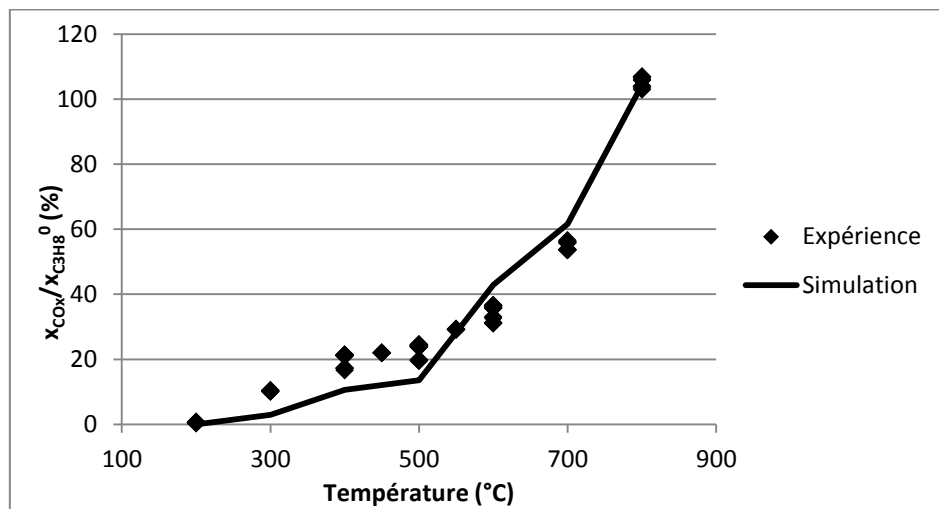


Figure 67 : Fraction molaire des CO_x normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température pour un débit fixe de $818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 3/2$ avec 4 pastilles de CeO₂. Comparaison entre expériences (symbole) et simulation (trait)

Les fractions molaires en éthane et acétylène étant faibles et pour ne pas surcharger le mémoire, nous avons décidé de ne représenter que la somme des C₂.

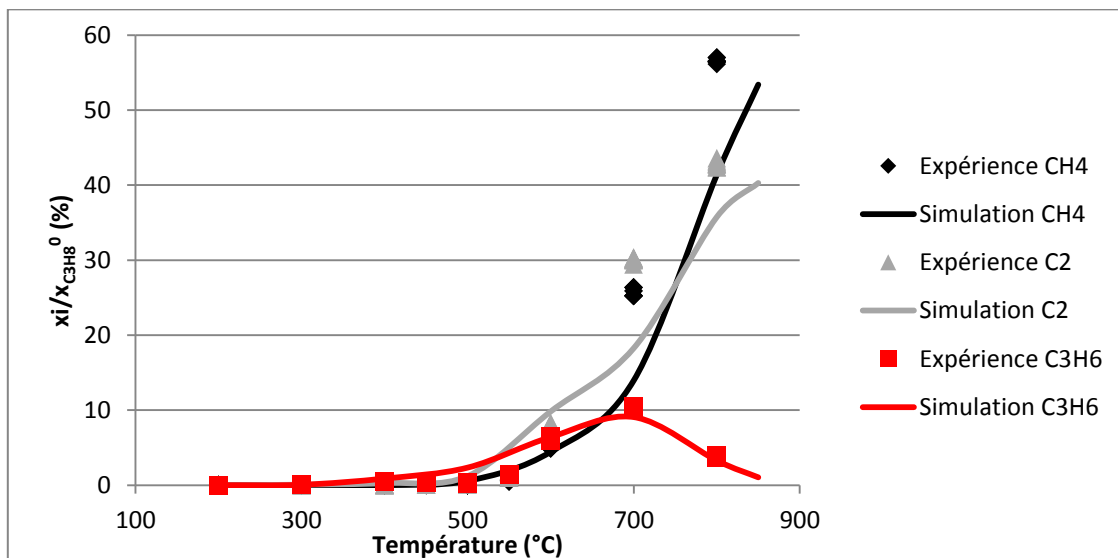


Figure 68 : Fraction molaire des principaux produits normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température pour un débit fixe de 818 cm³.min⁻¹, O₂/C₃H₈ = 3/2 avec 4 pastilles de CeO₂. Comparaison entre expériences (symbole) et simulation (trait)

La comparaison entre valeurs simulées et valeurs expérimentales est satisfaisante. Il y a un très bon accord quantitatif sur toute la gamme de température pour les conversions en réactifs et les fractions molaires en hydrogène et propène (Figure 65 et Figure 66). En ce qui concerne les autres produits, il y a un très bon accord qualitatif. Le mécanisme sous-estime cependant la quantité de CO_x à basse température et celle de CH₄ et des composés C₂ à haute température (Figure 67 et Figure 68)

b. Influence du débit total

Nous avons étudié l'oxydation partielle catalytique en propane en faisant varier le débit total entre 409 et 1127 cm³.min⁻¹. Toutes les expériences ont été réalisées à 600°C. Pour rappel, l'augmentation du débit fait diminuer de manière équivalente le temps de passage des gaz et le temps de contact.

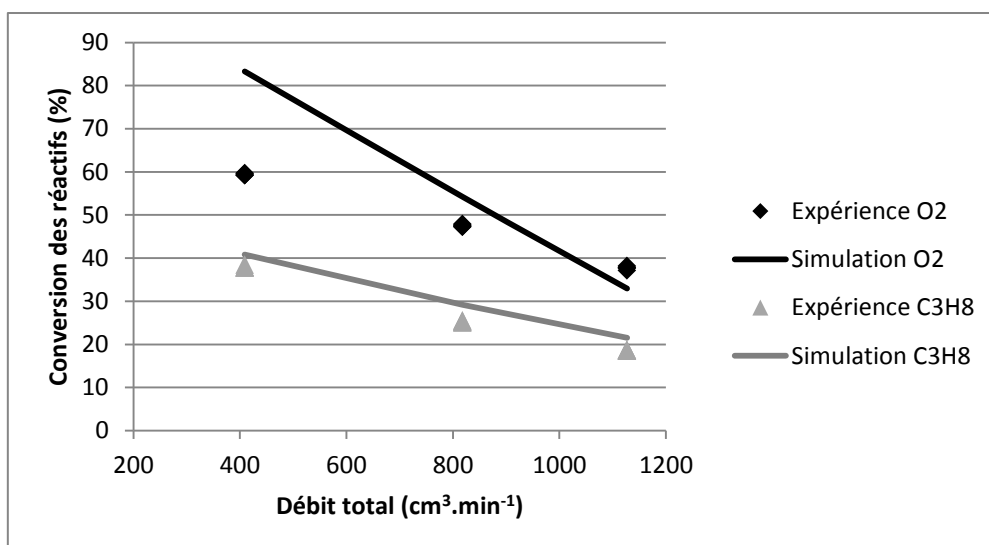


Figure 69 : Conversion des réactifs en fonction du débit total pour une température fixe de 600°C , $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 3/2$ avec 4 pastilles de CeO_2 . Comparaison entre expériences (symbole) et simulation (trait)

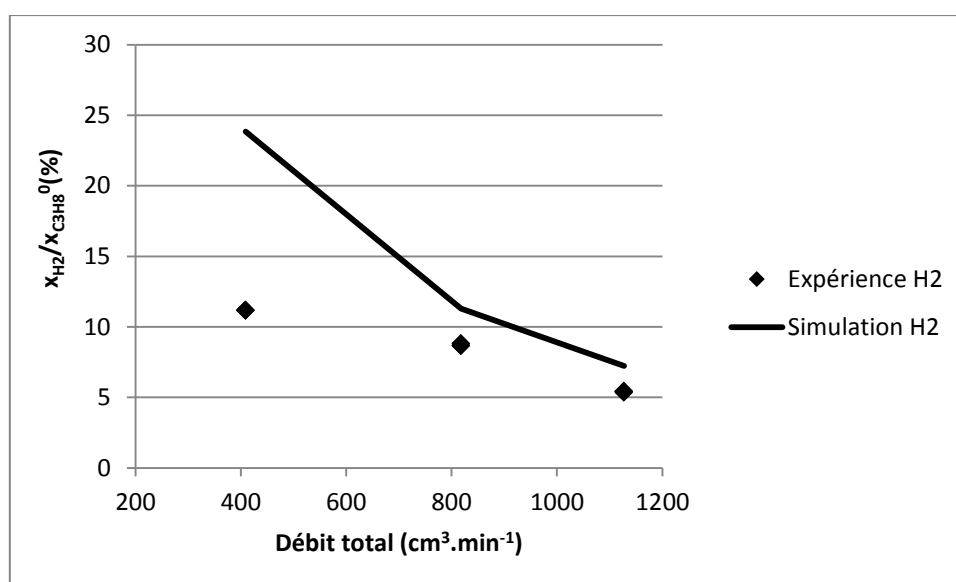


Figure 70 : Fraction molaire de l'hydrogène normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction du débit fixe pour une température de 600°C , $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 3/2$ avec 4 pastilles de CeO_2 . Comparaison entre expériences (symbole) et simulation (trait)

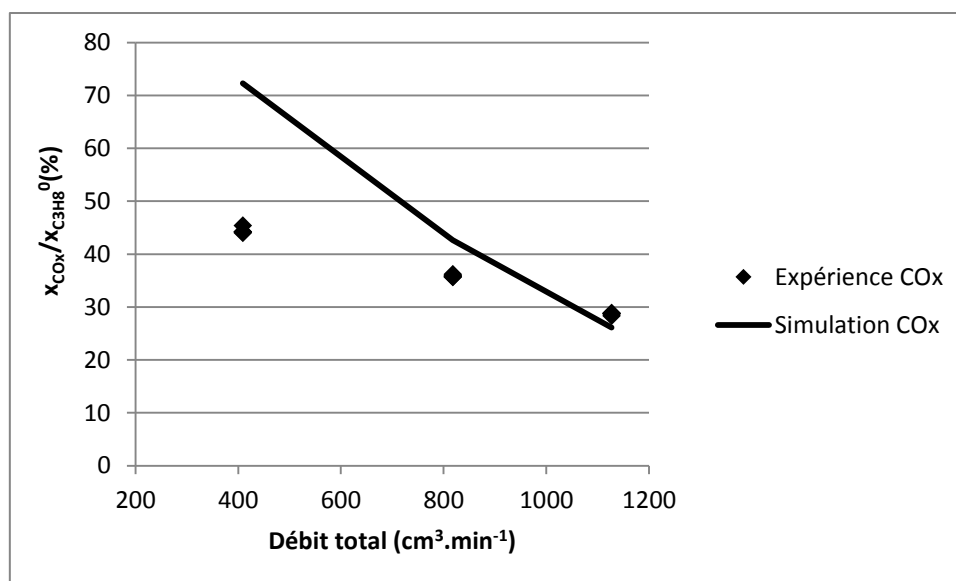


Figure 71 : Fraction molaire des COx normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction du débit total pour une température de 600°C, $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 3/2$ avec 4 pastilles de CeO_2 . Comparaison entre expériences (symbole) et simulation (trait)

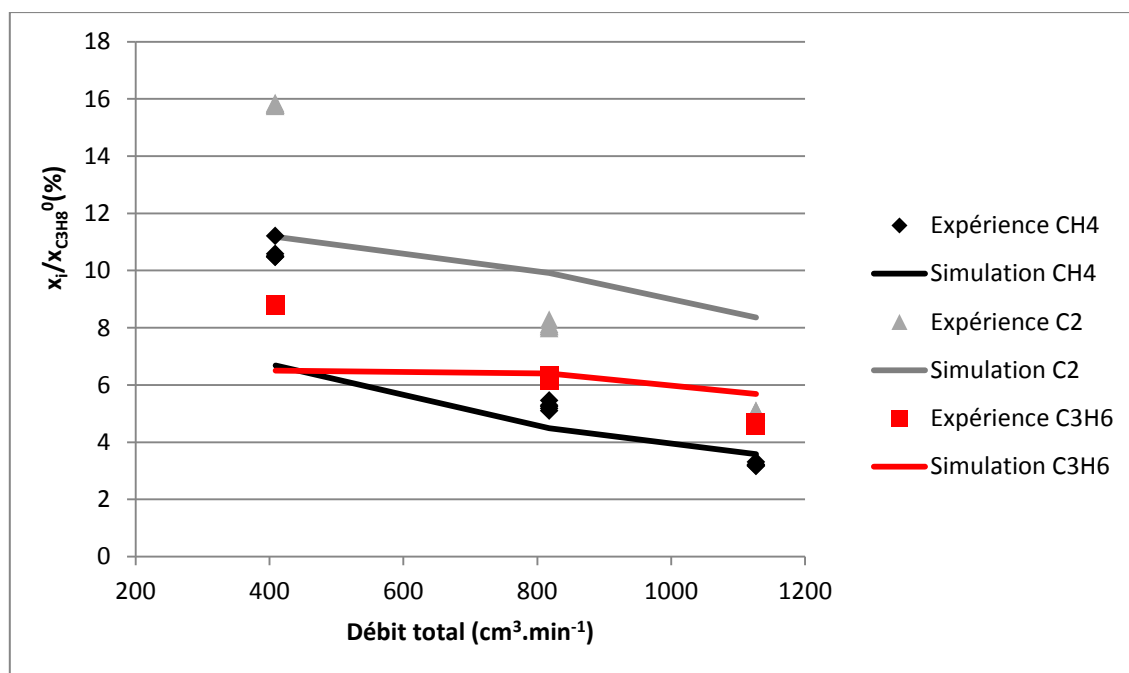


Figure 72 : Fraction molaire des principaux produits normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction du débit pour une température de 600°C, $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8 = 3/2$ avec 4 pastilles de CeO_2 . Comparaison entre expériences (symbole) et simulation (trait)

Il y a un bon accord entre les valeurs expérimentales et celle issues de la modélisation pour des débits élevés (temps de passage faible). On observe cependant, des différences assez importantes à des faibles débits (temps de passage élevé) surtout pour la conversion en oxygène et les fractions molaires en H₂ et CO_x. Le modèle cinétique doit surestimer l'importance de certaines réactions secondaires, peut-être dû au mécanisme de surface ou au mécanisme homogène basse température qui n'a pas pu être vérifié expérimentalement. De plus, le mécanisme purement homogène surestime également la quantité de H₂ et CO pour des temps de passage élevés (cf Figure 23).

c. Influence de la quantité de catalyseur

La comparaison entre les valeurs expérimentales et celles simulées ont été faites pour un débit total de 818 cm³.min⁻¹, un ratio O₂/C₃H₈ de 3/2, une température de 600°C et pour un nombre de pastilles de CeO₂ compris entre 1 et 8.

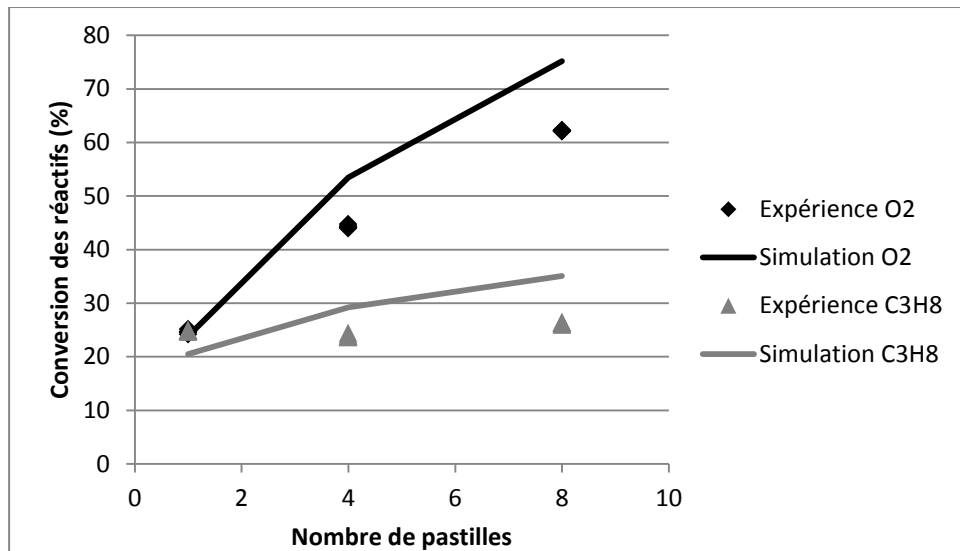


Figure 73 : Conversion des réactifs en fonction du nombre de pastilles pour une température fixe de 600°C, O₂/C₃H₈ = 3/2 et Q₀ = 818 cm³.min⁻¹. Comparaison entre expériences (symbole) et simulation (trait)

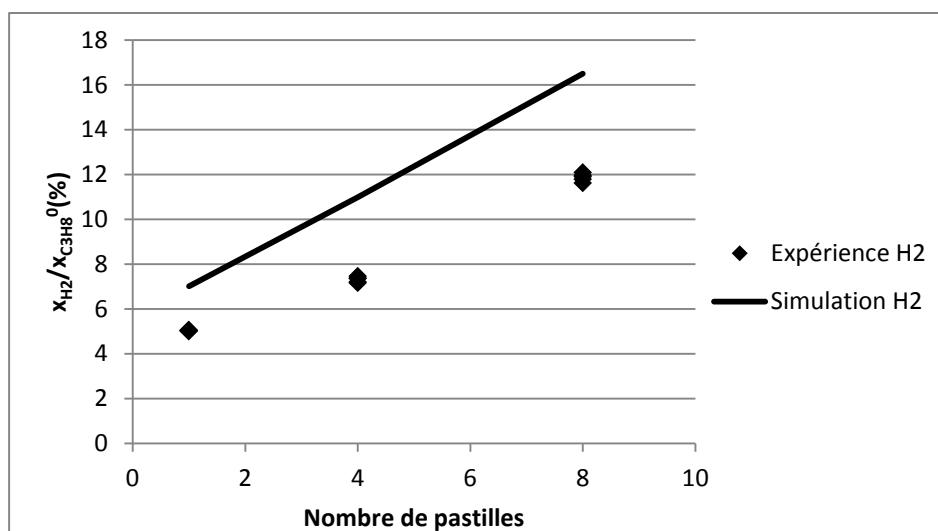


Figure 74 : Fraction molaire de l'hydrogène normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction du nombre de pastilles de catalyseur pour une température de 600°C, $O_2/C_3H_8 = 3/2$, $Q_0 = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Comparaison entre expériences (symbole) et simulation (trait)

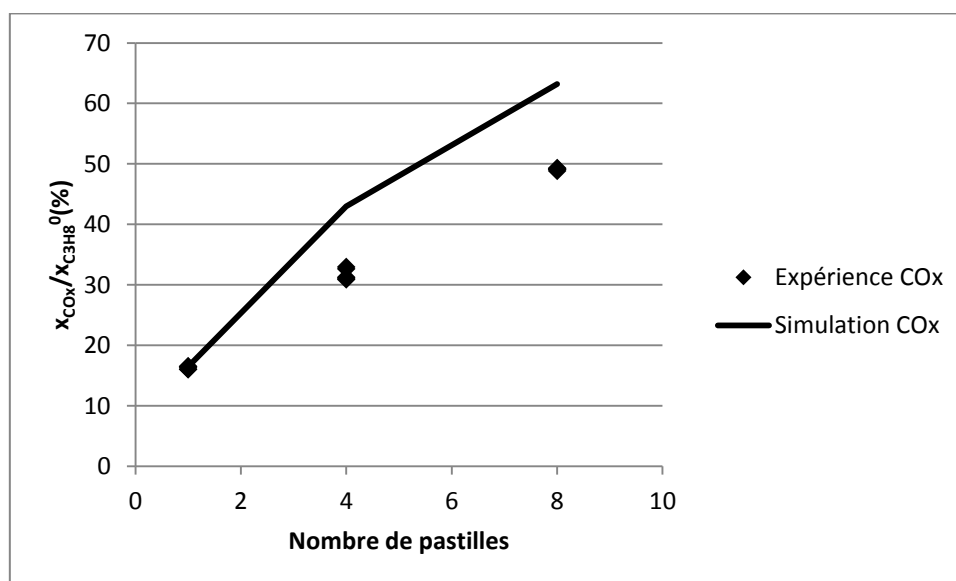


Figure 75 : Fraction molaire des COx normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction du nombre de pastilles de catalyseur pour une température de 600°C, $O_2/C_3H_8 = 3/2$ et $Q_0 = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Comparaison entre expériences (symbole) et simulation (trait)

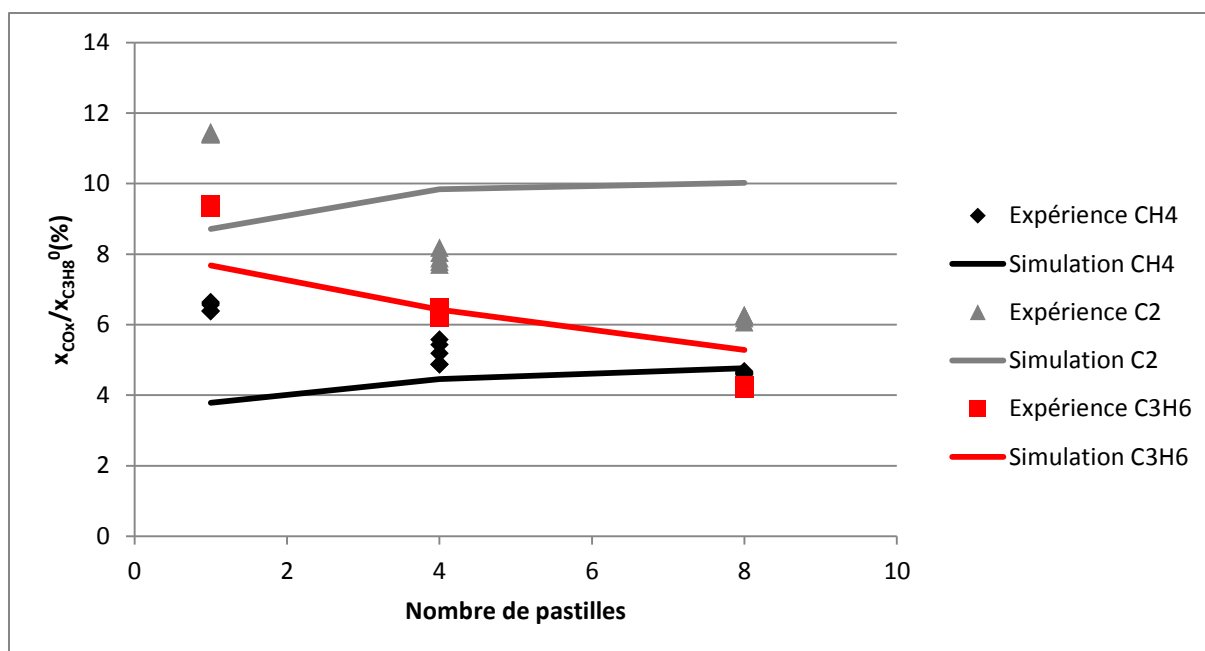


Figure 76 : Fraction molaire des principaux produits normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction du nombre de pastilles de catalyseur pour une température de 600°C, $O_2/C_3H_8 = 3/2$ et $Q_0 = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$. Comparaison entre expériences (symbole) et simulation (trait)

La comparaison entre valeurs expérimentales et valeurs simulées est satisfaisante en fonction du nombre de pastilles de catalyseur.

En conclusion, le mécanisme est donc validé sur un large domaine de température de 200 à 800°C. Il prend également bien en compte l'influence du nombre de pastilles (0 à 8) de catalyseur et du débit total.

5. Analyse du mécanisme

a. Schéma mécanistique général

Un schéma mécanistique général est proposé pour représenter la chimie de la réaction d'oxydation partielle catalytique du propane. Les flèches grises sont associées aux réactions surfaciques tandis que les flèches noires sont associées aux réactions en phase gazeuse. Les réactions (ou groupes de réactions) élémentaires les plus importantes sont numérotées sur ce schéma. Les espèces en bleues sont celles qui ont été observées et dosées.

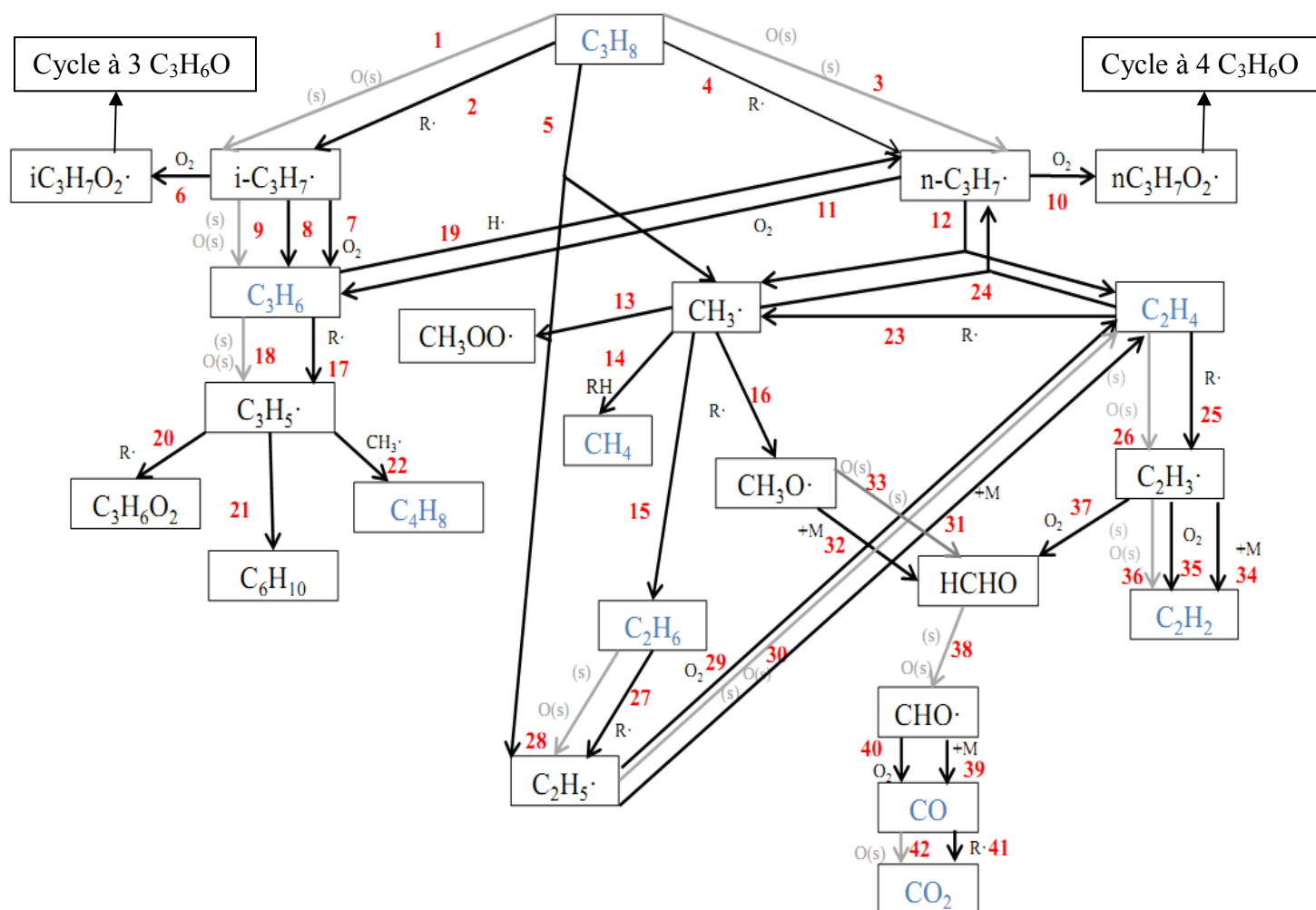


Figure 77 : Schéma mécanistique général de l'oxydation partielle catalytique du propane en présence de CeO_2 sur toute la gamme de température

Le propane est principalement activé soit par des réactions surfaciques (étapes 1 et 3), soit par métathèses en phase gazeuse (étapes 2 et 4) pour produire les radicaux $i\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$ et $n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$. Dans ces dernières réactions, $\text{R}\cdot$ correspond à $\text{HO}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{CH}_3\cdot$. Les 2 radicaux propyles n'ont pas les mêmes voies réactionnelles. Le radical $i\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$ peut se décomposer :

- soit par addition avec O_2 pour produire $iC_3H_7O_2\cdot$ (étape 6)
- soit par bêta-scission C-H (étape 8) ou par oxydation (étape 7) ou par réaction surfacique (étape 9) pour former du propène.

Tandis que le radical $n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$ peut réagir :

- soit par bétascission C-C pour former de l'éthylène (étape 12)
- soit par oxydation pour donner du propène (étape 11)
- soit par addition avec O_2 pour produire $nC_3H_7O_2$: (étape 10).

Les oléfines ainsi produites réagissent soit à la surface du catalyseur (étapes 18 et 26), soit par réaction avec des radicaux pour produire le radical associé ($C_2H_3\cdot$ et $C_3H_5\cdot$) (étapes 25 et 17).

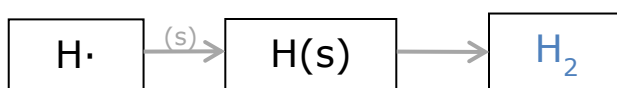
Le radical allyle réagit par terminaison pour produire C₃H₆O₂ (étape 20), C₆H₁₀ (étape 21) et C₄H₈ (étape 22). Le radical C₂H₃· réagit par terminaison (étapes 34, 35 et 36), ou avec O₂ pour produire du formaldéhyde (étape 37).

Le radical méthyle peut intervenir dans deux voies distinctes :

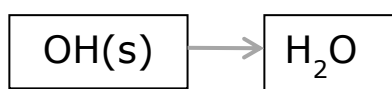
- Une voie pyrolytique qui conduit à la formation du méthane (étape 14) et des C₂ (étape 15).
- Une voie oxydante qui conduit à la formation du formaldéhyde (étapes 16 et 13).

Le formaldéhyde se décomposerait à la surface du catalyseur (étape 38) pour produire le radical formyle qui va réagir avec O₂ pour former du monoxyde de carbone (étape 40). En accord avec les expériences, CO s'oxyde à la surface du catalyseur pour donner CO₂ (étape 42).

Nous avons mis en évidence que le catalyseur a un effet positif sur la quantité d'hydrogène produite. L'hydrogène est produit par recombinaison de H adsorbés qui eux-mêmes proviennent de l'adsorption des radicaux H· et des réactions entre les espèces gazeuses et le site (s).



Durant l'oxydation partielle catalytique du propane, il y a également principalement formation d'eau par réaction entre des sites hydroxyles. Ces derniers sont produits par des réactions entre un site oxygéné et des hydrocarbures.



L'importance de ces étapes dépend des conditions opératoires et principalement de la température.

b. Analyse des flux de consommation

Des analyses des flux de consommation ont été réalisées à différentes températures ($T = 400, 600$ et 800°C) pour mettre en évidence l'influence de la température sur le mécanisme hétéro-homogène. Ces analyses de flux ont été réalisées à un débit fixe de $818\text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ et avec 4 pastilles de CeO₂. Dans les tableaux suivants, les numéros des réactions sont les mêmes que ceux de la Figure 77. Les pourcentages correspondent à la quantité de l'espèce réactive consommée par la réaction. Les conversions sont données au début du tableau.

Tableau 29 : Analyse de flux des principales réactions hétéro-homogènes à 400°C, 600°C et 800°C avec 4 pastilles et un débit fixe de 818 cm³.min⁻¹

	X _{C₃H₈}	X _{O₂}	1	2	3	4	5	6	7
T = 400°C τ = 3,44s	4,6%	24,3%	13,6%	25,8%	36,1%	21%	0%	40,5%	55,8%
T = 600°C τ = 2,65s	29,2%	53,5%	0%	32,2%	25,2%	40,2%	0%	14,5%	59,4%
T = 800°C τ = 2,15s	76%	75,5%	0%	25%	4,2%	50,6%	17,7%	0%	3,6%

	8	9	10	11	12	13	14	15	16
T = 400°C τ = 3,44s	0%	3,5%	63,4%	35,1%	1,1%	85,5%	2,6%	0%	3,4%
T = 600°C τ = 2,65s	14,7%	10,1%	6%	10,7%	81%	1,3%	23,2%	15,3%	47,1%
T = 800°C τ = 2,15s	94,7%	0%	0%	5%	94,6%	0%	53,7%	11,7%	18,9%

	17	18	19	20	21	22	23	24	25
T = 400°C τ = 3,44s	0%	99,1%	0%	1,4%	86,4%	0%	0%	0%	0%
T = 600°C τ = 2,65s	17,7%	76,2%	0%	14,5%	61,8%	18,8%	4,6%	4,9%	2,4%
T = 800°C τ = 2,15s	28,5%	1,4%	65%	10%	44%	40,6%	9,5%	20,4%	8,7%

	26	27	28	29	30	31	32	33	34
T = 400°C τ = 3,44s	98,9%	2,3%	97,7%	86,5%	7,6%	0%	76,6%	14,3%	0%
T = 600°C τ = 2,65s	84,3%	3,6%	95,1%	64,2%	20,5%	4%	96,4%	0%	0%
T = 800°C τ = 2,15s	48,8%	18,8%	78,9%	28,3%	17,2%	46,2%	90,4%	0%	12,9%

	35	36	37	38	39	40	41	42	
T = 400°C τ = 3,44s	2,3%	0%	95,4%	99,5%	0%	98,5%	0%	100%	
T = 600°C τ = 2,65s	3,9%	1,1%	92,1%	100%	11 %	88,6%	0%	99,8%	
T = 800°C τ = 2,15s	5,1%	2,7%	76,4%	99,9%	55,1%	44,5%	5,3%	94%	

i. Amorçage du propane

Le propane peut être soit activé par des réactions homogènes (réactions 2, 4 et 5 du Tableau 29) soit par des réactions surfaciques (réactions 1 et 3 du Tableau 29) pour former les radicaux n-C₃H₇·, i-C₃H₇·, CH₃· et C₂H₅·. Les radicaux méthyles et éthyles sont produits directement par rupture homolytique C-C seulement à haute température (étape 5). Dans le Tableau 29, on peut constater que l'importance des réactions hétérogènes diminue avec la température.

La consommation du propane en phase gazeuse se fait par métathèse entre le propane et des radicaux R· (étapes 2 et 4). En fonction de la température, les radicaux ne sont pas les mêmes. A 400°C, le radical qui réagit est HO·, à 600°C ce sont les radicaux HO·, HO₂· et CH₃· et à 800°C, ce sont les radicaux H·, CH₃· et HO·.

La consommation du propane par les réactions surfaciques se fait par une réaction de type Eley-Rideal (étapes 1 et 3). Le propane se fait arracher un H· par une espèce adsorbée. A basse température, l'espèce réactive est principalement le site oxygéné O(s). A température intermédiaire (T= 600°C), 50% de la consommation du propane à la surface du catalyseur se fait grâce à un site oxygéné et 50% avec un site (s). A haute température, le site réactif principal est le site libre (s).

Le Tableau 30 donne les vitesses des principaux processus d'amorçage du propane à différentes températures. Cependant, il est important de rappeler qu'à 800°C, la conversion en propane est de 76%.

Tableau 30 : Vitesse de consommation du propane ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 4 pastilles)

	Vitesse de consommation (mol,cm ⁻³ ,s ⁻¹)		
	$T = 400^\circ\text{C}$	$T = 600^\circ\text{C}$	$T = 800^\circ\text{C}$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{i-C}_3\text{H}_7\cdot$	$6,26 \cdot 10^{-9}$	$1,16 \cdot 10^{-8}$	$9,49 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{n-C}_3\text{H}_7\cdot$	$5,1 \cdot 10^{-9}$	$1,18 \cdot 10^{-8}$	$1,10 \cdot 10^{-8}$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{i-C}_3\text{H}_7\cdot$		$5,78 \cdot 10^{-10}$	
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{n-C}_3\text{H}_7\cdot$		$7,16 \cdot 10^{-10}$	
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_4 + \text{i-C}_3\text{H}_7\cdot$		$1,34 \cdot 10^{-9}$	$2,27 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_4 + \text{n-C}_3\text{H}_7\cdot$		$4,42 \cdot 10^{-9}$	$1,49 \cdot 10^{-8}$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{i-C}_3\text{H}_7\cdot$			$9,87 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{H}_2 + \text{n-C}_3\text{H}_7\cdot$			$1,72 \cdot 10^{-8}$
$\text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{C}_2\text{H}_5\cdot$			$1,54 \cdot 10^{-8}$
Somme des vitesses des principaux processus homogènes	$1,14 \cdot 10^{-8}$	$3,05 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-8}$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O(s)} \rightarrow \text{OH(s)} + \text{i-C}_3\text{H}_7\cdot$	$3,29 \cdot 10^{-9}$		
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O(s)} \rightarrow \text{OH(s)} + \text{n-C}_3\text{H}_7\cdot$	$7,93 \cdot 10^{-9}$	$4,39 \cdot 10^{-9}$	
$\text{C}_3\text{H}_8 + (\text{s}) \rightarrow \text{H(s)} + \text{i-C}_3\text{H}_7\cdot$			
$\text{C}_3\text{H}_8 + (\text{s}) \rightarrow \text{H(s)} + \text{n-C}_3\text{H}_7\cdot$	$8,31 \cdot 10^{-10}$	$6,25 \cdot 10^{-9}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$
Somme des vitesses des principaux processus hétérogènes	$1,21 \cdot 10^{-8}$	$1,06 \cdot 10^{-8}$	$3,7 \cdot 10^{-9}$

Nous nous intéresserons principalement aux résultats à 600°C puisque le mécanisme est hétéro-homogène et que la conversion en propane est inférieure à 50%. Les radicaux propyles ne sont pas produits à la même vitesse :

Tableau 31 : Vitesse de formation des radicaux propyles ($Q_e = 818 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, $T = 600^\circ\text{C}$, 4 pastilles).

	Vitesse de production ($\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
i-C ₃ H ₇ ·	$1,35 \cdot 10^{-8}$
n-C ₃ H ₇ ·	$2,76 \cdot 10^{-8}$

Le radical n-propyle est produit deux fois plus vite que le i-propyle. Cette différence provient de l'amorçage du propane à la surface du catalyseur pour la production de n-C₃H₇· qui se fait à une vitesse plus grande que pour former i-C₃H₇·.

ii. Consommation des radicaux propyles

Les voies de consommation des radicaux propyles (iso et n) sont différentes et dépendent de la température.

Les radicaux i-C₃H₇· réagissent majoritairement avec l'oxygène à basse température soit par addition pour former i-C₃H₇O₂· (étape 6), soit par oxydation pour produire du propène (étape 7). A température intermédiaire ($T = 600^\circ\text{C}$), la réaction d'addition de l'oxygène a une faible vitesse. Les radicaux i-C₃H₇· réagissent majoritairement en phase gazeuse par oxydation ou par β -scission C-H pour former du propène (étape 8). Une faible part de i-C₃H₇· réagit avec un site oxygéné pour former du propène (étape 9). A haute température, les radicaux i-C₃H₇· réagissent majoritairement (> 95%) par β -scission C-H.

Les radicaux n-C₃H₇· réagissent principalement en phase gazeuse. Comme le radical iso-propyle·, n-C₃H₇· réagit avec l'oxygène à basse température (étapes 10 et 11). A 600°C, n-C₃H₇· se décompose principalement par β -scission C-C pour produire C₂H₄ et CH₃· (étape 12). La β -scission du radical n-C₃H₇· se fait à plus basse température que celle du radical i-C₃H₇· car la rupture de la liaison C-C en bêta du radical est plus facile que la rupture de la liaison C-H du radical i-C₃H₇·. A température intermédiaire, le radical n-propyle réagit également par oxydation et par addition d'O₂. A haute température, le radical n-propyle réagit principalement par β -scission.

A 600°C, les vitesses de consommation des radicaux propyles sont les suivantes :

Tableau 32 : Vitesse de consommation des radicaux propyles ($Q_e = 818 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, $T = 600^\circ\text{C}$, 4 pastilles).

	Vitesse de consommation ($\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$)	
	i-C ₃ H ₇ ·	n-C ₃ H ₇ ·
$\text{n-C}_3\text{H}_7\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{n-C}_3\text{H}_7\text{OO}\cdot$		$1,72 \cdot 10^{-9}$
$\text{n-C}_3\text{H}_7\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{C}_2\text{H}_4$		$2,32 \cdot 10^{-8}$
$\text{n-C}_3\text{H}_7\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{C}_3\text{H}_6$		$5,59 \cdot 10^{-10}$
$\text{n-C}_3\text{H}_7\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2\cdot$		$3,05 \cdot 10^{-9}$
$\text{i-C}_3\text{H}_7\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{i-C}_3\text{H}_7\text{OO}\cdot$	$2,09 \cdot 10^{-9}$	
$\text{i-C}_3\text{H}_7\cdot \rightarrow \text{H}\cdot + \text{C}_3\text{H}_6$	$2,12 \cdot 10^{-9}$	
$\text{i-C}_3\text{H}_7\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2\cdot$	$8,56 \cdot 10^{-9}$	
$\text{i-C}_3\text{H}_7\cdot + (\text{s}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}(\text{s})$	$1,45 \cdot 10^{-9}$	
Somme des vitesses de consommation	$1,42 \cdot 10^{-8}$	$2,85 \cdot 10^{-8}$

Les radicaux n-propyles sont consommés 2 fois plus vite. Ce qui est logique puisqu'à cette température, les radicaux C₃H₇· réagissent principalement par β-scission et que la rupture d'une liaison C-C est plus facile que celle d'une liaison C-H. On retrouve bien que la vitesse de production des radicaux propyles est égale à la vitesse de consommation (A.E.Q.S).

Le tableau suivant donne la fraction molaire des radicaux propyles à 600°C où la conversion en propane est de 29,3% :

Tableau 33 : Fractions molaires des radicaux propyles prédits par le mécanisme à $T = 600^\circ\text{C}$

	Fractions molaires $\times 10^6$
i-C ₃ H ₇ ·	$2,43 \cdot 10^{-2}$
n-C ₃ H ₇ ·	$7,11 \cdot 10^{-3}$

La fraction molaire en iso-propyle est plus élevée que celle en n-propyle comme observé en phase gazeuse (cf Tableau 13).

iii. Consommation des oléfines

Les oléfines (C₃H₆ et C₂H₄) sont donc produites à partir des radicaux propyles. Leurs voies de consommations diffèrent en fonction de la température.

Le propène réagit majoritairement (> 99%) à basse température par des réactions surfaciques (étape 18). Dans ces conditions, le site actif est le site oxygéné O(s). Au fur et à mesure que la température augmente, l'importance des réactions surfaciques diminue. A 600°C, 75,9% du propène réagit avec un site oxygéné et 16,6% réagit par métathèse avec un radical R· (R· = HO·, CH₃· et HO₂·) pour former le radical allyle. A 800°C, le propène ne

réagit presque plus à la surface du catalyseur. 64,6% du propène réagit par addition du radical $\text{H}\cdot$ pour former le radical $n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$. Le reste du propène réagit par métathèse pour produire $\text{C}_3\text{H}_5\cdot$. Le radical allyle ainsi produit réagit en phase gazeuse pour former $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, C_6H_{10} , C_4H_8 . A basse température, il y a majoritairement production de C_6H_{10} alors qu'à haute température, il y a formation dans les mêmes proportions de C_6H_{10} et C_4H_8 . La fraction molaire en butène augmente avec la température.

L'éthylène réagit principalement (> 98%) comme le propène à basse température par des réactions surfaciques sur un site oxygéné $\text{O}(\text{s})$ (étapes 26). La part des réactions hétérogènes dans la consommation de C_2H_4 diminue quand on augmente la température. A haute température, environ 50% de l'éthylène réagit à la surface du catalyseur et 50% en phase gazeuse. Il peut soit réagir par métathèse avec $\text{HO}\cdot$ pour former $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$ (étape 25), soit par réaction avec $\text{O}\cdot$ pour produire $\text{CH}_3\cdot$ et $\cdot\text{CHO}$ (étape 23). A 800°C , la principale réaction en phase gazeuse est l'addition de C_2H_4 avec $\text{CH}_3\cdot$ pour former le radical n -propyle (étape 24). Le radical vinyle se décompose soit en formaldéhyde, soit en acétylène. A basse température, $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$ réagit majoritairement (> 95%) avec O_2 pour produire du formaldéhyde ($\text{O}_2 + \text{C}_2\text{H}_3\cdot \rightarrow \text{HCHO} + \cdot\text{CHO}$) (étape 37). La production de HCHO par le radical vinyle diminue lorsqu'on augmente la température. En contrepartie, $\text{C}_2\text{H}_3\cdot$ se décompose plus facilement en acétylène à haute température (étapes 35 et 34). La fraction molaire en C_2H_2 augmente avec la température.

iv. Consommation des radicaux méthyles

Les radicaux méthyles interviennent dans une voie pyrolytique (production de CH_4 et des C_2) et dans une voie oxydante en phase gazeuse.

A basse température, la voie oxydante prédomine (>85%). La majorité de $\text{CH}_3\cdot$ s'additionne avec O_2 pour produire $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$ (étape 13) qui lui-même réagit avec $\text{C}_3\text{H}_5\cdot$ pour former du formaldéhyde. A 600°C , les 2 voies coexistent. 47,3% des radicaux méthyles réagissent par la voie oxydante pour produire $\text{CH}_3\text{O}\cdot$ (étape 16) et 38,3% réagissent par la voie pyrolytique pour former du méthane et de l'éthane (étapes 15 et 14). A haute température, la voie pyrolytique prédomine (> 65%). La moitié des $\text{CH}_3\cdot$ réagit avec RH ($\text{RH} = \text{H}_2$ et C_3H_8) pour former du méthane et 11,7% de $\text{CH}_3\cdot$ réagit par terminaison pour produire C_2H_6 .

Il y a donc formation de C_2H_6 qui va soit réagir à la surface du catalyseur (voie majoritaire) (étape 28) soit en phase gazeuse (étape 27) pour former $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$. Comme pour les autres hydrocarbures, l'importance des réactions surfaciques diminue avec la température. Les radicaux $\text{C}_2\text{H}_5\cdot$ ainsi produits vont réagir soit en phase gazeuse (voie majoritaire) (étapes 29 et 31) soit à la surface du catalyseur (étape 30) pour former de l'éthylène.

Les produits issus de la voie oxydante ($\text{CH}_3\text{O}\cdot$ et $\text{CH}_3\text{OO}\cdot$) réagissent principalement en phase gazeuse pour former du formaldéhyde (étapes 33 et 32).

A 600°C, les vitesses de consommation des radicaux méthyles sont :

Tableau 34 : Vitesse de consommation des radicaux méthyles ($Q_e = 818 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, $T = 600^\circ\text{C}$, 4 pastilles).

	Vitesse de consommation ($\text{mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$)
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_4 + \text{i-C}_3\text{H}_7\cdot$	$1,34 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_4 + \text{n-C}_3\text{H}_7\cdot$	$4,42 \cdot 10^{-9}$
$\text{C}_3\text{H}_5\cdot + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8$	$1,64 \cdot 10^{-9}$
$2\text{CH}_3\cdot (+\text{M}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$	$4,47 \cdot 10^{-9}$
$\text{CH}_4 + \text{H}\cdot \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{H}_2$	$1,02 \cdot 10^{-9}$
$\text{O}_2 + \text{CH}_3\cdot (+\text{M}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OO}\cdot (+\text{M})$	$3,74 \cdot 10^{-10}$
$\text{HO}_2\cdot + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_3\text{O}\cdot + \text{HO}\cdot$	$1,38 \cdot 10^{-8}$
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{n-C}_3\text{H}_7\cdot$	$7,42 \cdot 10^{-10}$

v. Formation des oxydes de carbone

Le formaldéhyde se décompose principalement à la surface du catalyseur pour former le radical formyle (étape 38). A basse température, le site actif est le site oxygéné O(s) et lorsqu'on augmente la température, le site (s) devient le site actif.

Le radical formyle réagit uniquement en phase gazeuse (étapes 39 et 40). A basse température, il réagit principalement avec O₂ pour former du monoxyde carbone. Lorsqu'on augmente la température, l'importance de cette réaction diminue. A 800°C, 57% de $\cdot\text{CHO}$ se décompose pour produire CO.

Le monoxyde de carbone s'oxyde principalement à la surface du catalyseur par réaction avec un oxygène de surface pour former du dioxyde de carbone (étape 42).

vi. Formation d'H₂

Expérimentalement, nous avons observé que le catalyseur a une influence sur la quantité en hydrogène.

Sur toute la gamme de température, H₂ est principalement produit par recombinaison de deux H adsorbés. A 600°C, la vitesse de cette réaction est de $1,45 \cdot 10^{-7} \text{ mol.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}$. Cependant à haute température ($T = 800^\circ\text{C}$), une faible quantité de l'hydrogène est également produite par métathèse entre le propane et les radicaux H $\cdot$.

Les atomes d'hydrogènes adsorbés proviennent principalement de l'adsorption directe du radical H $\cdot$ et des réactions entre les espèces de la phase gazeuse avec le site libre (s).

vii. Fractions molaires des radicaux en phase gazeuse et des espèces adsorbées

Le tableau suivant donne la fraction molaire des principaux radicaux à $T = 600^{\circ}\text{C}$, $Q_e = 818 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ et en présence de 4 pastilles de catalyseur, la conversion en propane est alors de 29,3%

Tableau 35 : Fractions molaires des principaux radicaux à $T = 600^{\circ}\text{C}$, $Q_e = 818 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, 4 pastilles de CeO₂

	Fractions molaires x10 ⁶		Fractions molaires x10 ⁶
$H\cdot$	$1,26 \cdot 10^{-5}$	$C_2H_5\cdot$	$6,49 \cdot 10^{-3}$
$HO\cdot$	$1,56 \cdot 10^{-3}$	$CH_3\cdot$	0,69
$HO_2\cdot$	5,38	$iC_3H_7O_2$	$2,17 \cdot 10^{-2}$
$i-C_3H_7\cdot$	$2,43 \cdot 10^{-2}$	$nC_3H_7O_2$	$1,58 \cdot 10^{-3}$
$n-C_3H_7\cdot$	$7,11 \cdot 10^{-3}$	$CH_3OO\cdot$	$4,00 \cdot 10^{-2}$
$C_3H_5\cdot$	1,15	$CH_3O\cdot$	$2,70 \cdot 10^{-3}$

A cette température, les principaux radicaux sont $HO_2\cdot$, $CH_3\cdot$ et $C_3H_5\cdot$. Sans catalyseur (cf Tableau 13), ces trois radicaux étaient également les plus importants. Le radical hydroxyle a une faible fraction molaire puisqu'il est très réactif.

Le tableau suivant donne la fraction molaire des espèces adsorbées à la surface du catalyseur à $T = 600^{\circ}\text{C}$, $Q_e = 818 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ et en présence de 4 pastilles de catalyseur.

Tableau 36 : Fractions molaires des espèces adsorbées à $T = 600^{\circ}\text{C}$, $Q_e = 818 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$, 4 pastilles de CeO₂

	Fractions molaires		Fractions molaires
$H(s)$	$2,48 \cdot 10^{-9}$	$O_2(s)$	$1,95 \cdot 10^{-4}$
$OH(s)$	$6,99 \cdot 10^{-8}$	$CO(s)$	$4,30 \cdot 10^{-20}$
(s)	0,9535	$CO_2(s)$	$3,17 \cdot 10^{-4}$
$O(s)$	$4,60 \cdot 10^{-2}$	$C(s)$	$6,06 \cdot 10^{-23}$

Dans ces conditions, le site le plus abondant est le site libre (s). A plus basse température, le site présent en plus grande quantité est l'espèce oxygénée O(s).

La fraction molaire de CO à la surface du catalyseur est très faible car il s'oxyde facilement en CO₂. De même pour la fraction molaire de H(s). Deux H(s) se recombinaient immédiatement pour former de l'hydrogène. La fraction molaire de carbone à la surface du catalyseur est très faible, ce qui laisse penser qu'il n'y a pas de dépôt de carbone à la surface des pastilles d'oxyde de cérium.

c. Analyse de sensibilité

Afin de déterminer les réactions les plus sensibles dans le mécanisme hétéro-homogène, une analyse de sensibilité a été réalisée à $T = 600^{\circ}\text{C}$ à un débit fixe de $818 \text{ cm}^3.\text{min}^{-1}$ et en présence de 4 pastilles de catalyseur.

Pour rappel, le coefficient de sensibilité au premier ordre par rapport à l'espèce n et à la réaction i est défini par :

$$S_{i,n} = \frac{k_i}{dk_i} \frac{dx_n}{x_n}$$

Où k_i est la constante de vitesse de la réaction i et x_n la fraction molaire de l'espèce n.

Plus le coefficient $S_{i,n}$ est élevé, plus la réaction i est sensible vis-à-vis de l'espèce n. De plus, un coefficient de sensibilité $S_{i,n}$ positif indique qu'une augmentation de la constante de vitesse k_i conduit à une augmentation de la fraction molaire de l'espèce n.

L'analyse de sensibilité a été réalisée uniquement pour les principaux produits (H₂, CO, CO₂, C₂H₄, CH₄ et C₃H₆). Les réactions qui ont des coefficients de sensibilité supérieures à |0,1| sont représentées sur les Figure 78 et Figure 79:

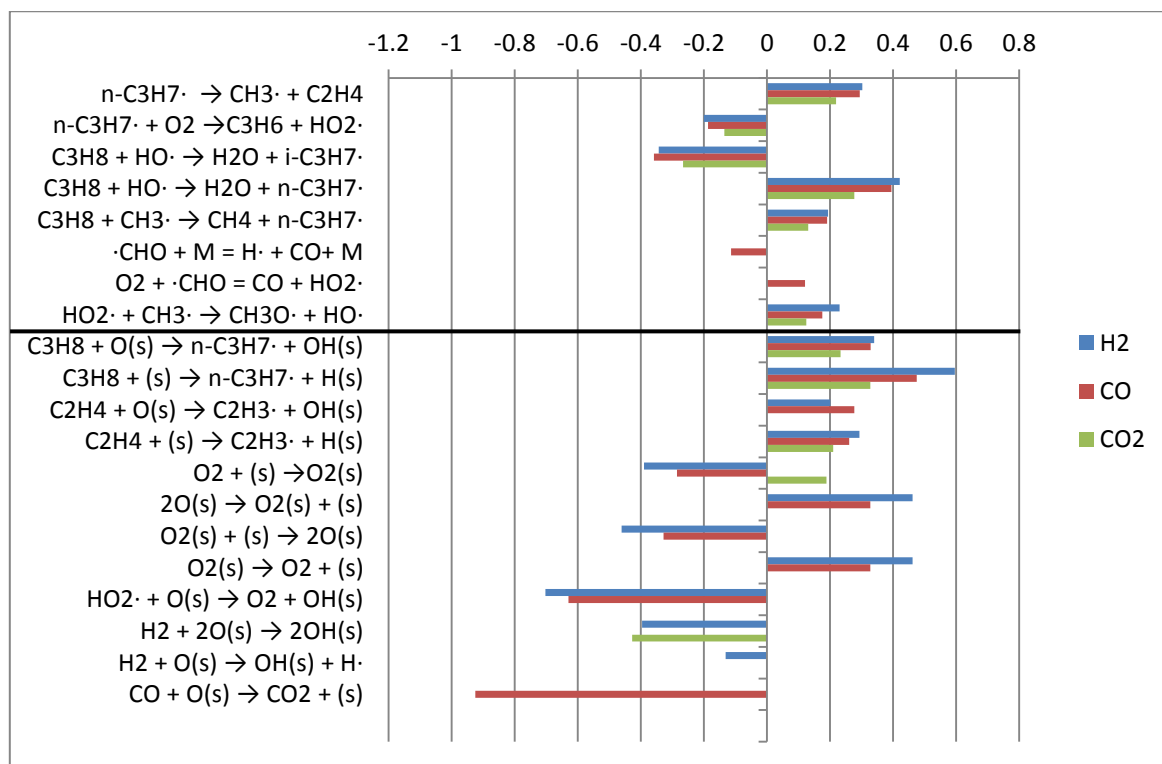


Figure 78 : Analyse de sensibilité pour H₂, CO et CO₂ à 600°C, $\tau=2,65s$ et 4 pastilles de catalyseur

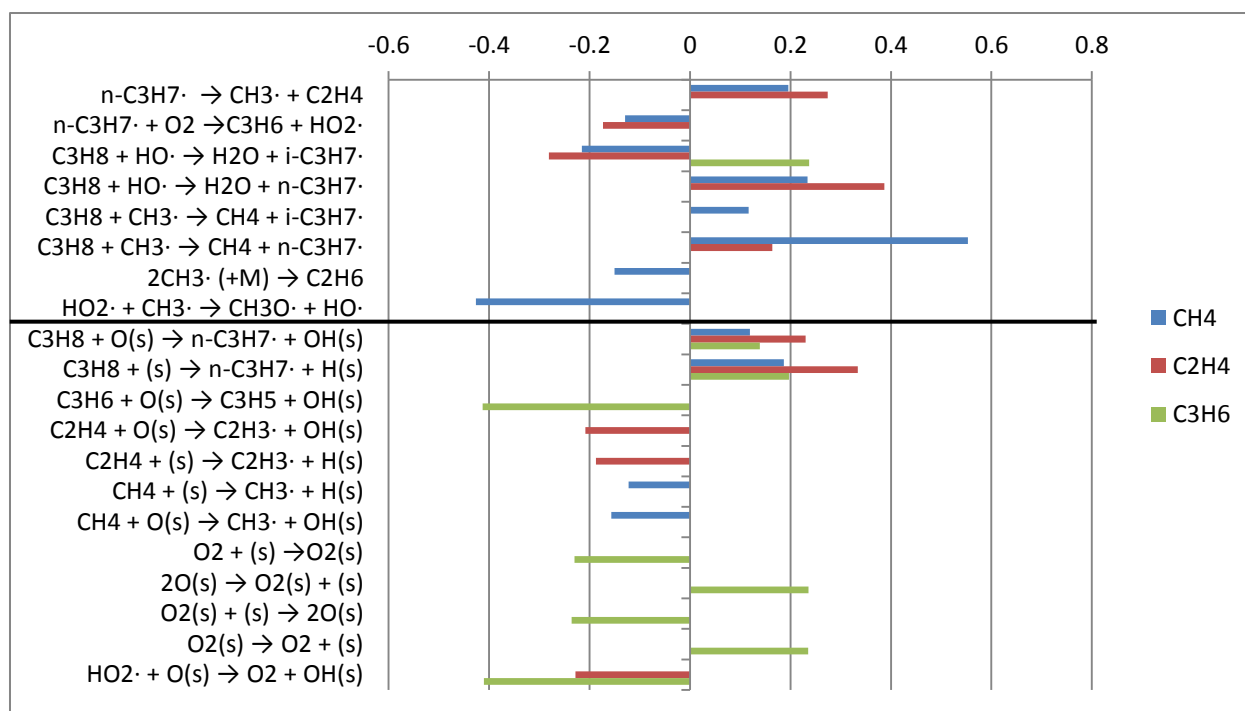


Figure 79 : Analyse de sensibilité pour CH₄, C₂H₄ et C₃H₆ à 600°C, $\tau=2,65s$ et 4 pastilles de catalyseur

Dans ces conditions opératoires, il y a 10 réactions homogènes et 15 réactions surfaciques qui sont sensibles vis-à-vis des principaux produits. A 600°C, les deux mécanismes sont couplés et importants.

En phase gazeuse, les réactions les plus sensibles vis-à-vis des principaux produits sont :

- L'activation du propane par métathèse entre C₃H₈ et HO· et CH₃·
- La consommation du radical n-C₃H₇· par oxydation et par β -scission
- La consommation du radical CH₃· par recombinaison de deux radicaux méthyles et par réaction avec HO₂·
- La consommation du radical ·CHO par décomposition et avec O₂.

Les réactions hétérogènes les plus sensibles vis-à-vis des principaux produits sont :

- L'amorçage du propane par réaction avec les sites (s) et O(s)
- La consommation du propène par réaction avec le site O(s)
- La consommation de l'éthylène par réaction avec les sites (s) et O(s)
- La consommation du méthane par réaction avec les sites (s) et O(s)
- L'adsorption/désorption de l'oxygène
- La réaction entre le radical hydroperoxyde et un oxygène de la surface
- La consommation d'hydrogène pour former OH(s)

- L'oxydation de CO en CO₂.

La recombinaison de deux hydrogènes de surface n'est pas une réaction sensible dans les conditions de l'étude. Par contre, une augmentation de la constante de vitesse des réactions entre un hydrocarbure et un site surfacique favorise la production d'hydrogène. La formation des hydrogènes de surface est donc l'étape limitante dans la formation de l'hydrogène. Une augmentation de la constante de vitesse de l'adsorption d'O₂ favorise la production de CO₂ mais inhibe la formation de H₂ et CO, l'oxydation de CO en CO₂ est favorisée. La production des sites hydroxylés par réaction entre l'hydrogène et les sites oxygènes sont des réactions très sensibles (Figure 78).

La formation du propène est très sensible aux réactions surfaciques tandis que la formation du méthane est sensible aux réactions homogènes. La formation de l'éthylène est aussi bien sensible aux réactions homogènes qu'aux réactions hétérogènes (Figure 79).

Les réactions sensibles vis-à-vis de la formation des principaux produits dépendent fortement de la température. Le tableau suivant regroupe les réactions les plus sensibles à 400 et 800°C :

Tableau 37 : Réactions les plus sensibles à $T = 400$ et 800°C , $Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ en présence de 4 pastilles de CeO₂.

T = 400°C	
Réactions en phase gazeuse :	$n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2\cdot$
	$i\text{-C}_3\text{H}_7\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{HO}_2\cdot$
	$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}_2\cdot + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2 + \text{HO}_2\cdot$
	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + i\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$
	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{HO}\cdot \rightarrow \text{H}_2\text{O} + n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$
	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_4 + i\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$
	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{CH}_3\cdot \rightarrow \text{CH}_4 + n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$
	$\text{C}_3\text{H}_8 + i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\cdot \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 + i\text{-C}_3\text{H}_7\cdot$
	$i\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2\cdot + \text{HO}_2\cdot \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8\text{O}_2 + \text{O}_2$
	$\text{O}_2 + \text{CH}_3\cdot (+\text{M}) = \text{CH}_3\text{OO}\cdot (+\text{M})$
Réactions de surface :	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow i\text{-C}_3\text{H}_7\cdot + \text{OH}(\text{s})$
	$\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot + \text{OH}(\text{s})$
	$\text{C}_3\text{H}_8 + (\text{s}) \rightarrow n\text{-C}_3\text{H}_7\cdot + \text{H}(\text{s})$
	$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_3\text{H}_5\cdot + \text{OH}(\text{s})$
	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\cdot + \text{OH}(\text{s})$
	$\text{CH}_4 + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{CH}_3\cdot + \text{OH}(\text{s})$
	$\text{HCHO} + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \cdot\text{CHO} + \text{OH}(\text{s})$
	$\text{HCHO} + (\text{s}) \rightarrow \cdot\text{CHO} + \text{H}(\text{s})$
	$\text{O}_2 + (\text{s}) \rightarrow \text{O}_2(\text{s})$
	$2\text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{O}_2(\text{s}) + (\text{s})$
	$\text{O}_2(\text{s}) + (\text{s}) \rightarrow 2\text{O}(\text{s})$
	$\text{O}_2(\text{s}) \rightarrow \text{O}_2 + (\text{s})$
	$\text{HO}_2\cdot + \text{O}(\text{s}) \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}(\text{s})$

	$H_2 + 2O(s) \rightarrow 2OH(s)$
	$CO + O(s) \rightarrow CO_2 + (s)$
	$CO_2 + (s) \rightarrow CO_2(s)$
	$CO_2(s) \rightarrow CO_2 + (s)$
T = 800°C	
<i>Réactions en phase gazeuse :</i>	$C_3H_8 \rightarrow CH_3\cdot + C_2H_5\cdot$
	$n-C_3H_7\cdot \rightarrow H\cdot + C_3H_6$
	$C_3H_8 + H\cdot \rightarrow H_2 + n-C_3H_7\cdot$
	$C_3H_8 + HO\cdot \rightarrow H_2O + i-C_3H_7\cdot$
	$C_3H_8 + HO\cdot \rightarrow H_2O + n-C_3H_7\cdot$
	$C_3H_8 + CH_3\cdot \rightarrow CH_4 + n-C_3H_7\cdot$
	$C_3H_6 + H\cdot \rightarrow n-C_3H_7\cdot$
	$C_3H_6 + H\cdot \rightarrow C_3H_5\cdot + H_2$
	$CH_4 + H\cdot \rightarrow CH_3\cdot + H_2$
	$\cdot CHO + M = H\cdot + CO + M$
	$O_2 + \cdot CHO = CO + HO_2\cdot$
	$HO_2\cdot + CH_3\cdot \rightarrow CH_3O\cdot + HO\cdot$
<i>Réactions de surface :</i>	$C_2H_4 + (s) \rightarrow C_2H_3\cdot + H(s)$
	$O_2 + (s) \rightarrow O_2(s)$
	$2O(s) \rightarrow O_2(s) + (s)$
	$O_2(s) + (s) \rightarrow 2O(s)$
	$O_2(s) \rightarrow O_2 + (s)$
	$H_2 + 2(s) \rightarrow 2H(s)$
	$H + (s) \rightarrow H(s)$
	$2H(s) \rightarrow H_2 + 2(s)$
	$H(s) \rightarrow H\cdot + (s)$
	$CO + O(s) \rightarrow CO_2 + (s)$

A 400°C, il y a 10 réactions homogènes et 17 réactions hétérogènes sensibles alors qu'à 800°C, il y a 12 réactions homogènes et 9 réactions hétérogènes sensibles vis-à-vis des principaux produits. A basse température, le mécanisme est contrôlé majoritairement par des réactions hétérogènes alors qu'à haute température, le mécanisme est majoritairement contrôlé par des réactions homogènes.

A basse température, les réactions faisant intervenir l'oxygène et les sites oxygénés sont très sensibles tandis qu'à haute température ce sont les réactions faisant intervenir le site libre (s) et les radicaux H·.

6. Conclusion

Un mécanisme hétéro-homogène de l'oxydation partielle catalytique du propane a été proposé. Il a été écrit en suivant le formalisme d'Eley Rideal et celui de Langmuir-Hinshelwood. Après ajustements de quelques constantes de vitesses, le mécanisme proposé

rend bien compte des observations expérimentales obtenues en faisant varier différents paramètres opératoires (température, temps de passage, quantité de catalyseur).

Une analyse de flux a été réalisée afin de mettre en évidence les chemins réactionnels qui dépendent fortement de la température. A basse température, les réactions entre les hydrocarbures et les oxygènes de surface sont relativement importantes. Au fur et à mesure que la température augmente, l'importance des réactions hétérogènes diminue. A haute température, le mécanisme homogène prédomine. Cependant, sur toute la gamme de température, des réactions surfaciques restent importantes. Elles rendent compte, en particulier, de la consommation de HCHO et l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.

La production d'hydrogène se fait principalement par recombinaison de deux H adsorbés. Les sites hydrogénés proviennent soit de l'adsorption de $\text{H}\cdot$, soit des réactions entre des hydrocarbures et les sites libres (s). Ces dernières réactions sont très sensibles, et sont les étapes limitantes dans la production d'hydrogène.

CONCLUSION

Conclusion

Le but de cette thèse était l'étude cinétique de l'oxydation partielle catalytique du propane. Cela consiste au développement et à l'exploitation du pilote expérimental, ainsi qu'à la construction d'un mécanisme hétérogène détaillé des réactions de surface afin de modéliser les processus hétéro-homogènes. Cette approche est très intéressante pour la compréhension du procédé et son optimisation dans le but de produire de l'hydrogène.

Dans un premier temps, un montage expérimental a été réalisé. Celui-ci comprend un réacteur original créé au sein du laboratoire : le réacteur auto-agité catalytique. Ce dernier a la particularité de pouvoir faire varier le ratio surface de catalyseur sur volume de gaz et ainsi étudier l'importance des réactions hétérogènes par rapport aux réactions homogènes.

Pour cette étude cinétique, divers paramètres opératoires ont été étudiés : la température (200-800°C), le temps de passage (1-6 secondes), le nombre de pastilles (0-8 pastilles) et le ratio O_2/C_3H_8 (1-2). A la sortie du réacteur, les gaz sont analysés à pression constante ($P = 800$ torr), par un micro-chromatographe. C'est une technique innovante qui permet d'étudier de nombreux produits rapidement. Dans notre cas, les réactifs et les produits de la réaction : C_3H_8 , O_2 , H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_2H_2 et C_3H_6 sont dosés en ligne.

La réaction d'oxydation partielle catalytique du propane est une réaction hétéro-homogène, c'est-à-dire couplant des réactions hétérogènes à la surface du catalyseur à des réactions homogènes en phase gazeuse par l'intermédiaire des radicaux. Afin d'étudier l'influence du catalyseur sur la réaction, il est nécessaire dans un premier temps d'analyser la réaction en absence de catalyseur.

A partir d'une étude expérimentale, un mécanisme homogène généré par Exgas a été validé. Dans nos conditions opératoires, une concentration élevée en gaz de synthèse est obtenue à haute température et un long temps de passage. Une sélectivité maximale en hydrogène de 25% est obtenue à 800°C, 6s et un ratio O_2/C_3H_8 de 3/2. D'un point de vue mécanistique, la consommation du propane se fait selon deux voies qui dépendent fortement de la température. A basse température, le mécanisme est composé d'une voie pyrolytique et d'une voie oxydante, tandis qu'à haute température, le mécanisme est majoritairement composé d'une voie pyrolytique. Dans nos conditions, l'hydrogène provient principalement de la métathèse entre le propane et le radical $H\cdot$.

Cependant, la température nécessaire à cette réaction est relativement élevée. L'utilisation d'un catalyseur permettra de diminuer l'énergie d'activation globale et ainsi pourra améliorer la sélectivité de l'hydrogène. Après l'étude de plusieurs catalyseurs, notre choix final c'est porté sur l'oxyde de cérium. Ce dernier est stable et efficace pour l'oxydation partielle catalytique du propane.

Conclusion

Avant toute étude cinétique, une analyse des limitations diffusionnelles a été réalisée afin de vérifier si on est en régime chimique et de savoir où se déroule la réaction. Il semblerait que la réaction ait majoritairement lieu à la surface du catalyseur et non à l'intérieur des pores. Une étude expérimentale a permis de mettre en évidence le couplage entre les réactions surfaciques et les réactions homogènes. Sans catalyseur, nous avons constaté que la réaction ne se fait qu'au-dessus de 550°C. Alors qu'en présence d'oxyde de cérium, on observe de la conversion dès 200°C. Sur toute la gamme de température étudiée ($200 < T < 800^{\circ}\text{C}$), le mécanisme est hétéro-homogène ou amorcé par des réactions à la surface du catalyseur et en phase gazeuse. Cependant, l'importance des réactions surfaciques et homogènes dépend essentiellement de la température. Entre 200 et 550°C, la conversion des réactifs est majoritairement due au mécanisme de surface. Entre 550 et 700°C, la conversion des réactifs se fait dans les mêmes proportions en phase gazeuse et à la surface du catalyseur. Pour des températures supérieures à 700°C, les conversions avec et sans catalyseur sont très proches, ce qui tend à montrer que la réaction se fait principalement suivant une voie réactionnelle homogène.

Le catalyseur a un effet important sur la fraction molaire des oxydes de carbone. En présence de catalyseur, la fraction molaire en monoxyde de carbone est plus faible que celle sans catalyseur, ce qui est un avantage pour une utilisation dans les piles à combustible. Pour le dioxyde de carbone, on observe l'inverse, l'oxyde de cérium a un effet positif sur la production de CO_2 . Il semblerait donc que le monoxyde de carbone s'oxyde à la surface du catalyseur pour former du dioxyde de carbone.

Le catalyseur a un effet positif sur la fraction molaire en hydrogène. Les conditions optimales pour la production d'hydrogène sont une température élevée, un long temps de passage et un long temps de contact. Cependant, on peut observer une sélectivité en hydrogène assez élevée à 400°C. Par exemple la sélectivité en hydrogène est de 11,5% en présence de 4 pastilles et pour un temps de passage de 3,44 s.

Afin de modéliser la réaction d'oxydation partielle catalytique du propane, un mécanisme basé sur le formalisme d'Eley-Rideal et de Langmuir-Hinshelwood a été écrit. Nous avons supposé qu'il existe un type de site actif : un site non défini (s). Sur ce dernier, l'oxygène s'adsorbe facilement pour donner un site oxygéné O(s). Les facteurs pré-exponentiels ont été estimés par une méthode originale basée sur les théories de Benson et les énergies d'activation ont été choisies en première approximation par analogie avec les réactions en phase gazeuse.

Après ajustement de quelques constantes de vitesse, le mécanisme hétéro-homogène rend bien compte des observations expérimentales pour toutes nos conditions opératoires et en particulier sur un large domaine de température ($200 < T < 800^{\circ}\text{C}$).

Une analyse de flux a été réalisée afin de mettre en évidence les chemins réactionnels qui dépendent fortement de la température. A basse température, les réactions entre les

Conclusion

hydrocarbures et les oxygènes de surface sont relativement importantes. Au fur et à mesure que la température augmente, l'importance des réactions hétérogènes diminue. A haute température, le mécanisme homogène prédomine. Cependant, sur toute la gamme de température, des réactions surfaciques restent importantes comme la consommation de HCHO et l'oxydation du monoxyde de carbone en dioxyde de carbone.

La production d'hydrogène se fait principalement par recombinaison de deux H adsorbés. Les sites hydrogénés proviennent soit de l'adsorption de H $\cdot$, soit des réactions entre des hydrocarbures et les sites non définis (s). Ces réactions sont les étapes limitantes dans la production d'hydrogène, elles imposent la vitesse de production d'hydrogène.

En conclusion, l'oxydation partielle du propane en présence d'oxyde de cérium permet de produire un gaz de synthèse avec une sélectivité en hydrogène relativement élevée et une sélectivité en monoxyde de gaz relativement faible. Après quelques étapes d'épuration, l'hydrogène ainsi produit pourrait alimenter une pile à combustible et donc produire de l'électricité et de la chaleur pour les habitations isolées.

Le réacteur utilisé lors de cette étude est un réacteur idéal bien adapté pour une étude cinétique, mais non utilisable dans l'industrie. C'est pourquoi il serait intéressant d'étudier l'oxydation partielle catalytique du propane dans un réacteur plus « classique » tel qu'un lit fixe ou un lit fluidisé. Dans les réacteurs à lit fixe, le temps de contact est beaucoup plus important, les réactions surfaciques seraient donc plus importantes. La sélectivité des produits formés par des réactions surfaciques serait donc améliorée.

Le mécanisme détaillé validé dans le réacteur auto-agité catalytique, devrait être le même quel que soit le réacteur et en particulier un réacteur à lit fixe. Il serait alors possible de proposer un réacteur optimisé pour la production d'hydrogène par l'oxydation partielle catalytique du propane.

Dans notre réacteur auto-agité catalytique, le maximum de sélectivité en hydrogène est obtenue à température élevée ($S(H_2) = 22\%$ à $T = 800^\circ C$, 4 pastilles et $Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Cependant, une sélectivité relativement élevée est obtenue ($S(H_2) = 12\%$) à basse température ($T = 400^\circ C$, 4 pastilles et $Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$). Il faudrait vérifier dans quelles conditions le réacteur peut fonctionner de façon autotherme et il pourrait être intéressant de rechercher par simulation les conditions optimales et de réaliser une étude technico-économique de ce procédé pour la production d'hydrogène.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

Aartun, I., Gjervan, T., Venvik, H., Görke, O., Pfeifer, P., Fathi, M., Holmen, A. and Schubert, K., (2004) Catalytic conversion of propane to hydrogen in microstructured reactors. *Chemical Engineering Journal* **101**, 93–99.

Aartun, I., Venvik, H.J., Holmen, A., Pfeifer, P., Görke, O. and Schubert, K., (2005) Temperature profiles and residence time effects during catalytic partial oxidation and oxidative steam reforming of propane in metallic microchannel reactors. *Catalysis Today* **110**, 98–107.

Air liquide, (2010) Fiche de données de sécurité Propane.

Alazard-Toux, N., (2006) Les biocarburants. Éd. Technip, Paris.

Albright, L.F. and Winter, E.M., (1966) Surface effects in the partial oxidation of propane. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* **5**, 244–249.

Alhumaidan, F., Cresswell, D. and Garforth, A., (2011) Hydrogen Storage in Liquid Organic Hydride: Producing Hydrogen Catalytically from Methylcyclohexane. *Energy Fuels* **25**, 4217–4234.

Ambroise, E., (2010) Production embarquée d'hydrogène par reformage catalytique des hydrocarbures.

Amenomiya, Y., Birss, V.I., Golezdzinowski, M., Galuszka, J. and Sanger, A.R., (1990) Conversion of methane by oxidative coupling. *Catalysis Reviews - Science and Engineering* **32**, 163–227.

Association Française de l'hydrogène, (2003) Bioproduction d'hydrogène par des microorganismes photosynthétiques.

Association Française de l'hydrogène, (2007) Moteurs thermiques à hydrogène.

Association Française de l'hydrogène, (2008) Production et consommation d'hydrogène aujourd'hui.

Barbé, P., (1993) Etude expérimentale de la réaction de couplage oxydant du méthane à l'aide d'un réacteur continu agité à surface catalytique variable (Thèse de doctorat).

Barbe, P., Battin-Leclerc and Come G.M., (1995) Experimental and modelling study of methane and ethane oxidation between 773 and 1573 K. *Journal de Chimie Physique* **92**, 1666–1692.

Barbé, P., Li, D.Y., Marquaire, P.-M., Côme, G.-M. and Baronnet, F., (1996) A new “catalytic jet-stirred reactor” application to the study of the oxidative coupling of methane. *Oxidation Communications* **19**, 173–185.

Bibliographie

- Barbé, P., Li, Y., Marquaire, P.-M., Côme, G.-M. and Baronnet, F., (1994) Competition between the gas and surface reactions for the oxidative coupling of methane. 1. “Non-isothermal” results in catalytic jet-stirred reactor. *Catalysis Today* **21**, 409–415.
- Barison, S., Battagliarin, M., Daolio, S., Fabrizio, M., Miorin, E., Antonucci, P.L., Candamano, S., Modafferi, V., Bauer, E.M., Bellitto, C. and Righini, G., (2007) Novel Au/La_{1-x}Sr_xMnO₃ and Au/La_{1-x}Sr_xCrO₃ composites: Catalytic activity for propane partial oxidation and reforming. *Solid State Ionics* **177**, 3473–3484.
- Benilov, M.S. and Naidis, G.V., (2006) Modeling of hydrogen-rich gas production by plasma reforming of hydrocarbon fuels. *Int. J. Hydrog. Energy* **31**, 769–774.
- Benson, S.W., (1976) Thermochemical kinetics: methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters. J. Wiley & sons, New York.
- Beretta, A., Baiardi, P., Prina, D. and Forzatti, P., (1999) Analysis of a catalytic annular reactor for very short contact times. *Chem. Eng. Sci.* **54**, 765–773.
- Beretta, A., Forzatti, P. and Ranzi, E., (1999) Production of olefins via oxidative dehydrogenation of propane in autothermal conditions. *Journal of Catalysis* **184**, 469–478.
- Beretta, A., Piovesan, L. and Forzatti, P., (1999) An investigation on the role of a Pt/Al₂O₃ catalyst in the oxidative dehydrogenation of propane in annular reactor. *Journal of Catalysis* **184**, 455–468.
- Bernal, S., Botana, F.J., García, R. and Rodríguez-Izquierdo, J.M., (1993) Thermal evolution of a sample of La₂O₃ exposed to the atmosphere. *Thermochimica Acta* **66**, 139–145.
- Bharadwaj, S.S. and Schmidt, L.D., (1995) Olefins by Catalytic Oxidation of Alkanes in Fluidized-Bed Reactors. *Journal of Catalysis* **155**, 403–413.
- Bobrova, I.I., Bobrov, N.N., Simonova, L.G. and Parmon, V.N., (2007) Direct catalytic oxidation of methane to formaldehyde: New investigation opportunities provided by an improved flow circulation method. *Kinet. Catal.* **48**, 676–692.
- Buyevskaya, O.V. and Baerns, M., (1998) Catalytic selective oxidation of propane. *Catalysis Today* **42**, 315–323.
- Castle, W., (n.d.) La cryogénie et la séparation des gaz au service de l’humanité.
- Cavani, F. and Trifirò, F., (1995) The oxidative dehydrogenation of ethane and propane as an alternative way for the production of light olefins. *Catalysis Today* **24**, 307–313.
- CDC - NIOSH Publications and Products - NIOSH Manual of Analytical Methods (2003-154) - Method Num 2001-4000 [WWW Document], (2011) . URL <http://www.cdc.gov/niosh/docs/2003-154/method-4000.html>
- CEA, (2004) Comment produire l’hydrogène. Clefs CEA.

Bibliographie

- Celnik, M., Raj, A., West, R., Patterson, R. and Kraft, M., (2008) Aromatic site description of soot particles. *Combustion and Flame* **155**, 161–180.
- Chagas, C.A., Dieguez, L.C. and Schmal, M., (2012) Investigation of the Stability of CeO₂, V₂O₅ and CeV Mixed Oxide on the Partial Oxidation of Propane. *Catal. Lett.* **142**, 753–762.
- Choudhary, V.R. and Uphade, B.S., (2004) Oxidative conversion of methane/natural gas into higher hydrocarbons. *Catalysis Surveys from Asia* **8**, 15–25.
- Clément, B., (2009) Gaz naturel. *Encyclopédie Universalis*.
- Coltrin, M.E., Kee, R.J. and Rupley, F.M., (1991) Surface Chemkin (Version 4.0) : A fortran package for analyzing heterogeneous chemical kinetics at a solid-surface-gas phase interface.
- Corbo, P. and Migliardini, F., (2007) Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts. *International Journal of Hydrogen Energy* **32**, 55–66.
- Dagaut, P., Boettner, J. and Cathonnet, M., (1991) Methane Oxidation - Experimental and Kinetic Modeling Study. *Combust. Sci. Technol.* **77**, 127–148.
- Dagaut, P., Cathonnet, M. and Boettner, J.-C., (1992) Kinetic modeling of propane oxidation and pyrolysis. *International Journal of Chemical Kinetics* **24**, 813–837.
- Darkrim-Lamari, F. and Malbrunot, P., (2006) Combustible hydrogène Utilisation. *Techniques de l'ingénieur* **BE 8 566**, 11.
- David, R. and Matras, (1975) Règles de construction et d'extrapolation des réacteurs auto-agité par jets gazeux. *The canadian journal of chemical engineering* **53**, 297–300.
- Deutschmann, O., Knözinger, H., Kochloefl, K. and Turek, T., (2009) Heterogeneous Catalysis and Solid Catalysts, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Dhamrat, R.S. and Ellzey, J.L., (2006) Numerical and experimental study of the conversion of methane to hydrogen in a porous media reactor. *Combust. Flame* **144**, 698–709.
- Driscoll, D.J. and Lunsford, J.H., (1985) Gas-phase radical formation during the reactions of methane, ethane, ethylene, and propylene over selected oxide catalysts. *Journal of Physical Chemistry* **89**, 4415–4418.
- Driscoll, D.J., Martir, W., Wang, J.-X. and Lunsford, J.H., (1985) Formation of gas-phase methyl radicals over MgO. *Journal of the American Chemical Society* **107**, 58–63.
- El bakali, A., Pillier, L., Desgroux, P., Lefort, B., Gasnot, L., Pauwels, J.F. and da Costa, I., (2006) NO prediction in natural gas flames using GDF-Kin((R))3.0 mechanism NCN and HCN contribution to prompt-NO formation. *Fuel* **85**, 896–909.

Bibliographie

Enger, B.C., Walmsley, J., Bjørgum, E., Lødeng, R., Pfeifer, P., Schubert, K., Holmen, A. and Venvik, H.J., (2008) Performance and SEM characterization of Rh impregnated microchannel reactors in the catalytic partial oxidation of methane and propane. *Chemical Engineering Journal* **144**, 489–501.

Feng, Y., Niiranen, J. and Gutman, D., (1991) Kinetic-Studies of the Catalytic-Oxidation of Methane .2. Methyl Radical Recombination and Ethane Formation Over 1-Percent Sr/La₂O₃. *J. Phys. Chem.* **95**, 6564–6568.

Fleys, M., (2006) Conversion catalytique du méthane en gaz de synthèse par oxydation partielle (Thèse de doctorat).

Fleys, M., Shan, W., Simon, Y. and Marquaire, P.-M., (2007) Detailed kinetic study of the partial oxidation of methane over La₂O₃ catalyst. Part 1: Experimental results. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**, 1063–1068.

Fleys, M., Simon, Y. and Marquaire, P.-M., (2007a) Detailed kinetic study of the partial oxidation of methane over La₂O₃ catalyst. Part 2: Mechanism. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **46**, 1069–1078.

Fleys, M., Simon, Y. and Marquaire, P.-M., (2007b) Discussion on the oxidative and the pyrolysis routes of the CH₃ center dot radicals in the partial oxidation of methane over La₂O₃. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **79**, 259–267.

Fleys, M., Simon, Y., Swierczynski, D., Kiennemann, A. and Marquaire, P.-M., (2006) Investigation of the reaction of partial oxidation of methane over Ni/La₂O₃ catalyst. *Energy and Fuels* **20**, 2321–2329.

Frenklach, M. and Wang, H., (1991) Detailed Surface and Gas-Phase Chemical-Kinetics of Diamond Deposition. *Phys. Rev. B* **43**, 1520–1545.

Ghermay, Y., Mantzaras, J. and Bombach, R., (2011) Experimental and numerical investigation of hetero-/homogeneous combustion of CO/H₂/O₂/N₂ mixtures over platinum at pressures up to 5 bar, in: *Proceedings of the Combustion Institute*. pp. 1827–1835.

Glarborg, P., Kee, R.J., Grcar, J.F. and Miller, J.A., (1990) PSR : A FORTRAN program for modeling well stirred reactors.

Group, A.C.-A.C., (2012) Ocmol [WWW Document]. URL <http://www.ocmol.eu/index.php>

Gueritey, N., (1996) Valorisation chimique du méthane par oxydation catalytique sélective (Thèse de doctorat).

Houzelot, J.-L., (2005) Calcul des réacteurs catalytiques Approche préliminaire. *Techniques de l'ingénieur* **J4 025**, 11.

Bibliographie

Hughes, K.J., Turanyi, T., Clague, A.R. and Pilling, M.J., (2001) Development and testing of a comprehensive chemical mechanism for the oxidation of methane. *Int. J. Chem. Kinet.* **33**, 513–538.

Islam, M.S., Ilett, D.J. and Parker, S.C., (1994) Surface Structures and Oxygen Hole Formation on the La₂O₃ Catalyst. A Computer Simulation Study. *The Journal of Physical Chemistry* **98**, 9637–9641.

Ito, T. and Lunsford, J.H., (1985) Synthesis of ethylene and ethane by partial oxidation of methane over lithium-doped magnesium oxide. *Nature* **314**, 721–722.

Karagiannidis, S., Mantzaras, J., Bombach, R., Schenker, S. and Boulouchos, K., (2009) Experimental and numerical investigation of the hetero-/homogeneous combustion of lean propane/air mixtures over platinum. *Proceedings of the Combustion Institute* **32**, 1947–1955.

Karagiannidis, S., Mantzaras, J., Jackson, G. and Boulouchos, K., (2007) Hetero-/homogeneous combustion and stability maps in methane-fueled catalytic microreactors, in: *Proceedings of the Combustion Institute*. pp. 3309–3317.

Kee, R.J., Rupley, F.M. and Meeks, E., (1996) Chemkin-III: a fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical and plasma kinetics.

Keller, G.E. and Bhasin, M.M., (1982) Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane. I. Determination of active catalysts. *Journal of Catalysis* **73**, 9–19.

Kondratenko, E.V. and Sinev, M.Y., (2007) Effect of nature and surface density of oxygen species on product distribution in the oxidative dehydrogenation of propane over oxide catalysts. *Applied Catalysis A: General* **325**, 353–361.

Konnov, A.A., Zhu, J.N., Bromly, J.H. and Zhang, D.K., (2004) Noncatalytic partial oxidation of methane into syngas over a wide temperature range. *Combust. Sci. Technol.* **176**, 1093–1116.

Koop, J. and Deutschmann, O., (2009) Detailed surface reaction mechanism for Pt-catalyzed abatement of automotive exhaust gases. *Appl. Catal. B-Environ.* **91**, 47–58.

Labinger, J.A. and Ott, K.C., (1987) Mechanistic studies on the oxidative coupling of methane. *The Journal of Physical Chemistry* **91**, 2682–2684.

Lacombe, S., Geantet, C. and Mirodatos, C., (1995) Oxidative Coupling of Methane over Lanthana Catalysts. I. Identification and Role of Specific Active-Sites. *Journal of Catalysis* **151**, 439–452.

Lacroix, R., (2009) Mécanisme cinétique hétérogène détaillé de dépôt de pyrocarbone (Thèse de doctorat).

Lacroix, R., Fournet, R., Ziegler-Devin, I. and Marquaire, P.-M., (2009) Major Precursors of Pyrocarbon Deposition from Propane Pyrolysis. *ECS*, pp. 91–98.

Bibliographie

- Lacroix, R., Fournet, R., Ziegler-Devin, I. and Marquaire, P.-M., (2010) Kinetic modeling of surface reactions involved in CVI of pyrocarbon obtained by propane pyrolysis. *Carbon* **48**, 132–144.
- Laosiripojana, N. and Assabumrungrat, S., (2006) Hydrogen production from steam and autothermal reforming of LPG over high surface area ceria. *Journal of Power Sources* **158**, 1348–1357.
- Lee, S.Y., Kwak, J.H., Kim, M.S., Nam, S.-W., Lim, T.H., Hong, S.-A. and Yoon, K.J., (2007) Optimal conditions for partial oxidation of propane over ceria-promoted nickel/calcium hydroxyapatite. *Korean J. Chem. Eng.* **24**, 226–232.
- Lefebvre, G. and Raimbault, C., (1998) Hydrogène H₂. *Techniques de l'ingénieur* **J 6 367**, 5.
- Leveles, L., Seshan, K., Lercher, J.A. and Lefferts, L., (2003a) Oxidative conversion of propane over lithium-promoted magnesia catalyst - I. Kinetics and mechanism. *Journal of Catalysis* **218**, 296–306.
- Leveles, L., Seshan, K., Lercher, J.A. and Lefferts, L., (2003b) Oxidative conversion of propane over lithium-promoted magnesia catalyst - II. Active site characterization and hydrocarbon activation. *Journal of Catalysis* **218**, 307–314.
- Lin, C.H., Campbell, K.D., Wang, J.X. and Lunsford, J.H., (1986) Oxidative dimerization of methane over lanthanum oxide. *The Journal of Physical Chemistry* **90**, 534–537.
- Mantzaras, J., Bombach, R. and Schaeren, R., (2009) Hetero-/homogeneous combustion of hydrogen/air mixtures over platinum at pressures up to 10 bar, in: *Proceedings of the Combustion Institute*. pp. 1937–1945.
- Marquaire, P.-M., Barbe, P., Li, Y., Côme, G.-M. and Baronnet, F., (1994) Kinetic study of the oxidative Coupling of Methane in a Catalytic Jet Stirred Reactor, in: *Natural Gas Conversion II Proceedings of the Third Natural Gas Conversion Symposium*. Elsevier, pp. 149–154.
- Marquaire, P.-M., Gueritey, N., Côme, G.-M. and Baronnet, F., (1997) Effect of gas phase reactions in the oxidative coupling of methane, in: *Natural Gas Conversion IV*. Elsevier, pp. 383–388.
- Marseu, R., (1997) Gazéification des résidus pétroliers par le procédé Shell. *Techniques de l'ingénieur* **j5440**.
- Matras and Villermaux, J., (1973) Un réacteur continu parfaitement agité par jets gazeux pour l'étude cinétique de réactions chimiques rapides. *Chemical Engineering Science* **28**, 129–137.
- Mc Carty, J.G., (1992) Mechanism of cooxidative methane dimerization catalysis : kinetic and thermodynamic aspects, in: *Methane Conversion by Oxidative Processes. Fundamental and Engineering Aspects*, Van Nostrand Reinhold Catalysis Series.

Bibliographie

Mc Carty, J.G., Mc Ewen, A.B. and Quilan, M.A., (1989) Inherent limitation in the direct catalytic conversion of natural gas into higher hydrocarbons.

Meillaud, L., (2007) Hydrogène. l'Archipel, Paris.

Muenger, J.R., Seufert, F.B., Marion, C.P. and Kuhn, J., (1986) Oxydation partielle des charges pétrolières par le procédé Texaco. Techniques de l'ingénieur **j5445**.

Naccache, C., (2005) Catalyse hétérogène dans les procédés industriels. Techniques de l'ingénieur **J1 255**.

Norinaga, K. and Deutschmann, O., (2007) Detailed kinetic modeling of gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of carbon from light hydrocarbons. Ind. Eng. Chem. Res. **46**, 3547–3557.

Paul Taylor, R. and Schrader, G.L., (1991) Lanthanum catalysts for CH₄ oxidative coupling: A comparison of the reactivity of phases. Industrial and Engineering Chemistry Research **30**, 1016–1023.

Pitault, I., Kerleau, P., Bornette, F. and Meille, V., (2011) Conception, réalisation et évaluation d'un réacteur à plaques millistruées pour le couplage autotherme de la déhydrogénation du méthylcyclohexane et de la combustion du toluène, in: Récents Progrès En Génie Des Procédés. SFGP.

Primet, M. and Garbowski, E., (2002) FUNDAMENTALS AND APPLICATIONS OF CERIA IN COMBUSTION REACTIONS, in: Catalysis By Ceria And Related Materials. PUBLISHED BY IMPERIAL COLLEGE PRESS AND DISTRIBUTED BY WORLD SCIENTIFIC PUBLISHING CO., pp. 407–429.

Saatdjian, E., (2006) Phénomènes de transport et leurs résolutions numériques, 3 ième. ed. Sapiientia.

Satterfield, C.N. and Wilson, R.E., (1954) Partial Oxidation of Propane - The Role of Hydrogen Peroxide. Industrial & Engineering Chemistry **46**, 1001–1007.

Scacchi, G., (1996) Cinétique et catalyse. Tec & Doc Lavoisier, Paris ;;Londres ;;New York.

Schmidt, L.D., (2000) Millisecond chemical reactions and reactors, in: 12th International Congress on Catalysis Proceedings of the 12th ICC. Elsevier, pp. 61–81.

Seiffert, M., Kaltschmitt, M. and Miranda, J.A., (2009) The biomethane potential in Chile. Biomass and Bioenergy **33**, 564–572.

Shan, W., Fleys, M., Lapique, F., Swierczynski, D., Kiennemann, A., Simon, Y. and Marquaire, P.-M., (2006) Syngas production from partial oxidation of methane over Ce1-XNiXOY catalysts prepared by complexation-combustion method. Appl. Catal. A-Gen. **311**, 24–33.

Bibliographie

Shiraga, M., Li, D., Atake, I., Shishido, T., Oumi, Y., Sano, T. and Takehira, K., (2007) Partial oxidation of propane to synthesis gas over noble metals-promoted Ni/Mg(Al)O catalysts-High activity of Ru-Ni/Mg(Al)O catalyst. *Applied Catalysis A: General* **318**, 143–154.

Silberova, B., Venvik, H.J. and Holmen, A., (2005) Production of hydrogen by short contact time partial oxidation and oxidative steam reforming of propane. *Catalysis Today* **99**, 69–76.

Simon, Y., Baronnet, F., Côme, G.M. and Marquaire, P.M., (2004) Detailed mechanism of the oxidative coupling of methane. *Studies in surface science and catalysis* **147**, 571–576.

Simon, Y., Baronnet, F. and Marquaire, P.M., (2007) Kinetic modeling of the oxidative coupling of methane. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **46**, 1914–1922.

Sinev, M.Y., (2003) Free radicals in catalytic oxidation of light alkanes: kinetic and thermochemical aspects. *Journal of Catalysis* **216**, 468–476.

Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Moriarty, N.W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., Bowman, C.T., Hanson, R.K., Song, S., Gardiner, W.C., Lissianski, V.V. and Qin, Z., (1999) GRI-Mech 3.0.

Société Française de Chimie, (1973) *Actualité chimique*. Société chimique de France, Paris.

Sun, J., Thybaut, J.W. and Marin, G.B., (2008) Microkinetics of methane oxidative coupling. *Catalysis Today* **137**, 90–102.

Swesi, Y., Ronze, D., Pitault, I., Dittmeyer, R. and Heurtaux, F., (2007) Purification process for chemical storage of hydrogen for fuel cell vehicles applications. *Int. J. Hydrog. Energy* **32**, 5059–5066.

Thomann, A.-L., Rozenbaum, J.P., Brault, P., Andreazza, C., Andreazza, P., Rousseau, B., Estrade-Szwarckopf, H., Berthet, A., Bertolin, J.C., Cadete, F.J., Aires, S., Monnet, F., Mirodatos, C., Charles, C. and Boswel, R., (2002) Plasma synthesis of catalytic thin films. *Pure and Applied Chemistry* **74**, 471–474.

Thomas, D., Willi, R. and Baiker, A., (1992) Partial Oxidation of Methane - the Role of Surface-Reactions. *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 2272–2278.

Thybaut, J.W., Sun, J., Olivier, L., Van Veen, A.C., Mirodatos, C. and Marin, G.B., (2011) Catalyst design based on microkinetic models: Oxidative coupling of methane. *Catalysis Today* **159**, 29–36.

Tigreat, D., (2008) Les techniques de production de l'hydrogène et les risques associés.

Tocque, E., (2010) Pétrole. *Techniques de l'ingénieur* **BE 8 520**, 24.

Tranchant, J., (1995) *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, 4ième ed. Masson.

Bibliographie

Trovarelli, A., (2002) Catalysis by Ceria and Related Materials. Imperial College Press.

Turanyi, T., Hughes, K.J., Pilling, M.J. and Tomlin, A.S., (n.d.) Methane mechanism.

U.S. Environmental Protection Agency, (2009) Determination of formaldehyde in ambient air using absorbent cartridge followed by high performance liquid chromatography (HPLC). Compendium of methods for the determination of toxic organic compounds in air ambient.

Villermaux, J., (2005) Génie de la réaction chimique, conception et fonctionnement des réacteurs, Tec & doc. ed. Lavoisier.

Vincent, G., Aluculesei, A., Parker, A., Fittschen, C., Zahraa, O. and Marquaire, P.-M., (2008) Direct Detection of OH Radicals and Indirect Detection of H₂O₂ Molecules in the Gas Phase near a TiO₂ Photocatalyst Using LIF. *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 9115–9119.

Warth, V., Battin-Leclerc, F., Fournet, R., Glaude, P.A., Côme, G.M. and Scacchi, G., (2000) Computer based generation of reaction mechanisms for gas-phase oxidation. *Computers and Chemistry* **24**, 541–560.

Wauters, S. and Marin, G.B., (2002) Kinetic Modeling of Coke Formation during Steam Cracking. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **41**, 2379–2391.

York, A.P.E., Xiao, T. and Green, M.L.H., (2003) Brief overview of the partial oxidation of methane to synthesis gas. *Topics in Catalysis* **22**, 345–358.

Zanthoff, H. and Baerns, M., (1990) Oxidative coupling of methane in the gas phase. Kinetic simulation and experimental verification. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **29**, 2–10.

Zerkle, D.K., Allendorf, M.D., Wolf, M. and Deutschmann, O., (2000) Understanding homogeneous and heterogeneous contributions to the platinum-catalyzed partial oxidation of ethane in a short-contact-time reactor. *Journal of Catalysis* **196**, 18–39.

Zhang, J., Burklé-Vitzthum, V., Marquaire, P.M., Wild, G. and Commenge, J.M., (2011) Direct conversion of methane in formaldehyde at very short residence time. *Chemical Engineering Science* **66**, 6331–6340.

Zhu, J., Zhang, D. and King, K.D., (2001) Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses. *Fuel* **80**, 899–905.

Ziegler, I., (2004) Modélisation cinétique des dépôts de pyrocarbone obtenus par pyrolyse d'hydrocarbures.

Ziegler-Devin, I., Foumet, R. and Marquaire, P.-M., (2007) Pyrolysis of propane for CVI of pyrocarbon Part III: Experimental and modeling study of the formation of pyrocarbon. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **79**, 268–277.

ANNEXES

SOMMAIRE DES ANNEXES

ANNEXE 1 : Techniques expérimentales	161
1. Le micro-chromatographe	161
2. L'analyse HPLC	161
ANNEXE 2 : Etude expérimentale de la réaction catalytique en présence de La_2O_3	162
1. Fabrication des pastilles	162
2. Test de stabilité.....	163
3. Influence de la température sur la fraction molaire des produits	165
4. Conclusion.....	167
ANNEXE 3 : Etude expérimentale de la réaction catalytique en présence de platine	169
1. Le platine supporté par des pastilles de quartz.....	169
a. Fabrication des pastilles.....	169
b. Influence de la température	170
c. Influence du ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$	174
d. Influence du temps de passage	176
e. Influence de la fabrication des pastilles de catalyseur.....	178
f. Conclusion	180
2. Toile de platine.....	181
a. Influence de la température	181
b. Test de reproductibilité.....	184
c. Influence du temps de passage	185
3. Conclusion des expériences avec le platine	187
ANNEXE 4 : Etude expérimentale de la réaction catalytique en présence de MgO	188
1. Fabrication des pastilles	188
2. Test de stabilité.....	188
3. Influence de la température	189
4. Influence du temps de passage	196
5. Influence du ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$	199
6. Variation du temps de contact.....	201
7. Conclusion.....	205

ANNEXE 5 : Les phénomènes de diffusion externe et interne	206
1. Transport externe.....	206
a. Dimension caractéristique de la pastille	206
b. Calcul de la vitesse apparente.....	207
c. Calcul du coefficient de transfert.....	208
d. Calcul du coefficient de résistance externe	211
2. Transport interne	212
ANNEXE 6 : Fabrication des pastilles	215
1. Schéma de la presse.....	215
2. Procédure de mise en route et de fonctionnement.....	215
3. Influence des paramètres de pastillage	216

ANNEXE 1 : Techniques expérimentales**1. Le micro-chromatographe**

Les caractéristiques des trois colonnes chromatographiques sont les suivantes :

<i>Colonne</i>	Tamis moléculaire 5A	Poraplot U	Alumina
<i>Longueur (m)</i>	10	8	14
<i>Epaisseur du film (μm)</i>	12	30	5
<i>Gaz vecteur</i>	Ar	He	He
<i>Précolonne</i>	Poraplot U		
<i>Longueur (m)</i>	3		
<i>Epaisseur du film (μm)</i>	30		
<i>Température entrée de l'échantillon ($^{\circ}\text{C}$)</i>	90	90	90
<i>Température de l'injecteur ($^{\circ}\text{C}$)</i>	90	90	100
<i>Température de la colonne ($^{\circ}\text{C}$)</i>	90	80	80
<i>Temps de balayage (s)</i>	20	20	20
<i>Durée de balayage (s)</i>	20	20	20
<i>Durée d'injection (ms)</i>	40	50	50
<i>Temps backflush (s)</i>	11		
<i>Pression (psi)</i>	20	25	30
<i>Détecteur</i>	TCD	TCD	TCD

2. L'analyse HPLC

La méthode utilisée pour l'analyse du formaldéhyde est :

<i>Colonne</i>	Appolo C18
<i>Longueur (mm)</i>	250
<i>Diamètre (mm)</i>	4,6
<i>Epaisseur du film (μm)</i>	5
<i>Volume injecté (μL)</i>	50
<i>Température</i>	Température ambiante
<i>Solvant</i>	Mélange d'acétonitrile et d'eau distillée (45 :45, v/v)
<i>Débit ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)</i>	1
<i>Détecteur</i>	UV (λ fixée à 360 nm)

ANNEXE 2 : Etude expérimentale de la réaction catalytique en présence de La_2O_3

L'oxyde de lanthane permet de comprendre la chimie des oxydes de lanthanide. Il est très sensible à l'eau et au dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère. Dans les conditions atmosphériques La_2O_3 est partiellement converti en hydroxyde carboné.

Islam et al. ont montré que l'oxyde de lanthane est un catalyseur actif pour le couplage oxydant du méthane (Islam et al. 1994). Il a été utilisé dans notre laboratoire pour l'étude du couplage oxydant du méthane à une température comprise entre 300-1300K, à une pression totale entre 100 et 1000 torrs et pour un temps de passage variant entre 0,6 et 6s (Barbé 1993). Il a également été utilisé au sein de notre laboratoire pour étudier l'oxydation partielle du méthane. Les conditions opératoires de cette étude sont une température comprise entre 500 et 900°C, un temps de passage entre 0,6 et 6s, et un nombre de pastilles compris entre 0 et 8 (Fleys, Simon, et al. 2007a).

1. Fabrication des pastilles

Nous avons étudié l'oxydation catalytique du propane en présence d'oxyde de lanthane d'une pureté de 99,9% (Alfa Aesar). Pour cela, la poudre d'oxyde de lanthane subit un traitement thermique à 900°C pendant 8 heures afin de désorber l'eau et le dioxyde de carbone pouvant être à la surface du catalyseur. La poudre ainsi traitée est ensuite compactée à l'aide d'une matrice et mise sous forme de pastilles. Pour cela, 0,4g de poudre est compactée à une pression de 1,6 kbar (12,5 kN) pour obtenir une pastille de diamètre 10 mm et de 1 mm d'épaisseur. La méthode de compression est la suivante :

- Montée en pression entre 0 et 1,6 kbar à une vitesse de déplacement du piston de 5 mm/min.
- Maintien du déplacement pendant 2 minutes.
- Relâchement du piston à 5 mm/min.

Après pastillage, elles doivent être protégées de l'atmosphère. Ainsi, entre chaque expérience, les pastilles de La_2O_3 sont stockées dans le réacteur où un débit de 5 ml/min d'argon est envoyé et pour lequel le piston sur lequel repose les pastilles est chauffé à 150°C.

2. Test de stabilité

Avant toute chose, nous avons réalisé des tests de stabilité pendant 7h pour un temps de passage de 3s avec 8 pastilles de catalyseur et à deux températures (450 et 700°C).

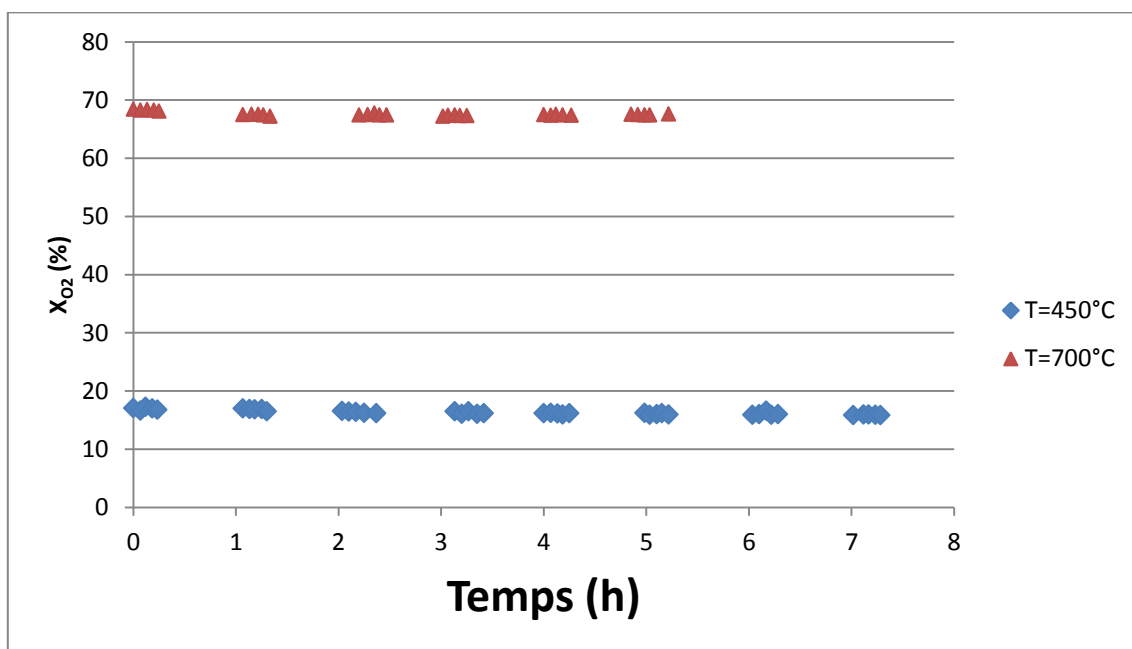


Figure 80 : Test de stabilité à $T=450^\circ\text{C}$ et $T=700^\circ\text{C}$ pour $\tau=3\text{s}$ avec 8 pastilles de La_2O_3

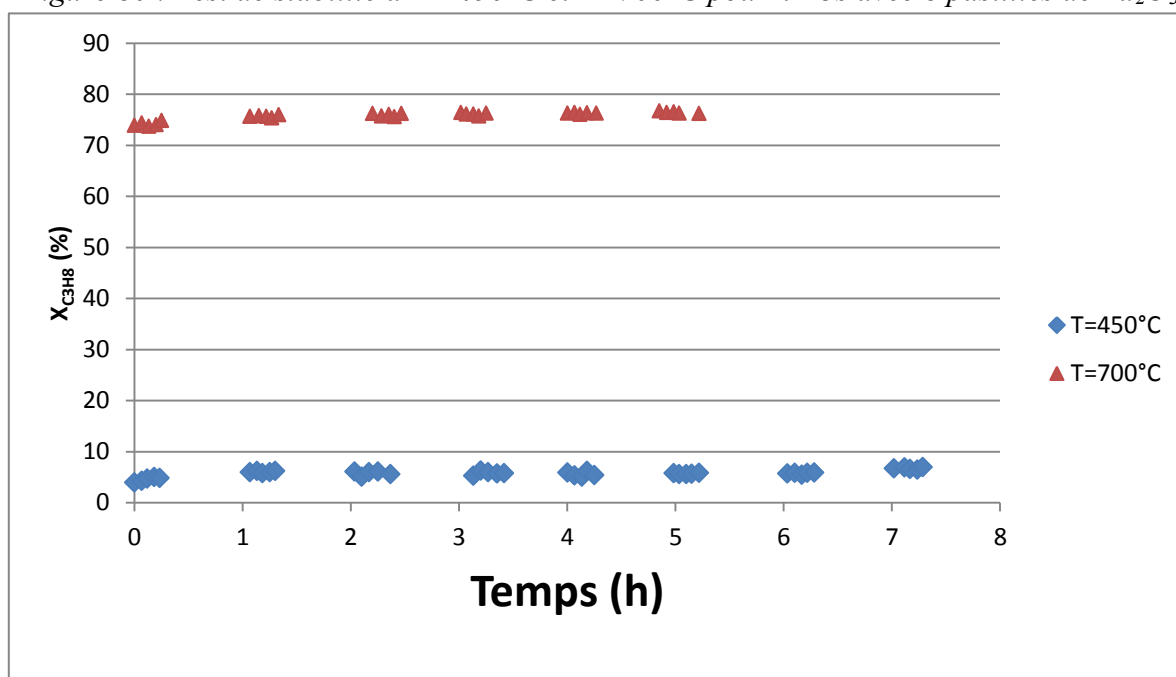


Figure 81 : Test de stabilité à $T=450^\circ\text{C}$ et $T=700^\circ\text{C}$ pour $\tau=3\text{s}$ avec 8 pastilles de La_2O_3

Les conversions en propane et en oxygène sont constantes durant la durée de l'expérience (8h). On peut donc en conclure que le catalyseur est stable sur une petite durée.

Nous avons voulu vérifier cela sur une durée plus longue. Nous avons donc réalisé deux expériences séparées par trois semaines dans les mêmes conditions opératoires avec les mêmes pastilles ($\tau \approx 3\text{s}$, 8 pastilles et $400 < T < 700^\circ\text{C}$). Les débits restant fixes au cours de l'expérience, le temps de passage n'est pas constant pour toutes les températures.

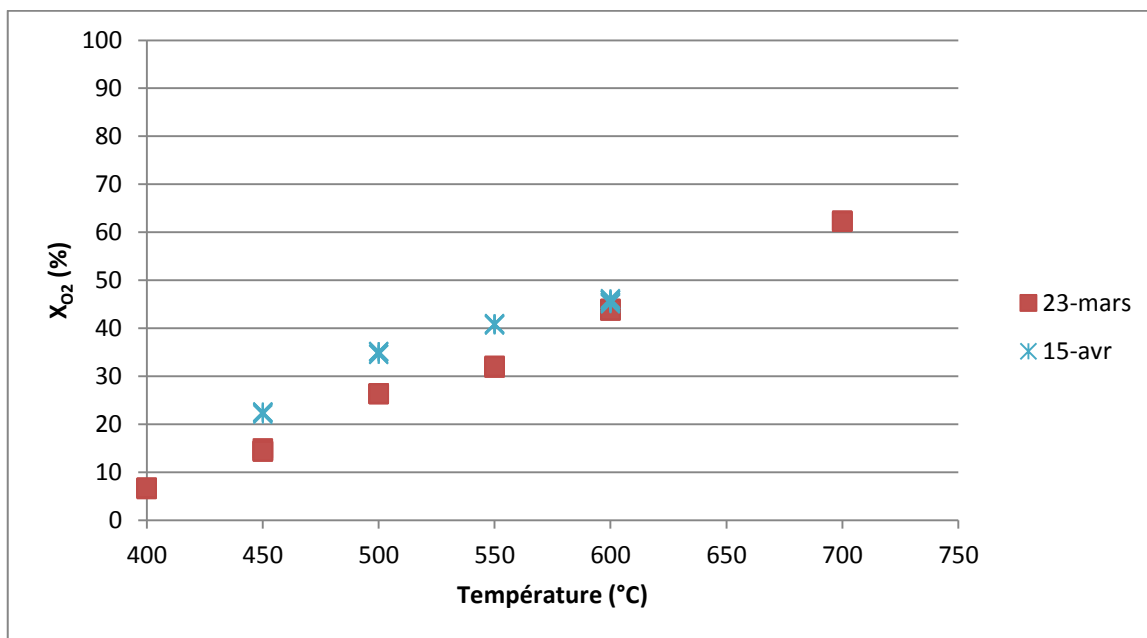


Figure 82 : Conversion en oxygène pour $\tau \approx 3\text{s}$ et 8 pastilles

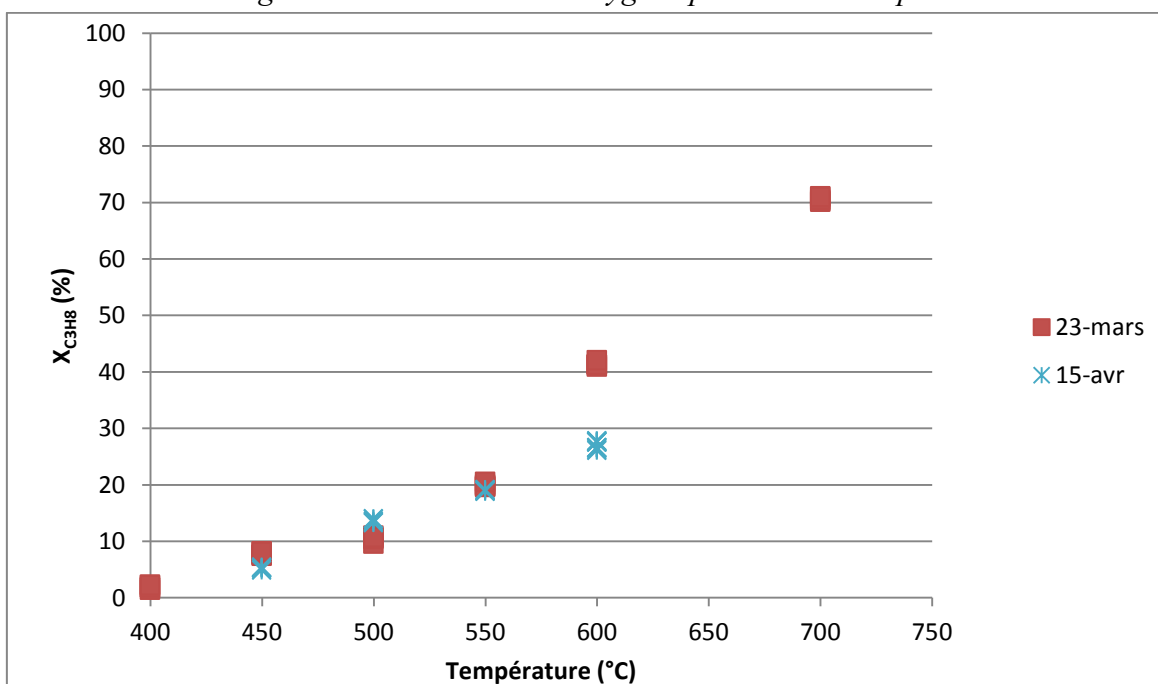


Figure 83 : Conversion en propane pour $\tau \approx 3\text{s}$ et 8 pastilles

Les conversions en réactifs ne sont pas reproductibles sur une longue période. On observe une augmentation de la conversion en oxygène. En ouvrant le réacteur, on a observé que les pastilles s'étaient transformées en poudre. Cette observation permet d'expliquer

l'augmentation de la conversion en oxygène. En effet, la surface spécifique de la poudre est supérieure à celle des pastilles, l'oxygène a donc plus de sites libres pour réagir.

On peut donc en conclure que l'oxyde de lanthane n'est pas stable au cours du temps dans nos conditions expérimentales et principalement dans notre gamme de température ($400 < T < 700^\circ\text{C}$).

3. Influence de la température sur la fraction molaire des produits

Même si l'oxyde de lanthane n'est pas stable dans nos conditions opératoires, on peut en tirer certaines conclusions concernant les voies réactionnelles des réactifs. Toutes les expériences ont été faites pour un temps de passage d'environ 3s et avec 8 pastilles.

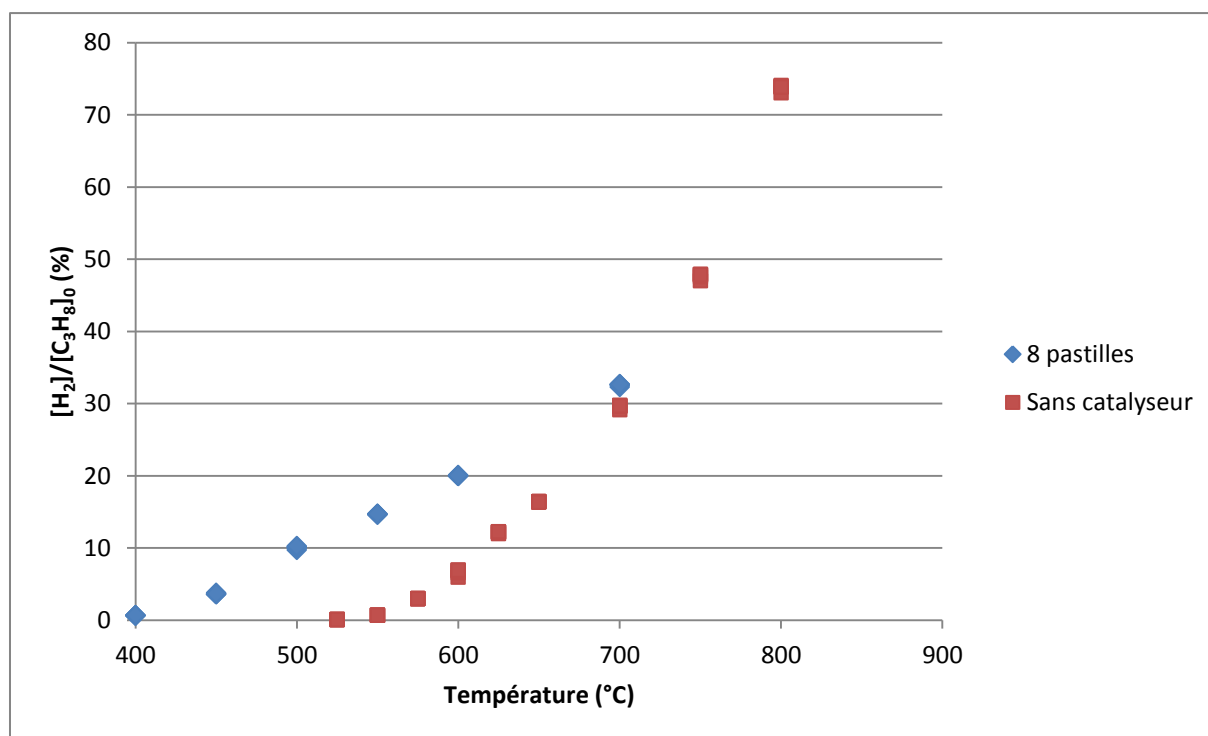


Figure 84 : Fraction molaire en hydrogène normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 3\text{s}$, 8 pastilles)

Le catalyseur a un effet sur la fraction molaire en hydrogène. La sélectivité en hydrogène est de 25% à 500°C en présence de 8 pastilles de catalyseur alors que sans catalyseur la sélectivité maximale en hydrogène est de 18% à 800°C pour un temps de passage de 3s.

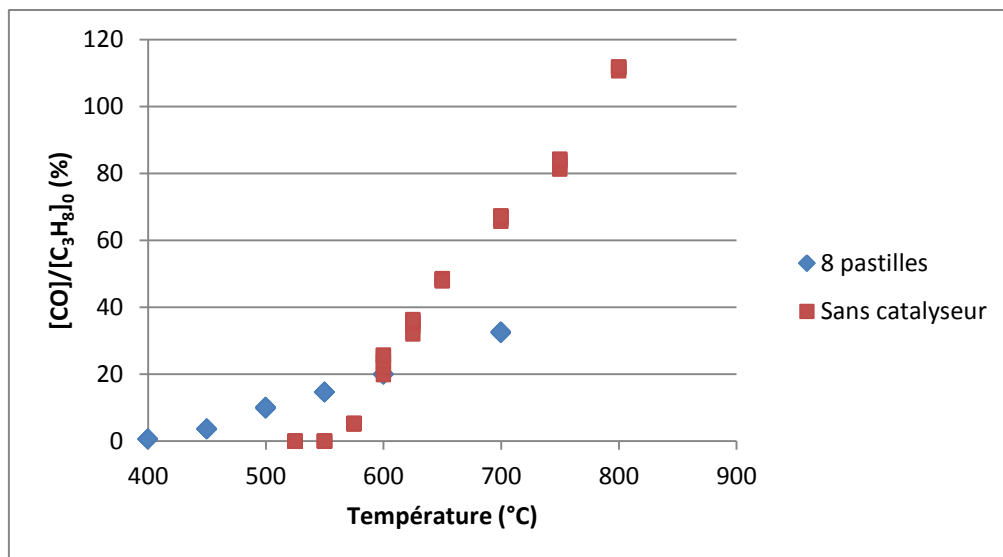


Figure 85 : Fraction molaire en monoxyde de carbone normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 3s$, 8 pastilles)

Le catalyseur permet d'obtenir une fraction molaire normée en monoxyde de carbone plus faible à haute température. En utilisant 8 pastilles de La_2O_3 , le ratio H_2/CO est de 1,6 à 450°C alors que sans catalyseur, il est de 0,66 à 800°C. Pour rappel, le gaz de synthèse doit avoir un ratio $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ pour pouvoir être utilisé dans un procédé Fischer-Tropsch.

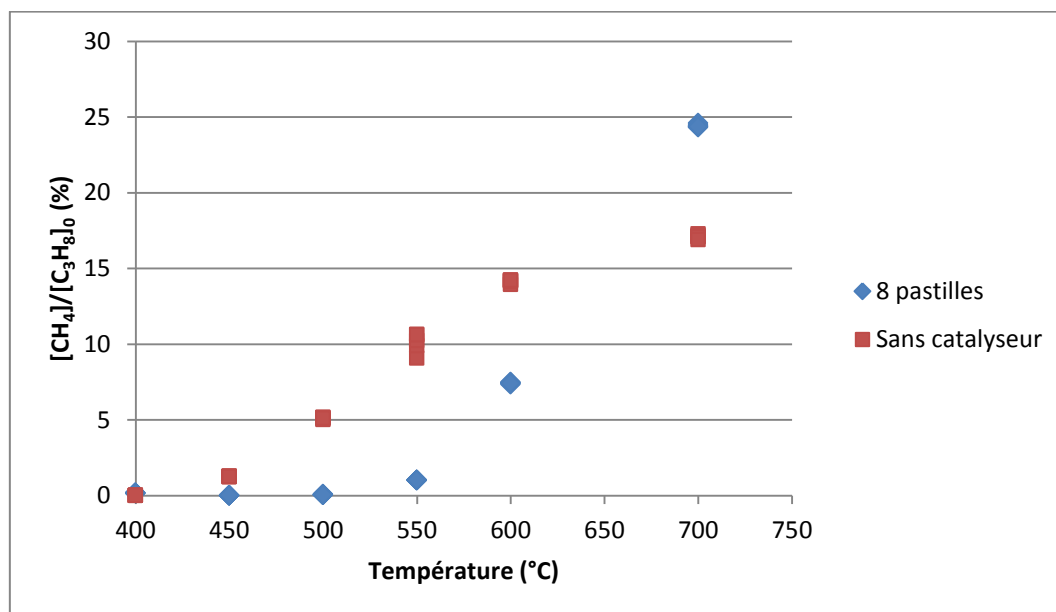


Figure 86 : Fraction molaire en méthane normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 3s$, 8 pastilles)

Entre 400 et 600°C, la fraction molaire normée en méthane en présence de 8 pastilles de catalyseur est inférieure à celle sans catalyseur. A 700°C, on observe le phénomène contraire.

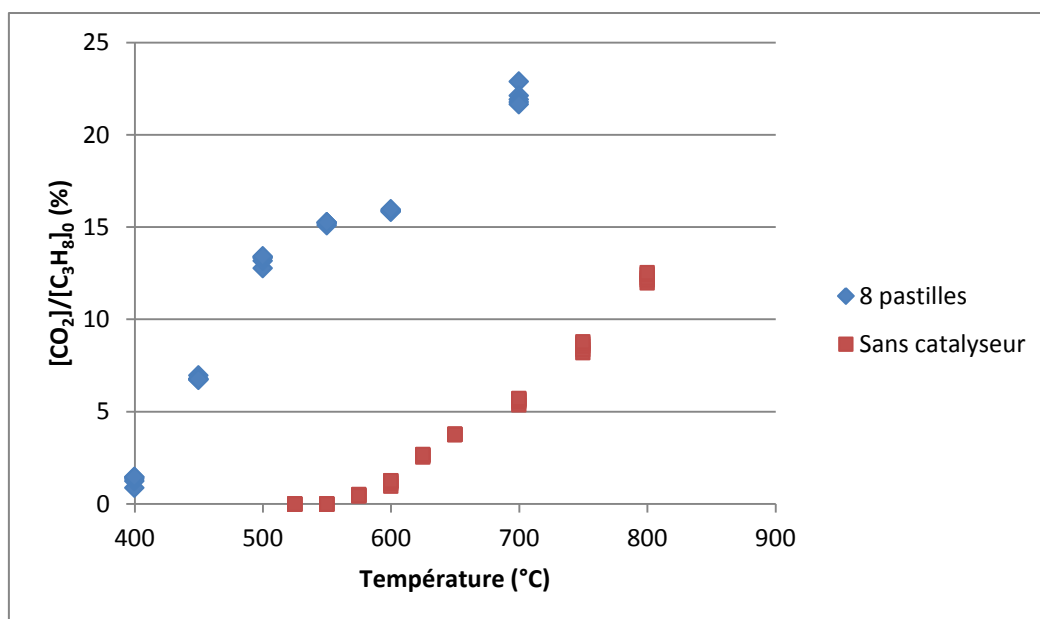
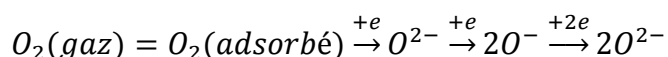


Figure 87 : Fraction molaire en dioxyde de carbone normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 3s$, 8 pastilles)

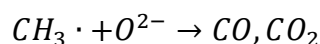
La fraction molaire normée en dioxyde de carbone est nettement supérieure en présence de 8 pastilles de catalyseur que sans catalyseur. On peut donc en conclure que le dioxyde de carbone est produit à la surface de La_2O_3 . Lacombe et al. avaient déjà observé que la formation de CO_2 avait lieu à la surface du catalyseur impliquant une lente oxydation des radicaux méthyles (Lacombe et al. 1995). La molécule CO_2 ainsi formée peut subir plusieurs étapes désorption/réadsorption.

4. Conclusion

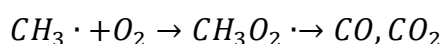
L'oxyde de lanthane est actif pour l'oxydation partielle du propane. Il est capable de produire des radicaux propyles en arrachant un radical $\text{H}\cdot$ au propane. Cependant, la nature du site actif reste incertain mais on pense qu'il est soit l'ion O^- , soit l'ion superoxyde O_2^- ou soit l'ion peroxyde O_2^{2-} . Ces trois espèces sont liées (Lin et al. 1986) (Islam et al. 1994) par :



Le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone sont formés par des réactions surfaciques :



et par des réactions en phase gazeuse :



Les réactions surfaciques sont importantes à basse température tandis que les réactions en phase gazeuse deviennent importantes avec la température.

Annexe 2 : Etude expérimentale de la réaction catalytique en présence de La_2O_3

A cause du caractère basique de La_2O_3 , la carbonation et l'hydratation de cet oxyde peut modifier son comportement catalytique. Un traitement thermique à environ 830°C est nécessaire pour régénérer l'oxyde (Bernal et al. 1993). De plus, les catalyseurs à base d'oxyde de lanthane peuvent présenter différentes phases telles que $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$, $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$ ou La_2O_3 . Ces différentes phases peuvent présenter différentes activités catalytiques mais à 850°C , il n'y a qu'une seule phase observée, il s'agit de La_2O_3 (Paul Taylor & Schrader 1991).

L'oxydation catalytique partielle du propane produit environ 3,5 torr de CO_2 pour 8 pastilles et pour un temps de passage de 3s. Comme nous travaillons à une température nettement inférieure à 830°C , il est possible que le dioxyde de carbone désactive le catalyseur. Ce phénomène expliquerait la non stabilité de La_2O_3 . De plus, nous ne sommes pas sûr que la phase du catalyseur soit toujours la même en fonction des différentes températures et donc des différentes expériences.

ANNEXE 3 : Etude expérimentale de la réaction catalytique en présence de platine

Nous avons étudié l'oxydation catalytique du propane en présence de platine. Le métal a été utilisé sous 2 formes : soit déposé sur des pastilles de quartz, soit en masse sous forme de toile.

1. Le platine supporté par des pastilles de quartz

a. Fabrication des pastilles

Un dépôt par pulvérisation plasma de platine a été réalisé sur des pastilles de quartz de 9 mm de diamètre et de 1,5 mm d'épaisseur. Ces pastilles ont été fabriqués par le Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés (GREMI) lors du programme « Catalyse et catalyseurs pour l'industrie et l'environnement ». Ce projet avait pour but la préparation de nouveaux matériaux catalytiques, la mise en place de réacteur à temps courts et la modélisation de données cinétiques pour l'oxydation partielle du gaz naturel.

Le dispositif expérimental qui permet de réaliser de tels dépôts est représenté sur la Figure 88. Un plasma d'argon basse pression (entre 1-100 mTorr) haute fréquence (100MHz) est généré dans une enceinte à vide au moyen d'une antenne spirale en acier inoxydable. Le filament hélicoïdal métallique est placé au centre du réacteur. Selon les conditions de polarisation de ce filament, les ions du plasma sont attirés et, lors de l'impact, pulvérisent des atomes métalliques de la surface du filament qui se déposent ensuite sur le substrat à recouvrir. La caractérisation et le contrôle du plasma est effectué in-situ par spectroscopie d'émission et mesures électriques (sonde de langmuir). (Thomann et al. 2002)

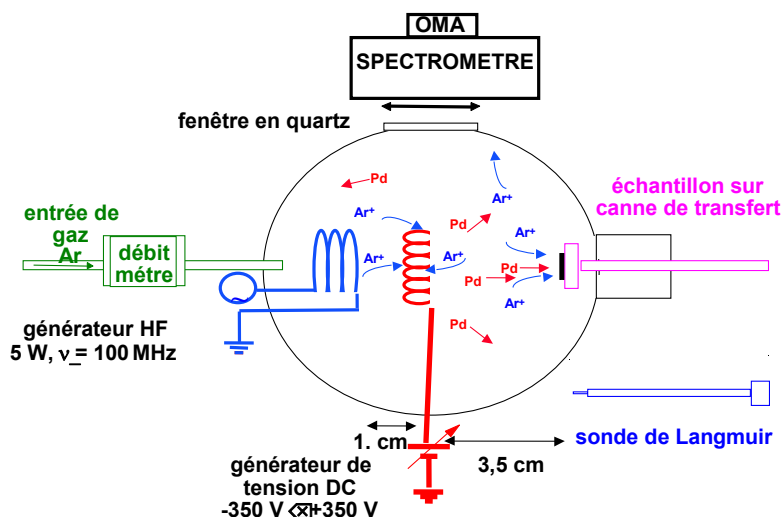


Figure 88 : Dispositif expérimental

b. Influence de la température

On avait à notre disposition deux séries de 4 pastilles. Leur différence réside dans leur méthode de dépôt :

- Série A : 1 mTorr, -350V
- Série B : 1 mTorr, -100V

Lors de ce projet, ils ont constaté que pour la série B, une seconde nucléation est observée. Pour la série A, aucun agrégat ne peut être mis en évidence, et la couche continue est rapidement atteinte.

Nous avons réalisé tout d'abord des manipulations avec la série A pour un temps de passage d'environ 3s, une température comprise entre 400 et 700°C, un ratio $O_2/C_3H_8=3/2$ et 4 pastilles de catalyseur.

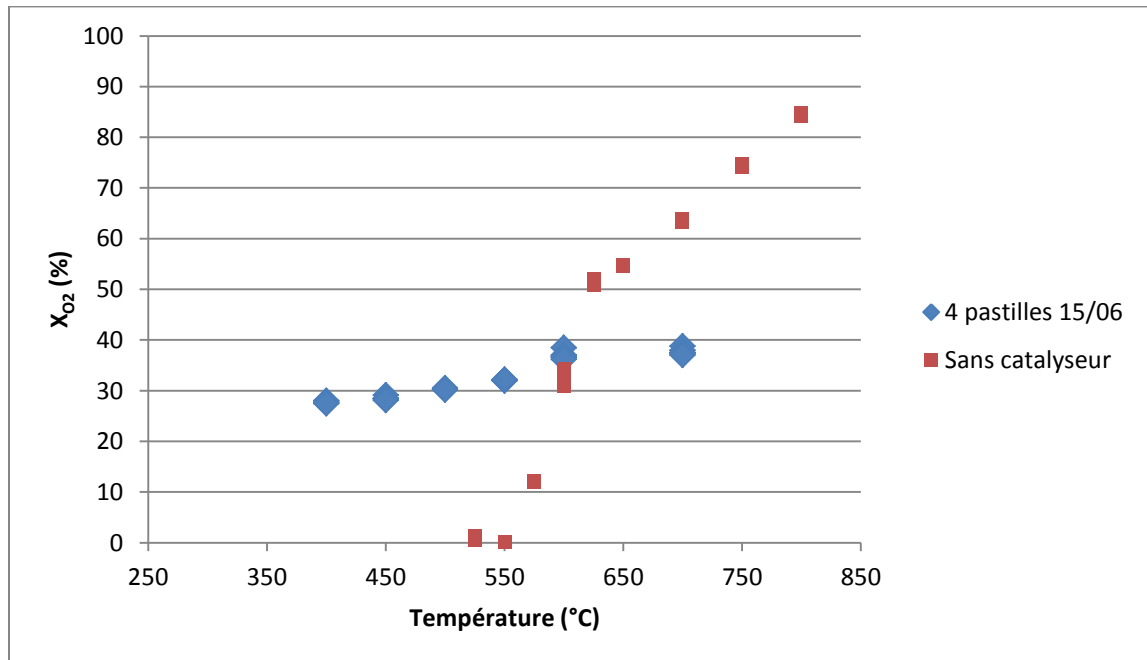


Figure 89 : Conversion de l'oxygène pour la série A pour $\tau \approx 3s$

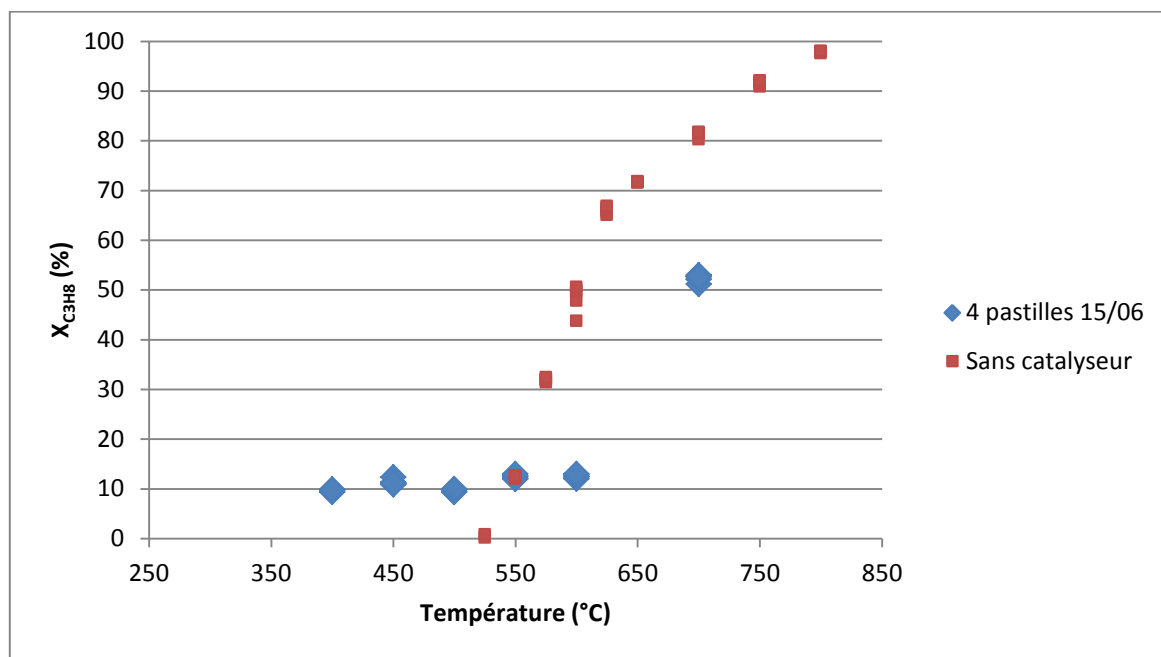


Figure 90 : Conversion du propane pour la série A pour $\tau \approx 3s$

On observe une conversion en réactifs à basse température assez importante ($X_{O_2} = 27\%$ et $X_{C_3H_8} = 9\%$) à 400°C.

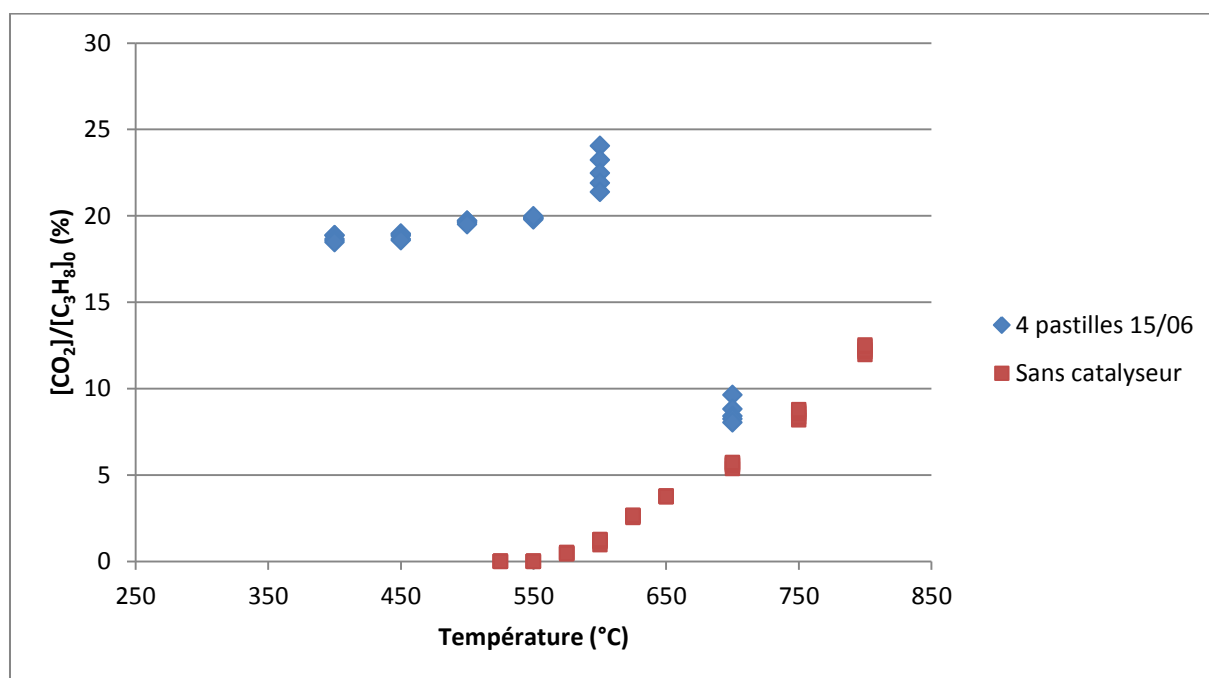


Figure 91 : Fraction molaire en dioxyde de carbone normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 3s$, 4 pastilles) pour la série A

On observe une forte fraction molaire normée en dioxyde de carbone à basse température qui diminue lorsqu'on augmente la température. La fraction molaire normée en CO_2 diminue vers 600°C . Cette diminution correspond à l'augmentation de la conversion des réactifs.

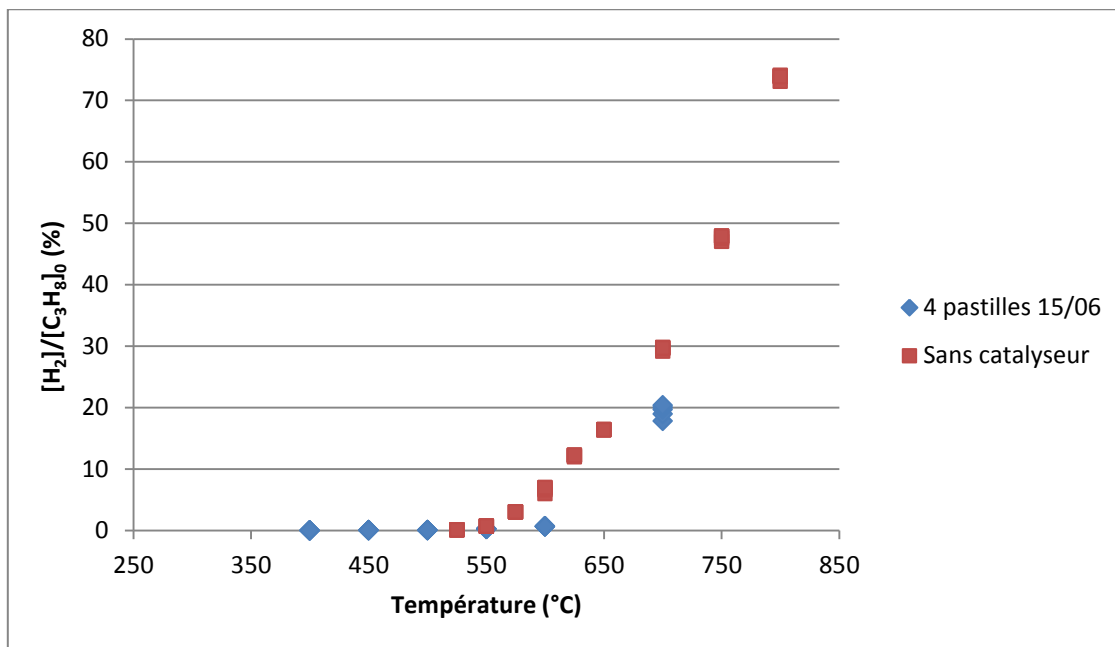


Figure 92 : Fraction molaire en hydrogène normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 3s$, 4 pastilles) pour la série A

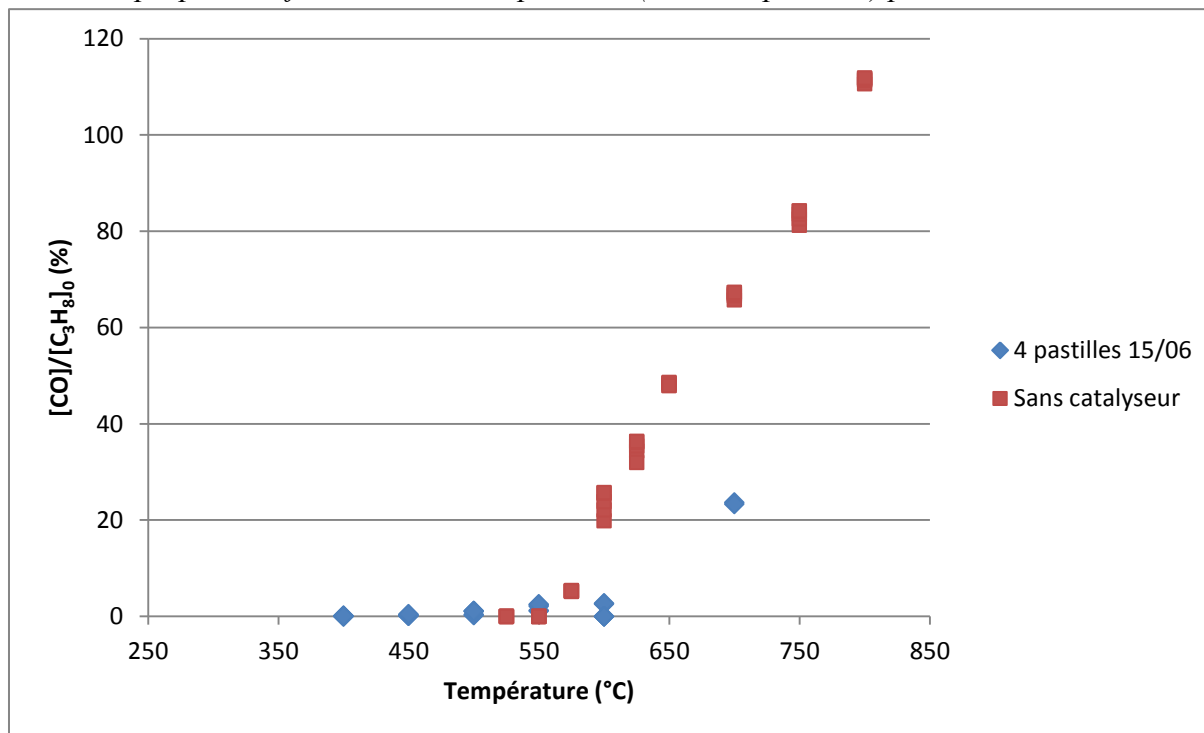


Figure 93 : Fraction molaire en monoxyde de carbone normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 3s$, 4 pastilles) pour la série A

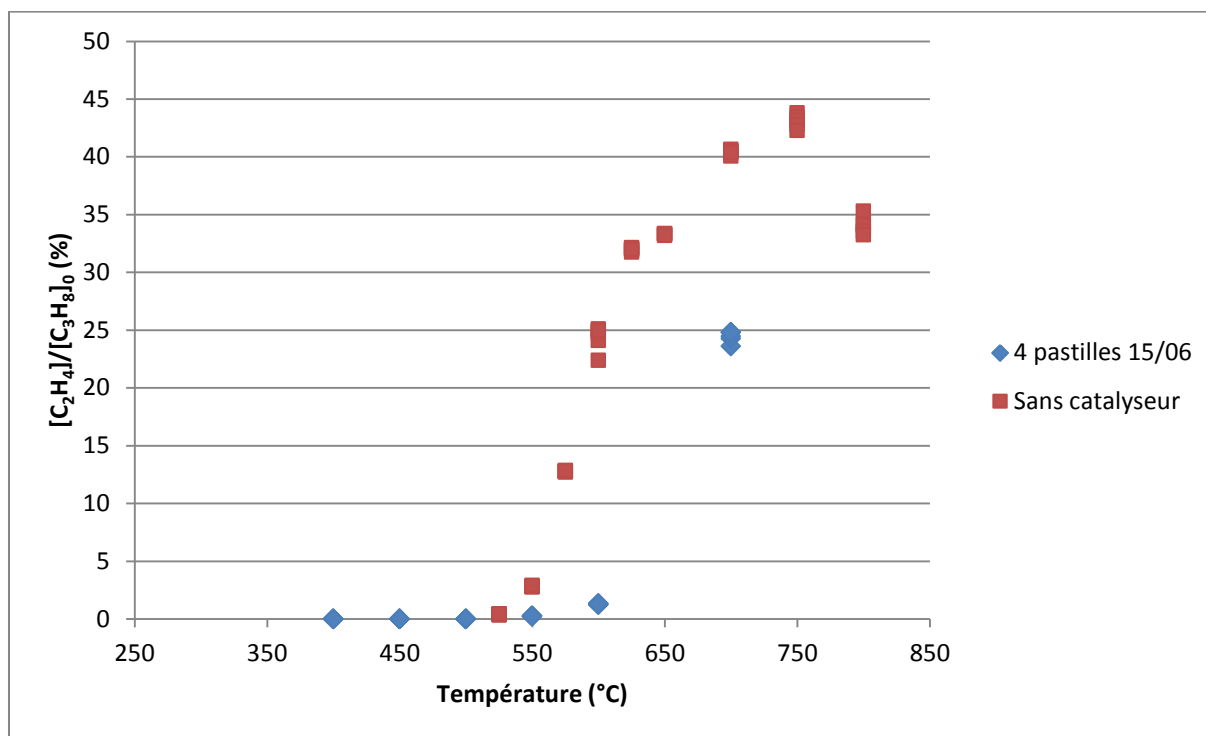


Figure 94 : Fraction molaire en éthylène normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 3s$, 4 pastilles) pour la série A

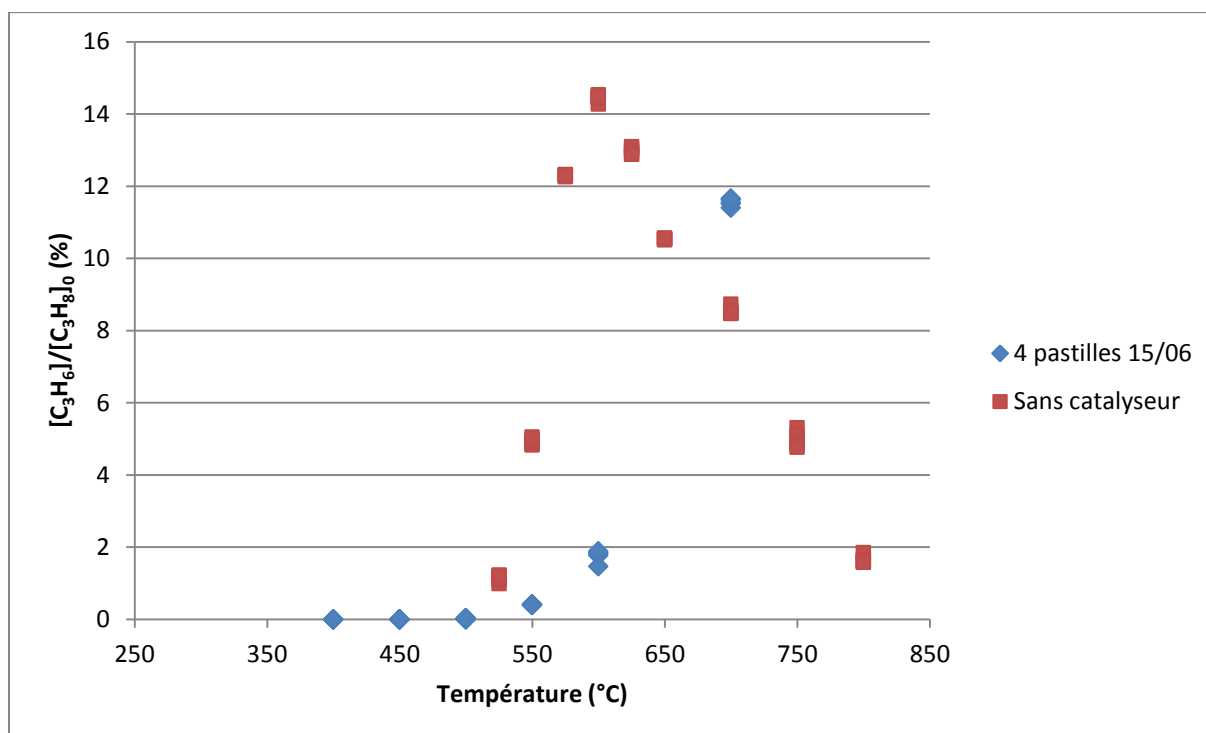


Figure 95 : Fraction molaire en propylène normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 3s$, 4 pastilles) pour la série A

En conclusion, pour $\tau = 3s$:

- $x(H_2)_{cata} < x(H_2)_{sans\ cata}$
- $x(CO)_{cata} < x(CO)_{sans\ cata}$
- $x(C_2H_4)_{cata} < x(C_2H_4)_{sans\ cata}$
- $x(CH_4)_{cata} < x(CH_4)_{sans\ cata}$
- $x(C_2H_6)_{cata} < x(C_2H_6)_{sans\ cata}$
- $400 < T < 650^\circ C$ $x(C_3H_6)_{cata} < x(C_3H_6)_{sans\ cata}$ et $T=700^\circ C$ $x(C_3H_6)_{cata} > x(C_3H_6)_{sans\ cata}$

On peut observer que le platine est bien actif pour l'oxydation du propane. Les pastilles de platine ne permettent pas de produire plus d'hydrogène ou d'oléfines. Il réalise plutôt une oxydation totale du propane. En effet à $400^\circ C$, la sélectivité en dioxyde de carbone est de 50-60%.

c. Influence du ratio O_2/C_3H_8

Nous avons remarqué en phase gazeuse, que le ratio $O_2/C_3H_8 = 1$ permettait d'avoir une production importante d'oléfines. C'est pourquoi nous avons fait varier le ratio O_2/C_3H_8 entre 1 et 2. Toutes ces expériences ont été réalisées pour un temps de passage d'environ 3s.

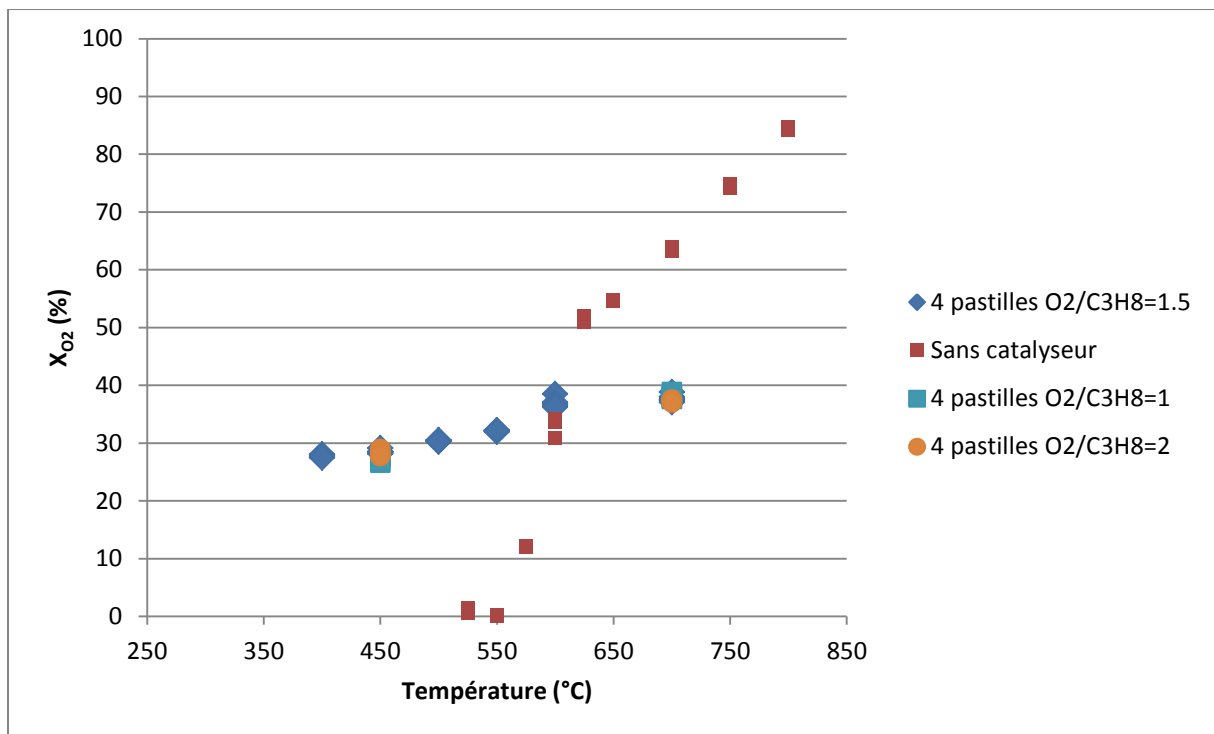


Figure 96 : Conversion de l'oxygène pour la série A pour $\tau \approx 3s$

La variation du ratio O_2/C_3H_8 n'a aucune influence sur la conversion en oxygène.

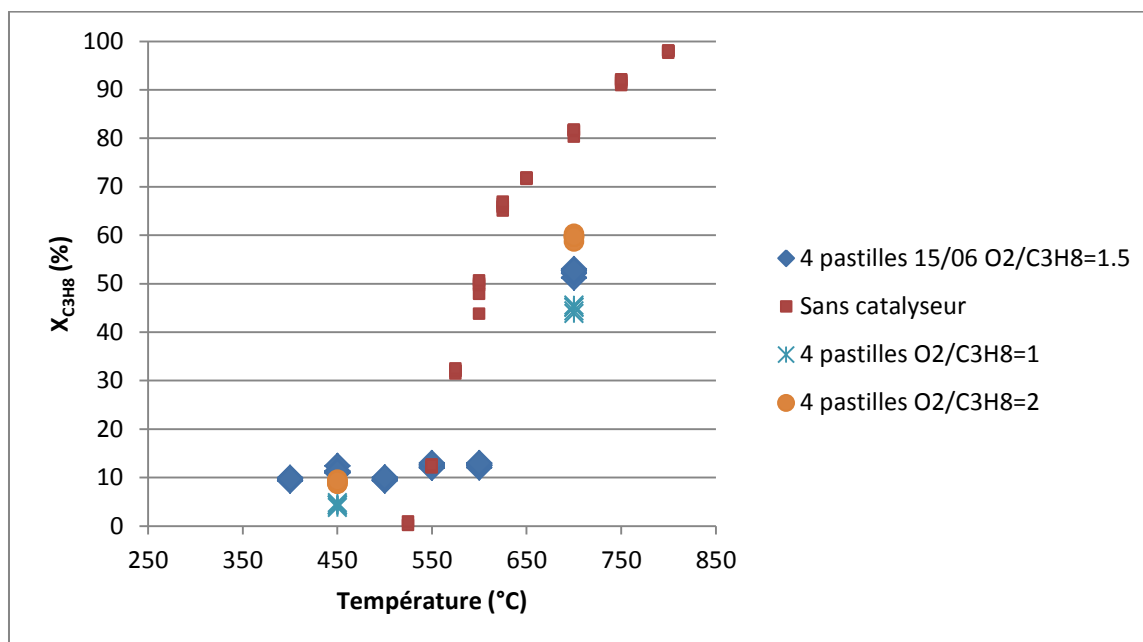


Figure 97 : Conversion du propane pour la série A pour $\tau \approx 3s$

Le ratio O_2/C_3H_8 a une légère influence sur la conversion du propane. Plus le ratio O_2/C_3H_8 est faible, plus la conversion l'est aussi.

Globalement, quand on augmente le ratio, on augmente la fraction molaire des produits.

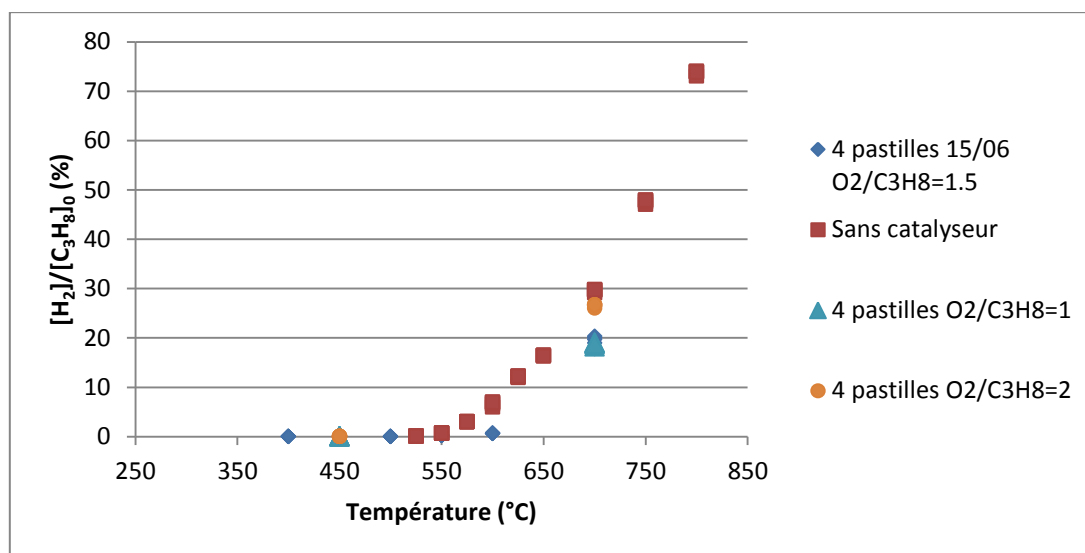


Figure 98 : Fraction molaire en hydrogène normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 3s$, 4 pastilles) pour la série A

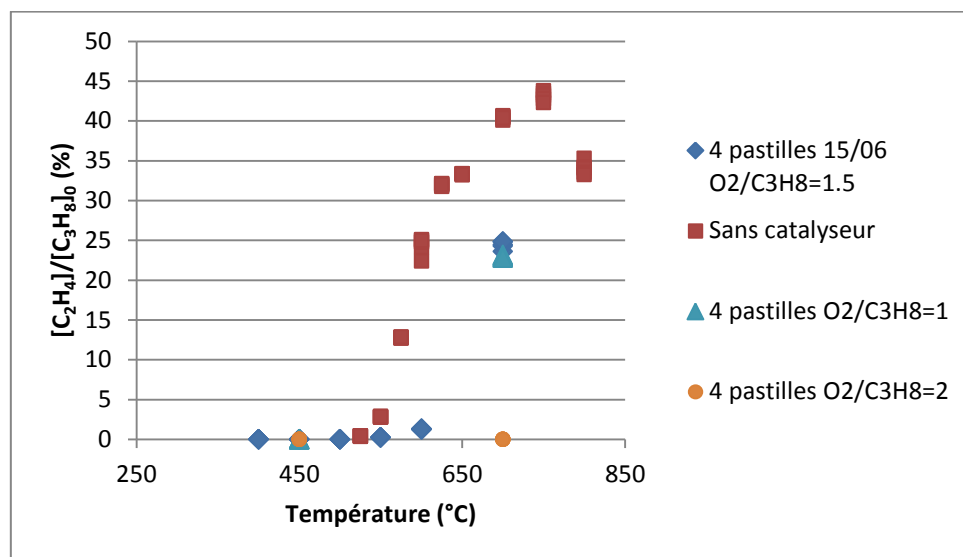


Figure 99 : Fraction molaire en éthylène normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 3s$, 4 pastilles) pour la série A

d. Influence du temps de passage

En phase gazeuse, lorsqu'on augmente le temps de passage on augmente la conversion des réactifs et également la fraction molaire des produits. Nous avons donc fait varier le temps de passage entre 1 et 6 secondes et pour un ratio $O_2/C_3H_8=3/2$.

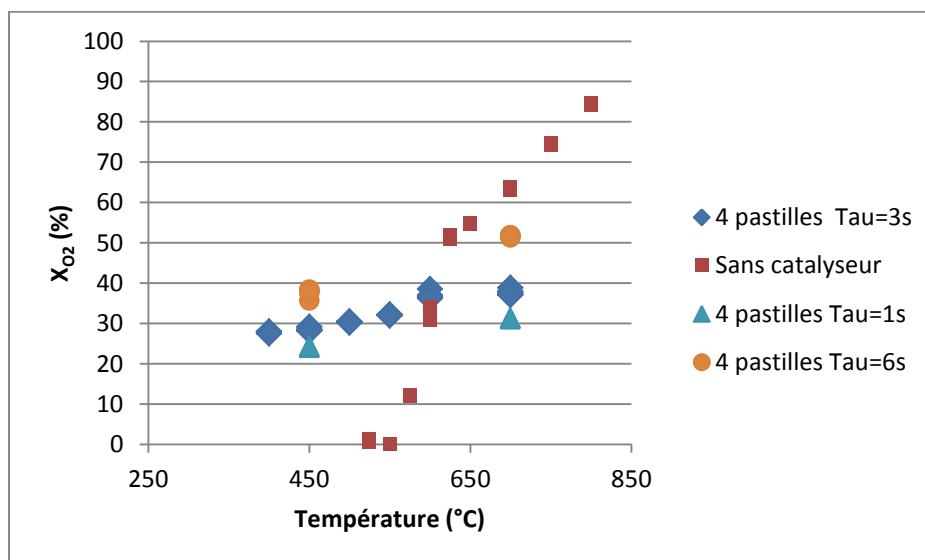


Figure 100 : Conversion de l'oxygène pour la série A pour $\tau \approx 3s$

Ces résultats sont cohérents avec ceux de la phase gazeuse, lorsqu'on augmente le temps de passage, on augmente la conversion. Ce phénomène est plus marqué sur la conversion du propane que sur la conversion de l'oxygène.

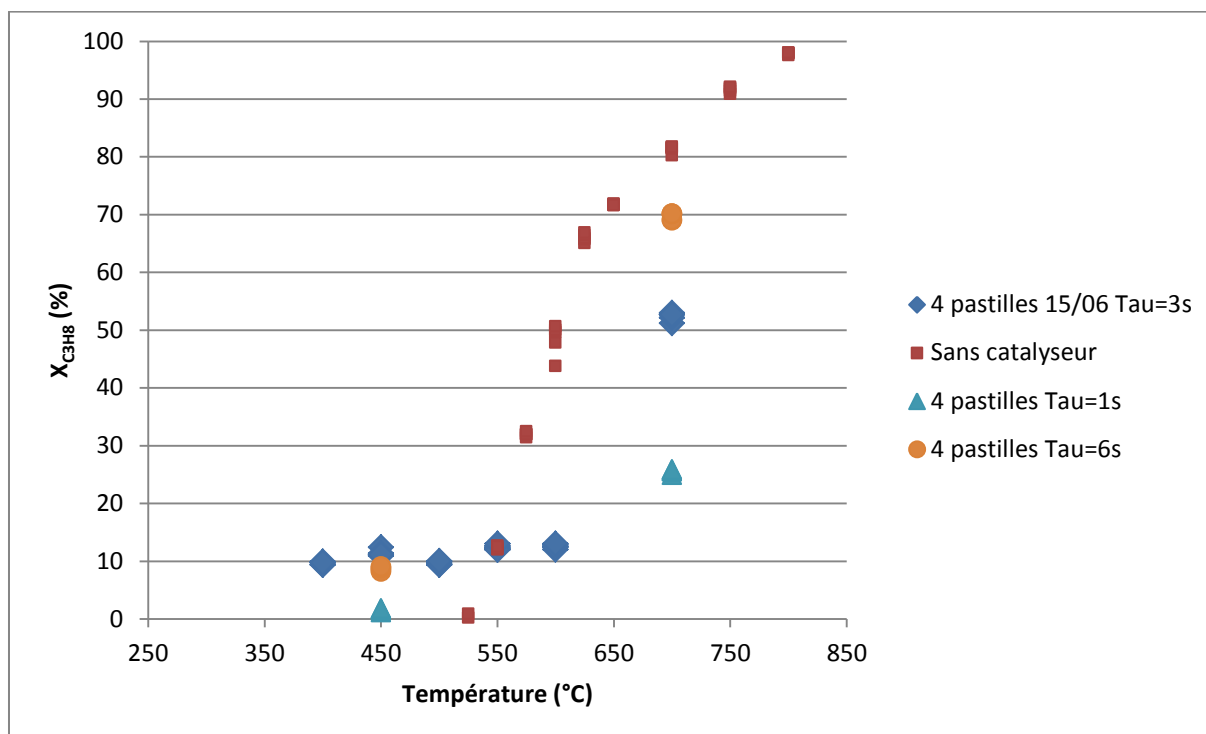


Figure 101 : Conversion du propane pour la série A pour $\tau \approx 3s$

La fraction molaire des produits augmente avec le temps de passage. Pour $\tau = 6s$ et $T = 700^\circ\text{C}$, la fraction molaire normée en hydrogène avec 4 pastilles de platine est supérieure à celle sans catalyseur, on obtient une sélectivité de 10%. Pour $\tau = 6s$ et $T > 700^\circ\text{C}$, on obtient une fraction molaire normée en oléfine avec catalyseur supérieure à celle sans catalyseur. A $T = 700^\circ\text{C}$, la sélectivité en oléfines est de 50% en présence de 4 pastilles de platine.

e. Influence de la fabrication des pastilles de catalyseur

Nous avons voulu réaliser des expériences avec la série B de pastilles de platine (100 mTorr, -100V).

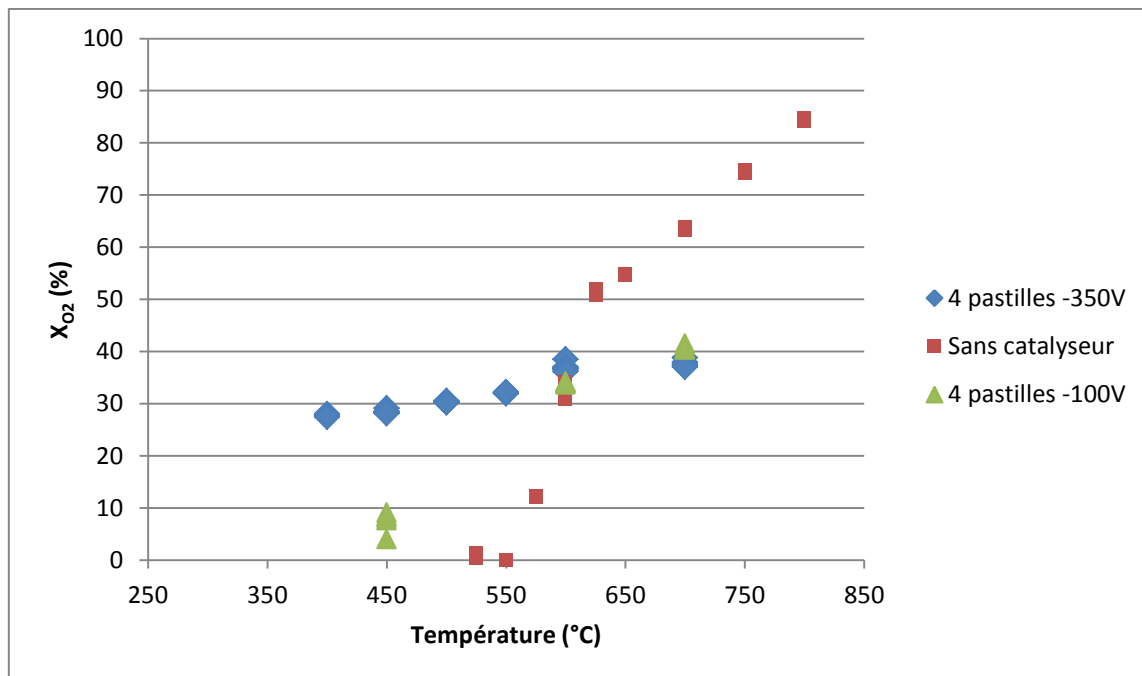


Figure 102 : Conversion de l'oxygène pour la série A et B à $\tau \approx 3s$

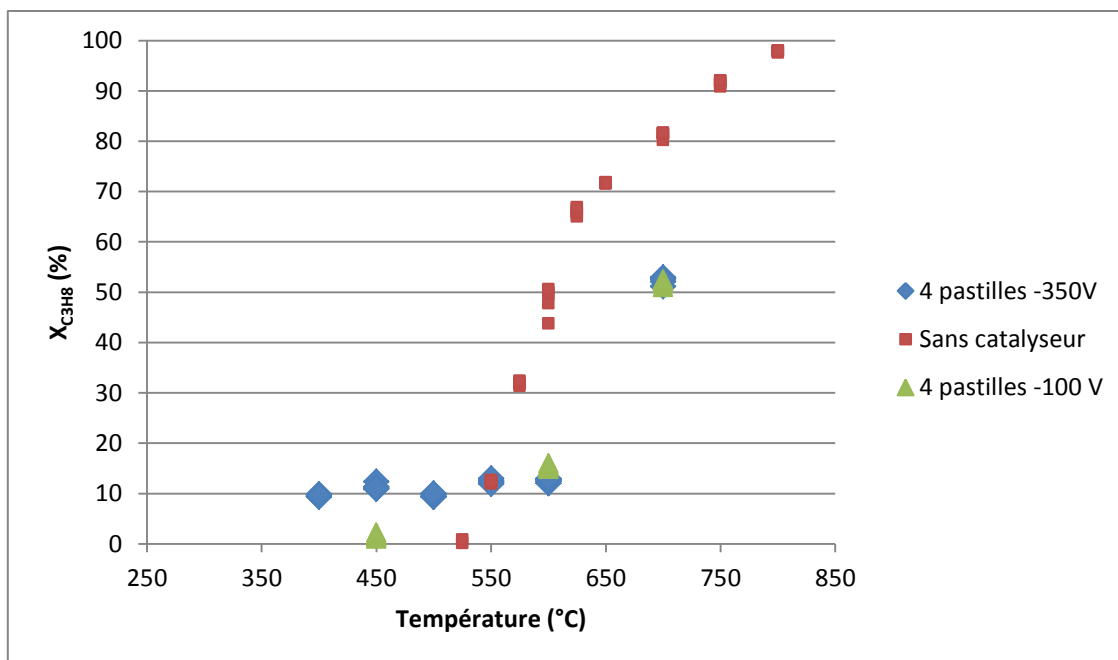
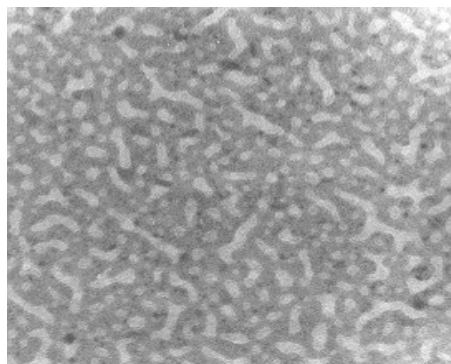
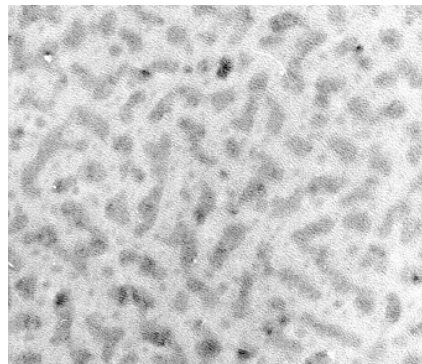


Figure 103 : Conversion du propane pour la série A et B à $\tau \approx 3s$

On observe qu'à basse température la conversion pour la série B est plus faible que pour la série A.



1 mTorr, -350V, 2min,
phase non définie



1 mTorr, -100V,
Seconde nucléation

Ces photos sont des images des films synthétisés dans deux différentes conditions et contenant environ la même quantité de métal déposé, soit 10^{16} at/cm². On peut voir que pour la série A (1 mTorr, -350V) il y a plus de site à la surface. Cette observation est conforme à nos résultats, plus il y a de site à la surface du catalyseur, plus la conversion des réactifs est grande. On devrait pouvoir vérifier ce phénomène par la fraction molaire normée en CO₂.

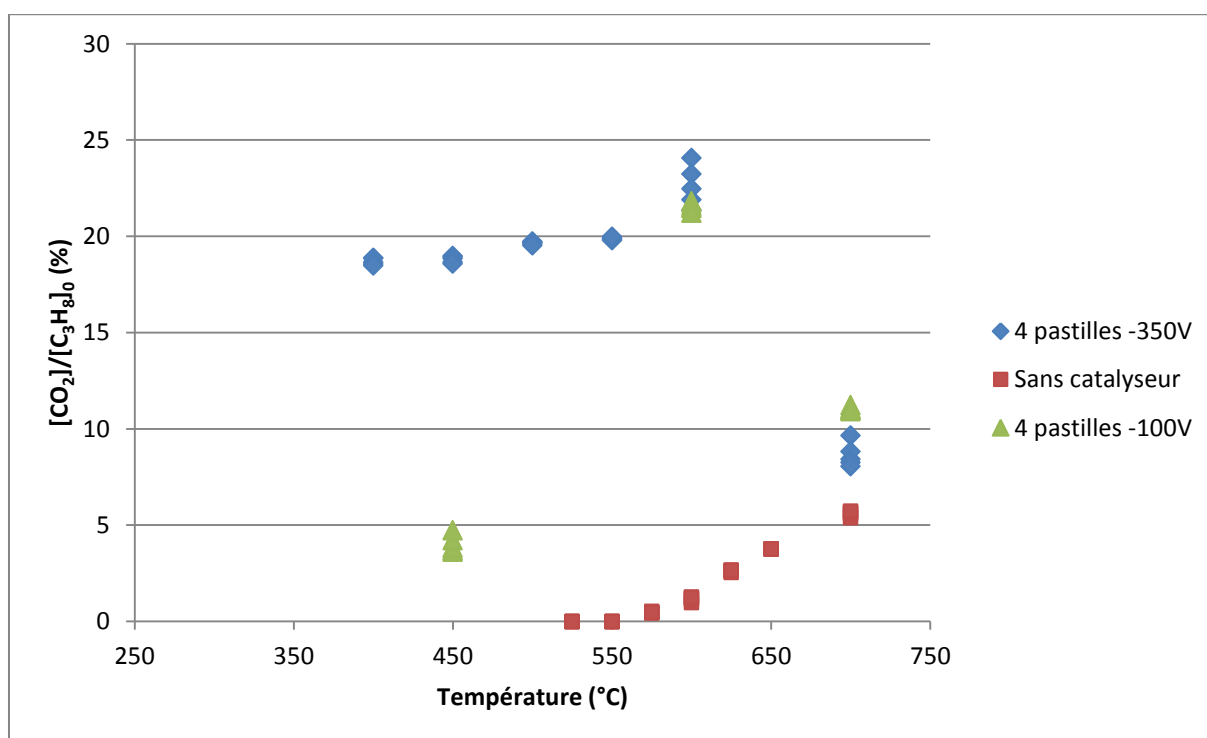


Figure 104 : Fraction molaire en dioxyde de carbone normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 3s$, 4 pastilles) pour la série A et B

Le dioxyde de carbone étant majoritairement produit à la surface du catalyseur, plus la surface spécifique est grande, plus la fraction molaire en CO_2 l'est aussi. Nos résultats pour les deux séries sont conformes aux observations au microscope.

f. Conclusion

Lorsque nous avons ouvert le réacteur, nous avons observé qu'il n'y avait plus de dépôt apparent sur les pastilles de la série A. Nous avons refait des manipulations avec ces mêmes pastilles pour un temps de passage de 3s. Il existe encore un effet catalytique mais qui n'est pas conforme avec les résultats précédents.

Nous avons ensuite enlevé les pastilles de platine et avons réalisé une expérience à un temps de passage de 3s. A 450°C , nous remarquons une conversion en oxygène, qui n'était pas observable dans les manipulations précédentes sans catalyseur. Nous pouvons donc en conclure que le platine s'est déposé sur les parois du réacteur. Nous avons lu que l'affinité du platine avec les autres matériaux est très faible. Ce qui pourrait expliquer le fait que le platine ne soit pas resté sur les pastilles de quartz.

Nous avons observé grâce à ces expériences que la combustion du propane en présence de platine pouvait avoir lieu à partir de 400°C . Si on réalisait cette réaction à basse température et en présence d'air, cela aurait l'avantage de produire peu d'oxyde d'azote. En effet, la formation de NO_x se fait à partir de 1000°C .

2. Toile de platine

a. Influence de la température

Nous avons réalisé des expériences avec une toile de platine. Le diamètre des fibres est de 90 μm et comprends 256 mailles par cm^2 . Son poids initial avant la première expérience était de 0,416g.

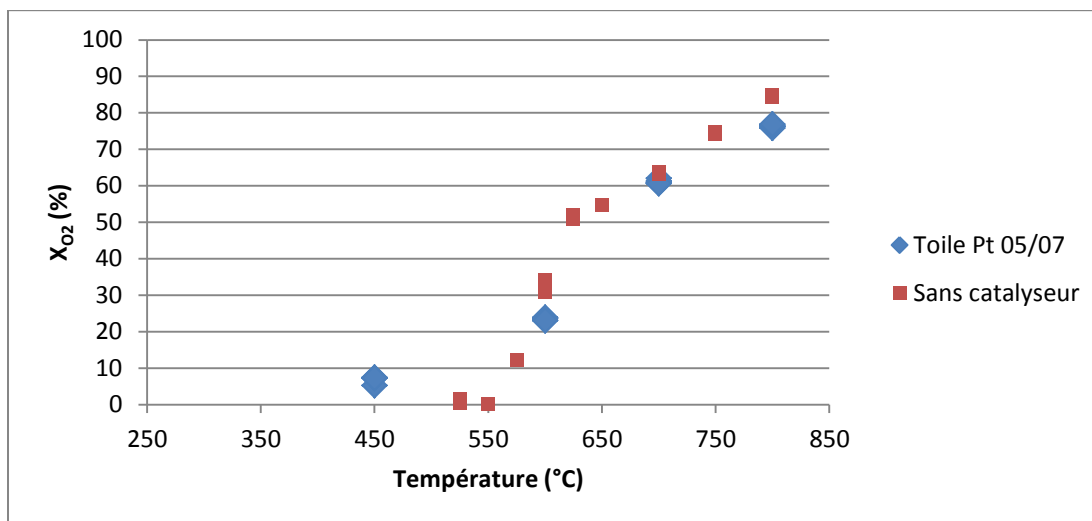


Figure 105 : Conversion de l'oxygène à $\tau \approx 3s$

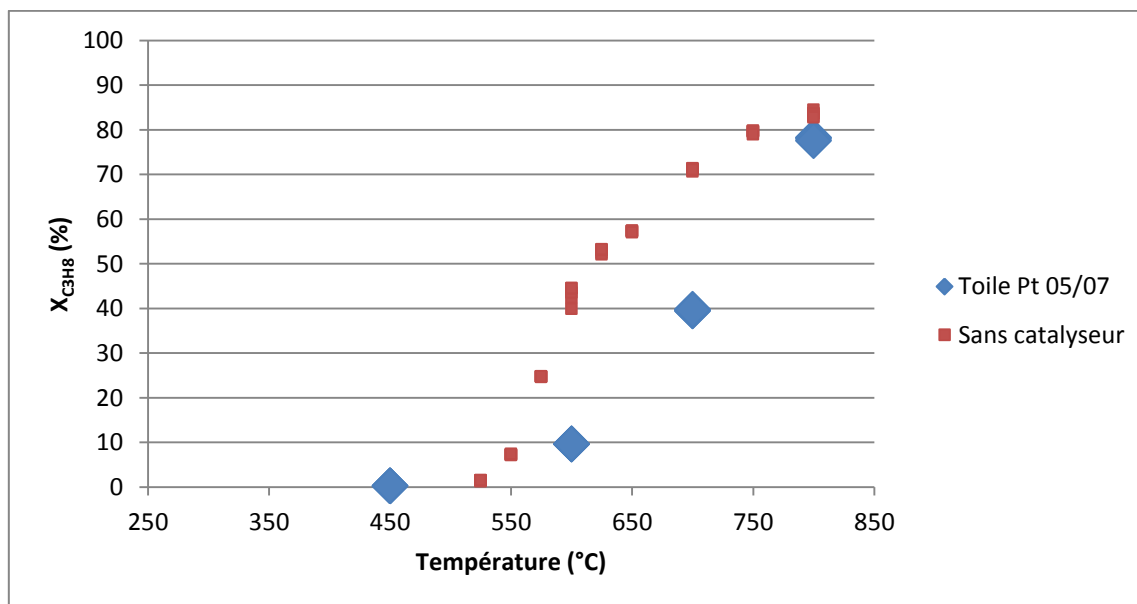


Figure 106 : Conversion du propane à $\tau \approx 3s$

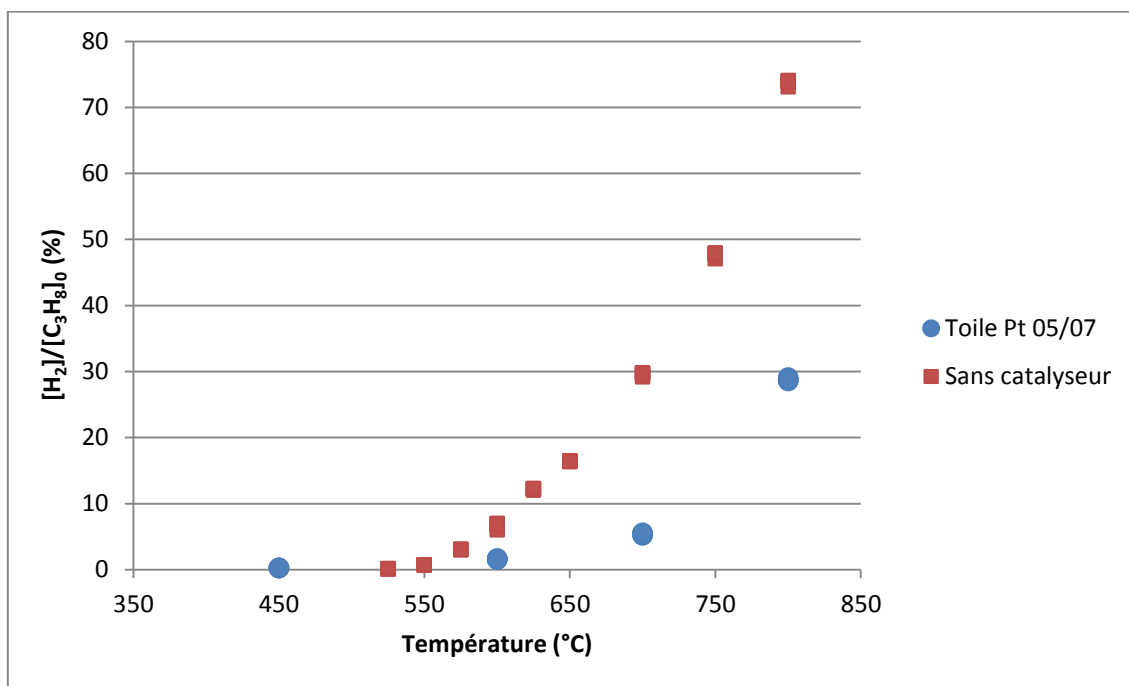


Figure 107 : Fraction molaire en hydrogène normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 3s$, toile)

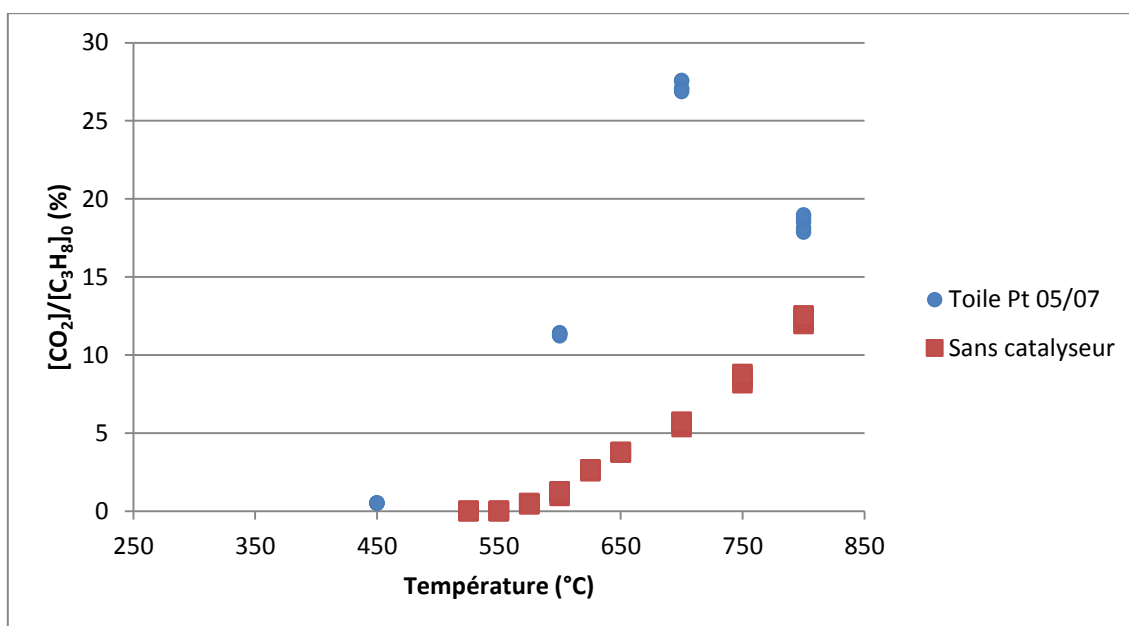


Figure 108 : Fraction molaire en dioxyde de carbone normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 3s$, toile)

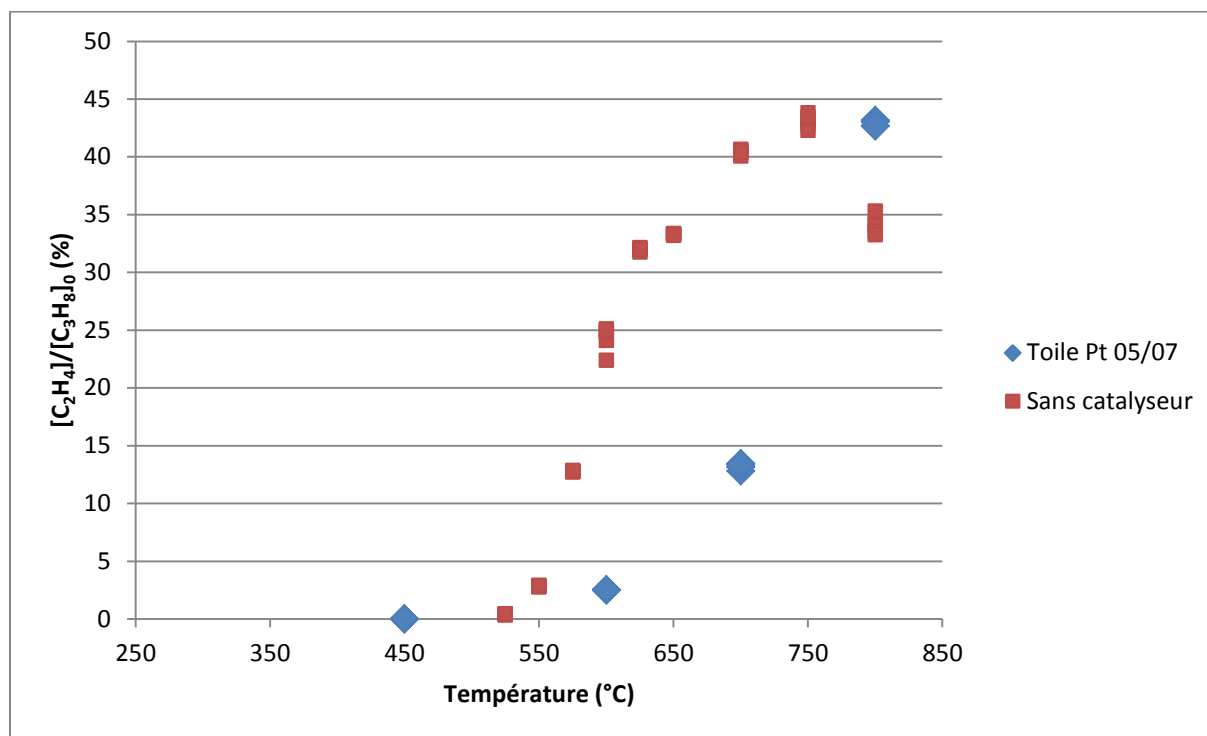


Figure 109 : Fraction molaire en éthylène normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 3s$, toile)

Ces premiers résultats suggèrent que le platine sous cette forme est moins efficace que les pastilles. On peut penser que la toile de platine est peu poreuse. On supposera que la surface spécifique est la surface géométrique de la toile. Connaissant la masse du morceau de toile ($m = 0,416g$) et la masse volumique du platine ($\rho_{\text{platine}} = 21,45 \text{ g.cm}^{-3}$), on peut en déduire le volume du morceau si il était plein ($V = 0,019 \text{ cm}^3$). Le diamètre des fils étant de $90 \mu\text{m}$, on peut calculer la longueur si il n'y avait qu'un fil qui constituait la toile ($l = 2,98 \text{ m}$). La surface étant en contact avec le gaz est de $8,43 \text{ cm}^2$ (= périmètre du fil * longueur du fil).

Ces résultats de plus confirment que le platine est actif pour la combustion totale du propane et que le dioxyde de carbone est principalement produit à la surface du catalyseur.

Pour un temps de passage de 3s et pour toute la gamme de température, la majorité des produits sont en plus faible quantité que sans catalyseur sauf pour le dioxyde de carbone qui est nettement supérieure. Sauf à $T = 800^\circ\text{C}$, les fractions molaires en C_2H_4 , C_2H_6 et C_3H_6 sont supérieures à celle sans catalyseur.

Une fois cette première série de manipulation réalisée, nous avons repesé la toile ($m = 0,423g$). La toile fut ensuite conservée à l'air libre puis nous l'avons repesé et elle avait repris son poids d'origine. Cette prise de poids pourrait s'expliquer par la formation de vapeur d'eau au cours de la réaction. La vapeur d'eau se serait condensée sur le catalyseur au cours du refroidissement du réacteur. Le platine est actif pour la combustion catalytique du propane,

les principaux produits sont donc l'eau et le dioxyde de carbone. D'ailleurs à 800°C, le bilan oxygéné n'est bouclé qu'à environ 50% $\left(BO = \frac{2x_{O_2}^s + x_{CO}^s + 2x_{CO_2}^s}{2x_{O_2}^e} \right)$.

b. Test de reproductibilité

Nous avons réalisé à nouveau cette manipulation 15 jours après, nous avons observé une bonne reproductibilité sur les composés carbonés. Sur les composés oxygénés (O₂, CO et CO₂), il y a une mauvaise reproductibilité. Pour chaque condition, on réalise 5 analyses pour vérifier les résultats de chromatographie. Or dans ce cas, les fractions molaires ne sont pas les mêmes. On observe ce phénomène plus particulièrement à 600°C.

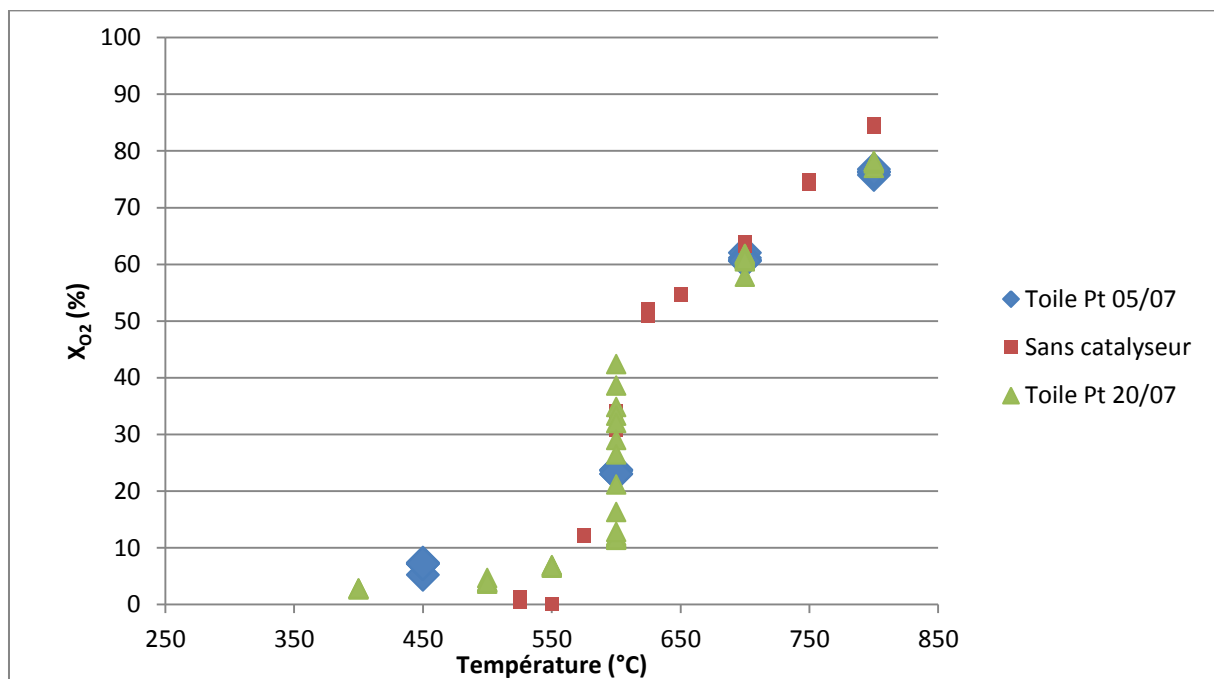


Figure 110 : Conversion de l'oxygène à 15 jours d'intervalle pour $\tau \approx 3s$

c. Influence du temps de passage

Nous avons voulu voir l'influence du temps de passage sur notre réaction. Pour cela nous avons modifié les débits pour que le temps de passage soit égal à 1 et 6 secondes.

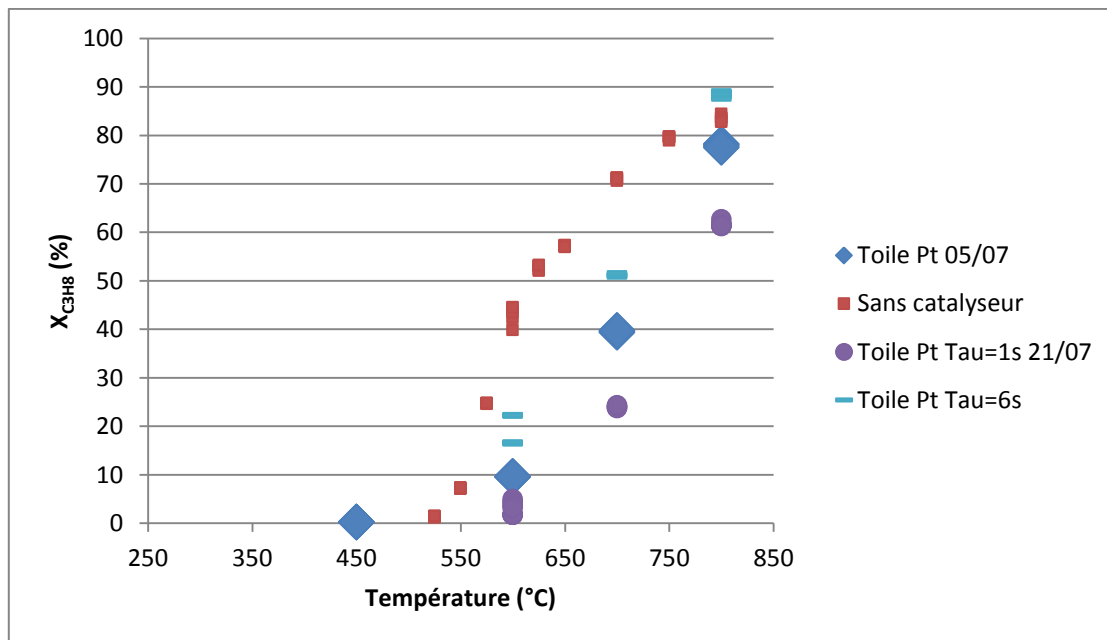


Figure 111 : Conversion du propane pour $\tau \approx 1s$ et $\tau \approx 6s$

Pour la majorité des produits, leur fraction molaire augmente avec le temps de passage. Mais pour C_2H_6 et C_3H_6 , on observe l'inverse à $800^\circ C$, la fraction molaire diminue avec le temps de passage. A $800^\circ C$, on obtient des résultats intéressants. La fraction molaire normée en C_2H_4 en présence de toile de catalyseur et pour un temps de passage de 6s est supérieure à celle sans catalyseur et pour un temps de passage de 3s. On observe la même chose pour C_2H_6 et C_3H_6 .

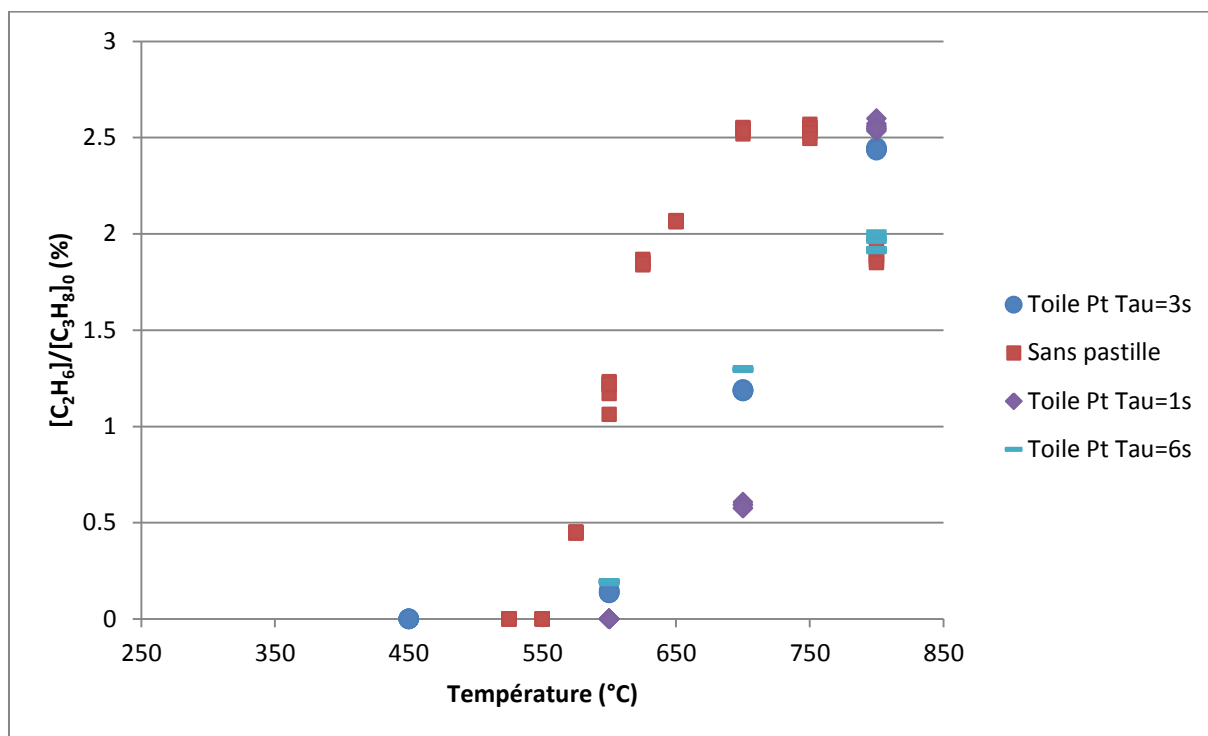


Figure 112 : Fraction molaire en éthane normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 1-3-6$ s, toile)

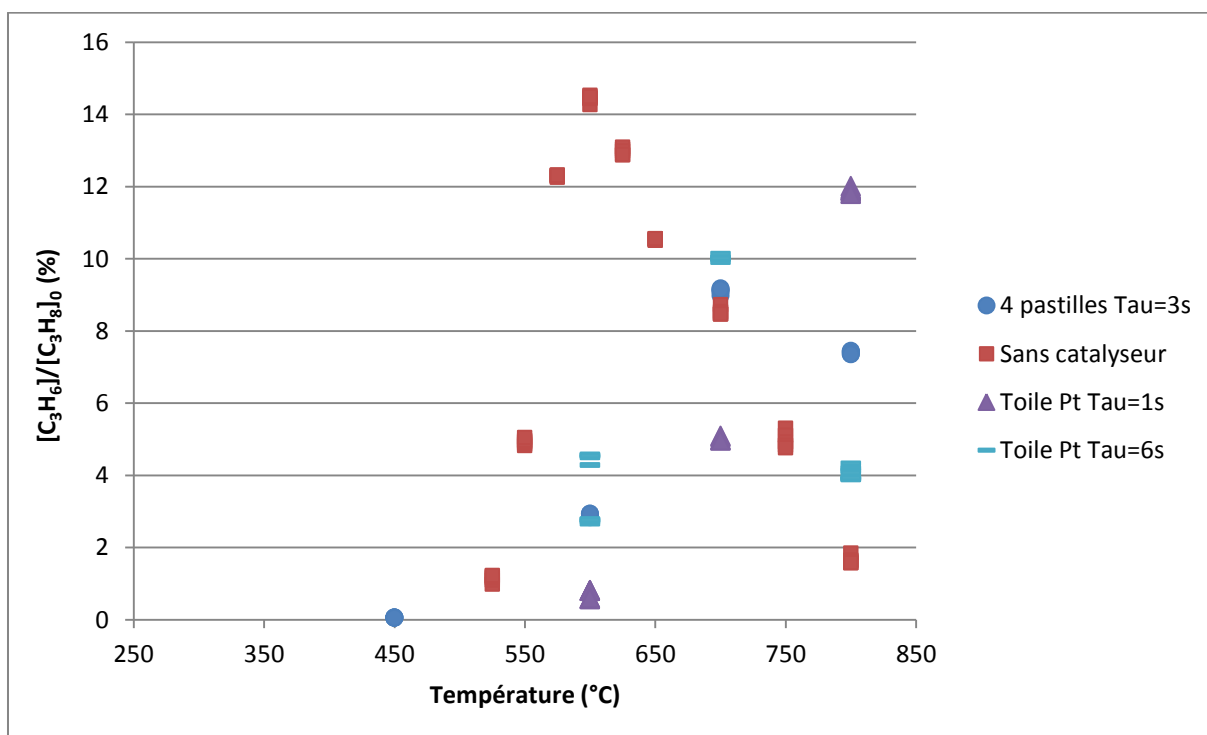


Figure 113 : Fraction molaire en propylène normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température ($\tau \approx 1-3-6$ s, toile)

3. Conclusion des expériences avec le platine

Le platine (sous les 2 formes) est actif pour l'oxydation totale du propane. Les expériences montrent qu'à 400°C, seuls les produits issus de la combustion sont formés. Au-dessus de cette température, on observe d'autres produits tels que les oléfines, l'hydrogène et le monoxyde de carbone. Beretta et al. avaient déjà remarqué ce phénomène (Beretta, Forzatti, et al. 1999).

L'oxydation du propane à basse température est majoritairement catalytique. La fraction molaire en dioxyde de carbone est nettement supérieure en présence de catalyseur que sans catalyseur. De plus, pour les mêmes conditions opératoires et pour une aire spécifique de catalyseur différente, nous n'obtenons pas la même quantité de CO₂. Cela nous permet de confirmer que le dioxyde de carbone est produit par un mécanisme à la surface du catalyseur.

A haute température (800°C), on obtient plus d'oléfines que sans catalyseur. On peut remarquer qu'à basse température (600°C), la production d'oléfines diminue avec la quantité de catalyseur. En effet, à 600°C on obtient plus d'oléfines avec la feuille de platine qu'avec les 4 pastilles de catalyseur. On observe la même chose pour le méthane. Beretta et al. avaient aussi observé cela (Beretta, Piovesan, et al. 1999). Ils ont expliqué cela par le fait que les réactions en phase gazeuse sont responsables de la formation des oléfines et que le catalyseur permettrait une consommation partielle du propylène, de l'éthylène et du méthane.

Lorsqu'on augmente le ratio O₂/C₃H₈, cela augmente la fraction molaire des différents produits. Lorsqu'on augmente le temps de passage, cela augmente la fraction molaire des produits sauf à 800 °C pour C₂H₆ et C₃H₆ où on observe le phénomène inverse.

Le platine est un catalyseur actif pour l'oxydation totale du propane, le principal produit dosé est le dioxyde de carbone. Il ne convient pas pour la production d'hydrogène et de monoxyde de carbone, c'est pourquoi nous ne l'avons pas choisi pour une étude paramétrique de l'oxydation partielle catalytique du propane.

ANNEXE 4 : Etude expérimentale de la réaction catalytique en présence de MgO

Nous avons étudié l'oxydation catalytique du propane avec de l'oxyde de magnésium. Une diffraction des rayons X d'un échantillon de MgO a montré que ce catalyseur est non hydraté et non carbonaté. Nous avons également réalisé une granulométrie sur ce même échantillon. Le diamètre moyen des particules de MgO est de 6,733 μm et l'aire spécifique est de 1,37 m^2/g .

1. Fabrication des pastilles

La poudre est compactée à l'aide d'une matrice et mise sous forme de pastilles. Pour cela, 0,21g de poudre est compactée à une pression de 1,6 kbar (12,5 kN) pour obtenir une pastille de diamètre 10 mm et de 1,3 mm d'épaisseur. La méthode de compression est la suivante :

- Montée en pression entre 0 et 1,6 kbar à une vitesse de déplacement du piston de compression de 5 mm/min.
- Maintien du déplacement pendant 2 minutes
- Relâchement du piston à 5 mm/min.

Après pastillage, elles doivent être protégées de l'atmosphère. Ainsi, entre chaque expérience, les pastilles de MgO sont stockées dans le réacteur où un débit de 5 ml/min d'argon est envoyé et pour lequel le piston sur lequel repose les pastilles est chauffé à 150°C.

2. Test de stabilité

La conversion en propane a été calculée à partir de la somme des différents produits :

$$X_{C_3H_8} = \frac{x_{CO} + x_{CH_4} + x_{CO_2} + 2x_{C_2H_4} + 2x_{C_2H_6} + 2x_{C_2H_2} + 3x_{C_3H_6} + 4x_{C_4H_{10}} + 4x_{C_4H_8}}{3x_{C_3H_8}^0}$$

Avant toute chose, nous avons réalisé des tests de stabilité pendant 6h pour un temps de passage de 2,65s avec 4 pastilles de catalyseur et à une température de 600°C

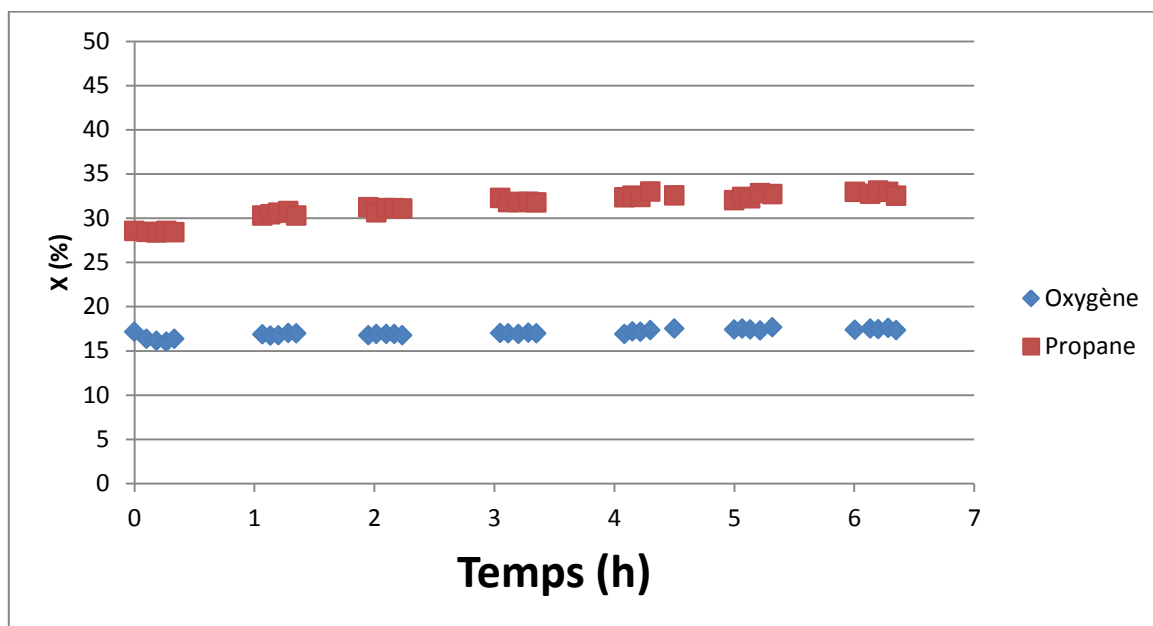


Figure 114 : Test de stabilité à $T= 600^{\circ}\text{C}$ pour $\tau=2,65\text{s}$ avec 4 pastilles de MgO

Les conversions en propane et en oxygène sont constantes durant la durée de l'expérience (6h). On peut donc en conclure que le catalyseur est stable sur une petite durée.

3. Influence de la température

Nous avons donc dans un premier temps étudié la réaction en présence de 4 pastilles et pour un temps de passage de 3s.

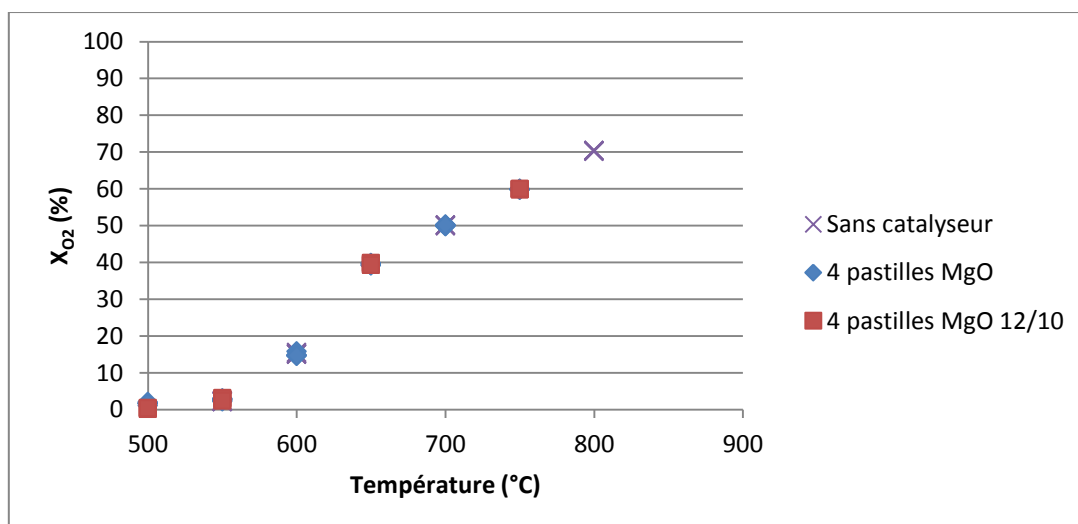


Figure 115 : Conversion en oxygène pour $\tau=3\text{s}$ (à $T= 500^{\circ}\text{C}$) et 4 pastilles de MgO

On peut observer que le catalyseur n'a pas d'influence sur la conversion en oxygène. La conversion en oxygène devient significative à partir de 500°C ($X_{O_2} = 1\%$)

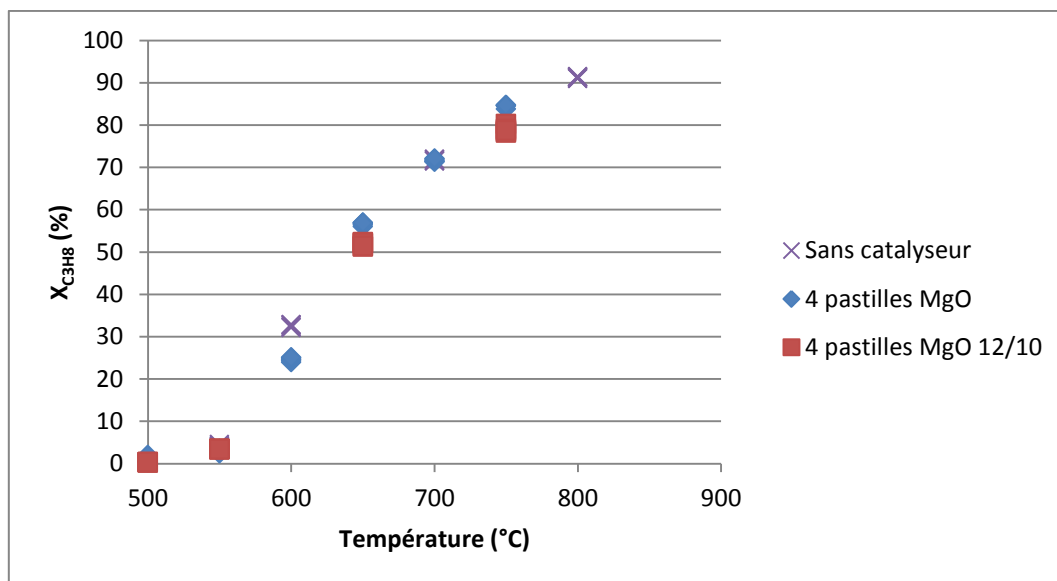


Figure 116 : Conversion en propane pour $\tau=3s$ (à $T=500^\circ C$) et 4 pastilles de MgO

A basse température, la conversion est légèrement supérieure en présence de 4 pastilles de MgO que sans catalyseur. A des températures intermédiaires ($T \cong 600^\circ C$), le catalyseur a un effet négatif sur la conversion. A des températures élevées ($T=700^\circ C$), le catalyseur n'a plus d'effet sur la conversion. La conversion en propane devient significative à partir de 500°C ($X_{C_3H_8} = 0,4\%$)

Nous avons analysé et quantifié les principaux produits de la réaction.

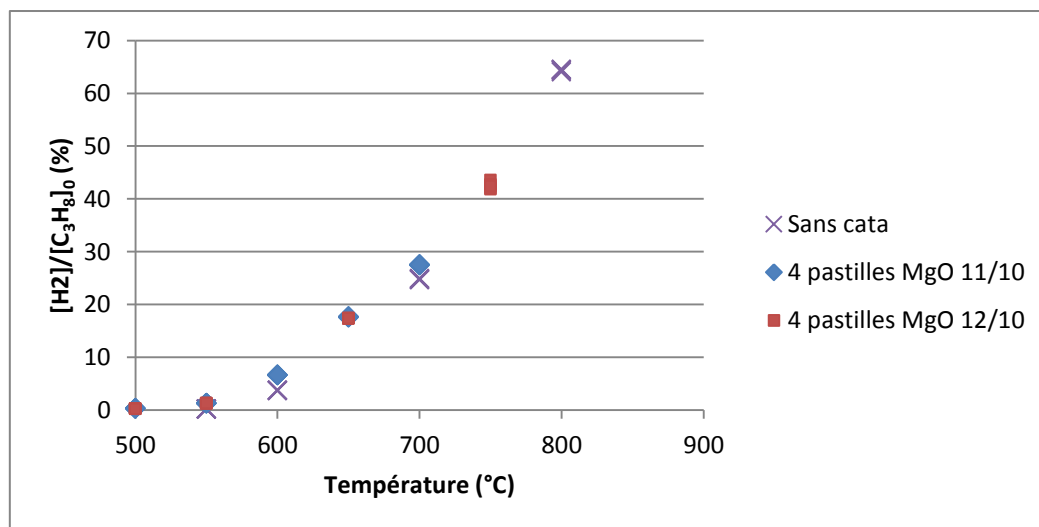


Figure 117 : Fraction molaire en hydrogène normée par la fraction molaire initiale en propane pour $\tau=3s$ (à $T=500^\circ C$) et 4 pastilles de MgO

On observe une légère augmentation de la fraction molaire en hydrogène. Par exemple, à $T = 700^\circ\text{C}$, le catalyseur provoque une augmentation de 11%. En présence de 4 pastilles de MgO, on observe une production en hydrogène dès 500°C ($[\text{H}_2] = 65 \text{ ppm}$). La sélectivité maximale en hydrogène sans catalyseur est de 15% à 800°C pour $\tau = 3\text{s}$. En présence de 4 pastilles de MgO, la sélectivité en hydrogène est d'environ 20% à 500°C . En présence de 4 pastilles de catalyseur, nous obtenons le graphique suivant pour la sélectivité en hydrogène :

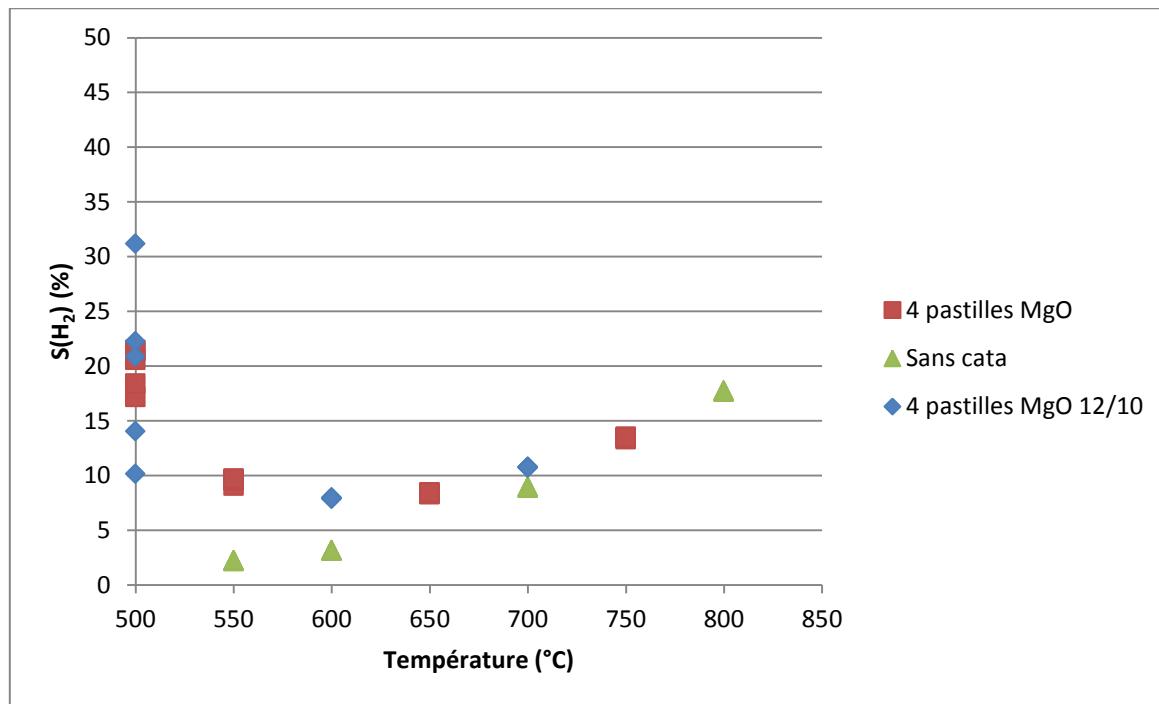


Figure 118 : Sélectivité en hydrogène en fonction de la température pour $\tau = 3\text{s}$ ($T = 500^\circ\text{C}$) et en présence de 4 pastilles de MgO.

A basse température, on observe une importante augmentation de la sélectivité en hydrogène. Par exemple, à 550°C la sélectivité en hydrogène est de 9% en présence de 4 pastilles de MgO contre 2,20% sans catalyseur. Lorsqu'on augmente la température, les 4 pastilles ont une très faible influence sur la sélectivité en H_2 . Par exemple, à 700°C , la sélectivité en hydrogène est de 10,8% en présence de 4 pastilles contre 9% sans catalyseur. Cependant, la sélectivité en hydrogène n'est pas très significative à basse température car la conversion en propane est très faible ainsi que la fraction molaire en hydrogène. On peut observer une dispersion de la sélectivité à 500°C à cause des erreurs analytiques qui sont amplifiées par ce calcul.

Le catalyseur a également un effet sur la fraction molaire normée en monoxyde de carbone :

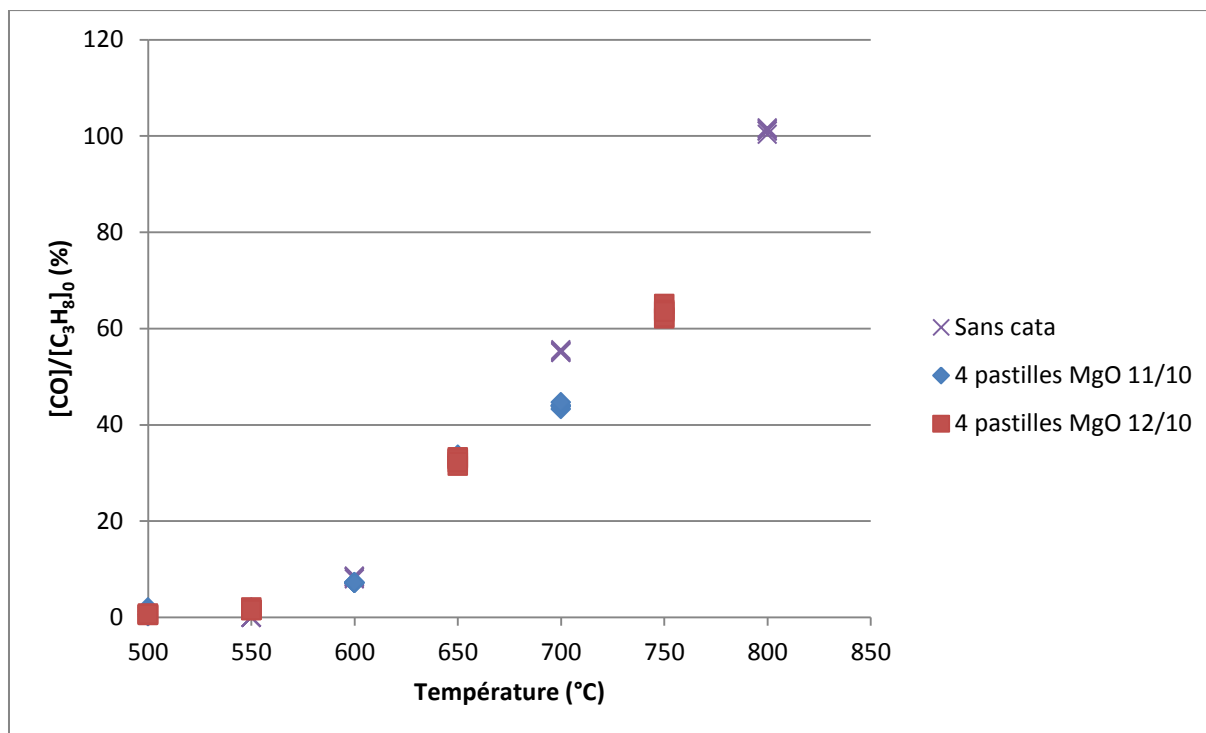


Figure 119 : Fraction molaire en monoxyde de carbone normée par la fraction molaire initiale en propane pour $\tau=3s$ (à $T=500^{\circ}C$) et 4 pastilles de MgO

A basse température, le catalyseur a peu d'influence sur la fraction molaire en monoxyde de carbone. Mais il permet d'en obtenir une plus faible à haute température. A $700^{\circ}C$, on peut remarquer une diminution de 20% en utilisant 4 pastilles par rapport à 0 pastille. En présence de 4 pastilles de MgO, le ratio H_2/CO maximal est de 0,9 à $450^{\circ}C$ alors que sans catalyseur, il est de 0,66 à $800^{\circ}C$. Pour rappel, le gaz de synthèse doit avoir un ratio $H_2/CO = 2$ pour pouvoir être utilisé dans un procédé Fischer-Tropsch.

On avait remarqué dans le cas de l'oxyde de lanthane, que le dioxyde de carbone était produit à la surface du catalyseur, nous nous sommes donc intéressés à la fraction molaire normée en CO_2 .

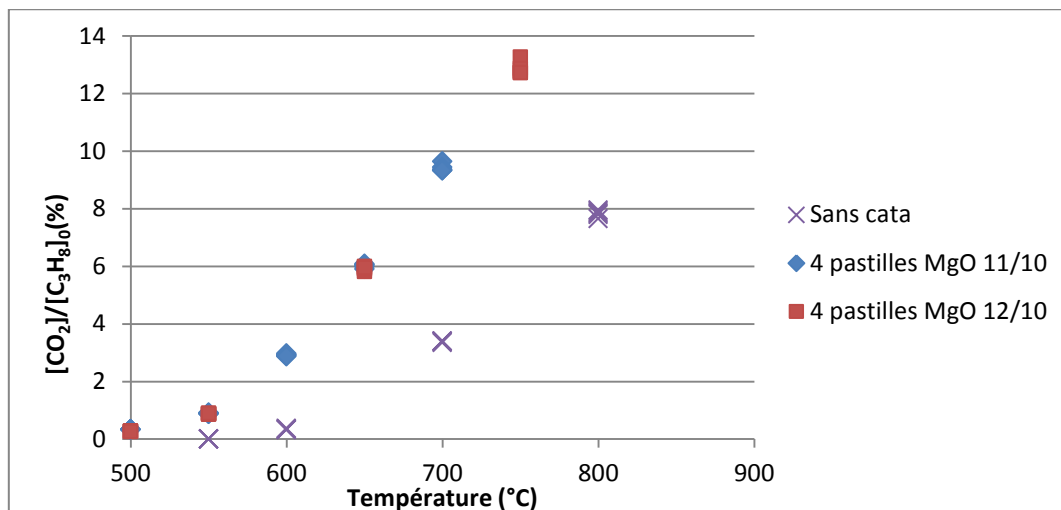


Figure 120 : Fraction molaire en dioxyde de carbone normée par la fraction molaire initiale en propane pour $\tau=3s$ (à $T=500^\circ\text{C}$) et 4 pastilles de MgO

La fraction molaire normée en dioxyde de carbone est nettement supérieure en présence de 4 pastilles de catalyseur que sans catalyseur. On peut donc en conclure que le dioxyde de carbone est produit à la surface de MgO. Nous avons déjà observé le même phénomène avec l'oxyde de lanthane.

Nous nous sommes également intéressés à la fraction molaire des produits carbonés comme par exemple le méthane :

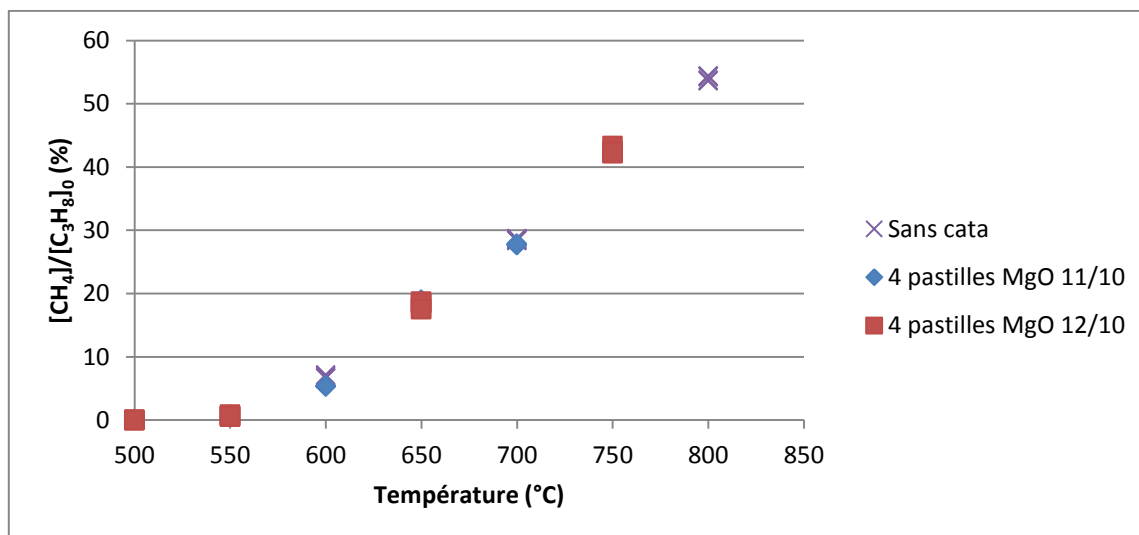


Figure 121 : Fraction molaire en méthane normée par la fraction molaire initiale en propane pour $\tau=3s$ (à $T=500^\circ\text{C}$) et 4 pastilles de MgO

On observe que le catalyseur n'a aucune influence sur la fraction molaire en méthane. On peut penser que le méthane est produit majoritairement dans la phase gazeuse.

Nous nous sommes également intéressés à la fraction molaire normée des oléfines :

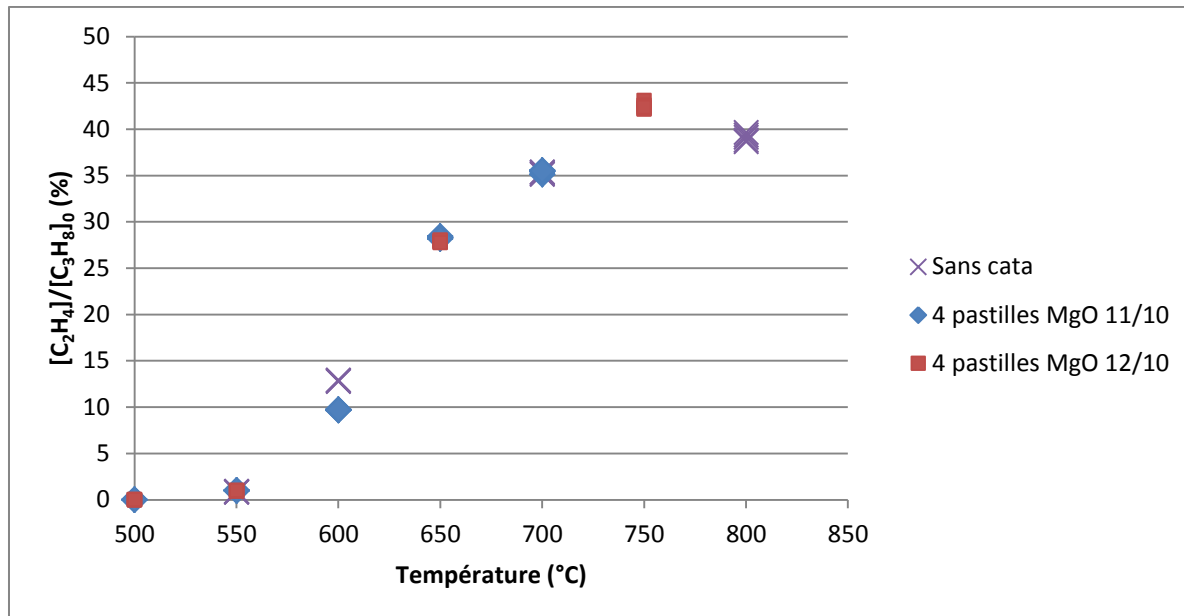


Figure 122 : Fraction molaire en éthylène normée par la fraction molaire initiale en propane pour $\tau=3s$ (à $T=500^{\circ}C$) et 4 pastilles de MgO

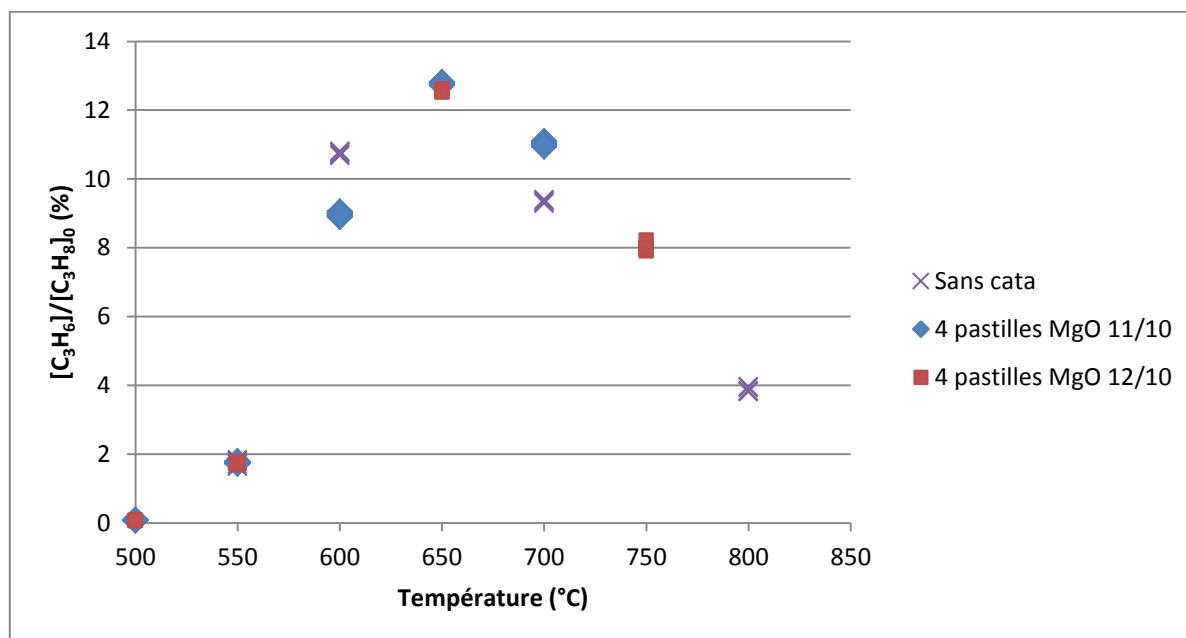


Figure 123 : Fraction molaire en propylène normée par la fraction molaire initiale en propane pour $\tau=3s$ (à $T=500^{\circ}C$) et 4 pastilles de MgO

Concernant l'influence du catalyseur sur la fraction molaire des oléfines, on observe un comportement différent en fonction de la température. Pour $T < 600^\circ\text{C}$, la fraction molaire des oléfines avec 4 pastilles de MgO est inférieure à celle sans catalyseur. Pour $T = 700^\circ\text{C}$, la fraction molaire de propène est supérieure avec catalyseur que sans catalyseur alors que l'oxyde de magnésium n'a pas d'influence sur la fraction molaire d'éthylène. Les graphiques représentant la sélectivité des oléfines en fonction de la température pour un temps de passage de 3s sont les suivants :

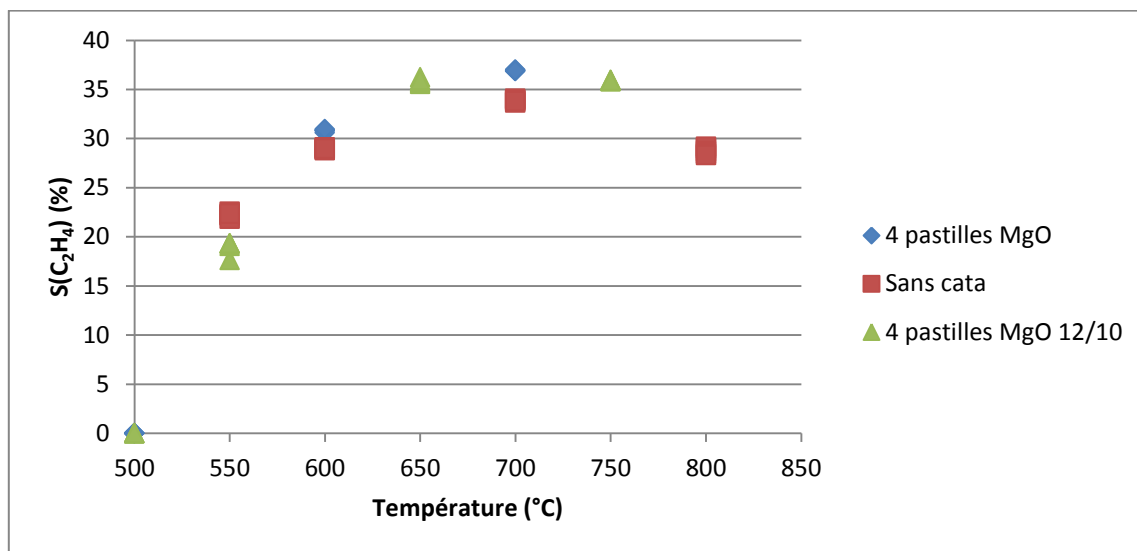


Figure 124 : Sélectivité en éthylène pour $\tau=3s$ (à $T=500^\circ\text{C}$) et 4 pastilles de MgO

La sélectivité en éthylène est légèrement augmentée en présence de 4 pastilles de MgO grâce à la diminution de la conversion.

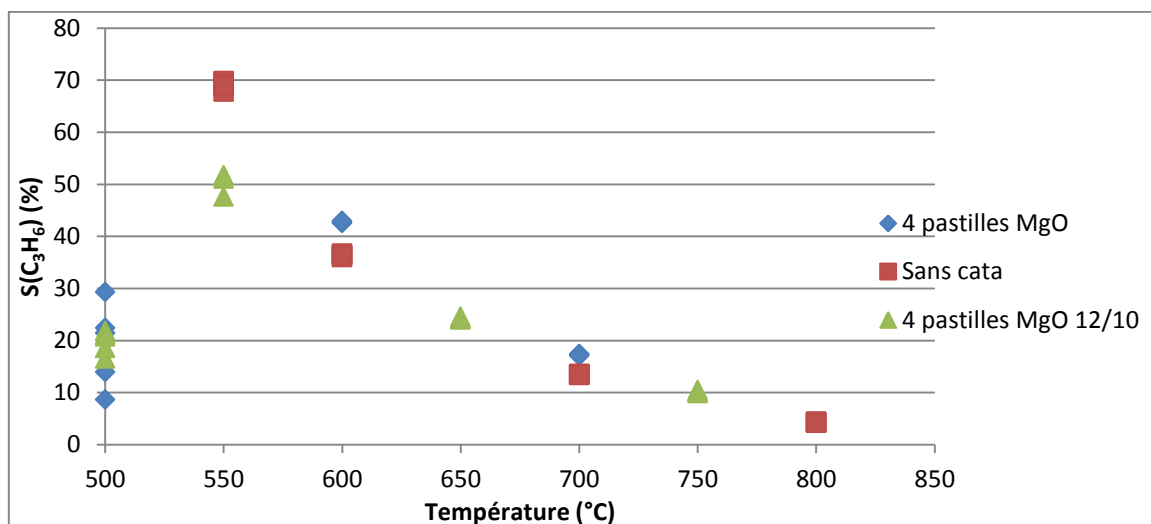


Figure 125 : Sélectivité en propène pour $\tau=3s$ (à $T=500^\circ\text{C}$) et 4 pastilles de MgO

Le catalyseur a un effet négatif sur la sélectivité en propène à basse température. Pour $T = 550^{\circ}\text{C}$, on passe d'une sélectivité de 70% sans catalyseur à une sélectivité de 50% en présence de 4 pastilles de MgO. Lorsqu'on augmente la température, le catalyseur a un léger effet positif sur la sélectivité en propène. Par exemple, à 700°C , la sélectivité en propène est de 17,3% en présence de 4 pastilles de MgO contre 13,5% sans catalyseur.

4. Influence du temps de passage

Nous avons ensuite étudié l'influence de la variation de débit sur cette réaction en présence de 4 pastilles et pour une température fixe de 600°C .

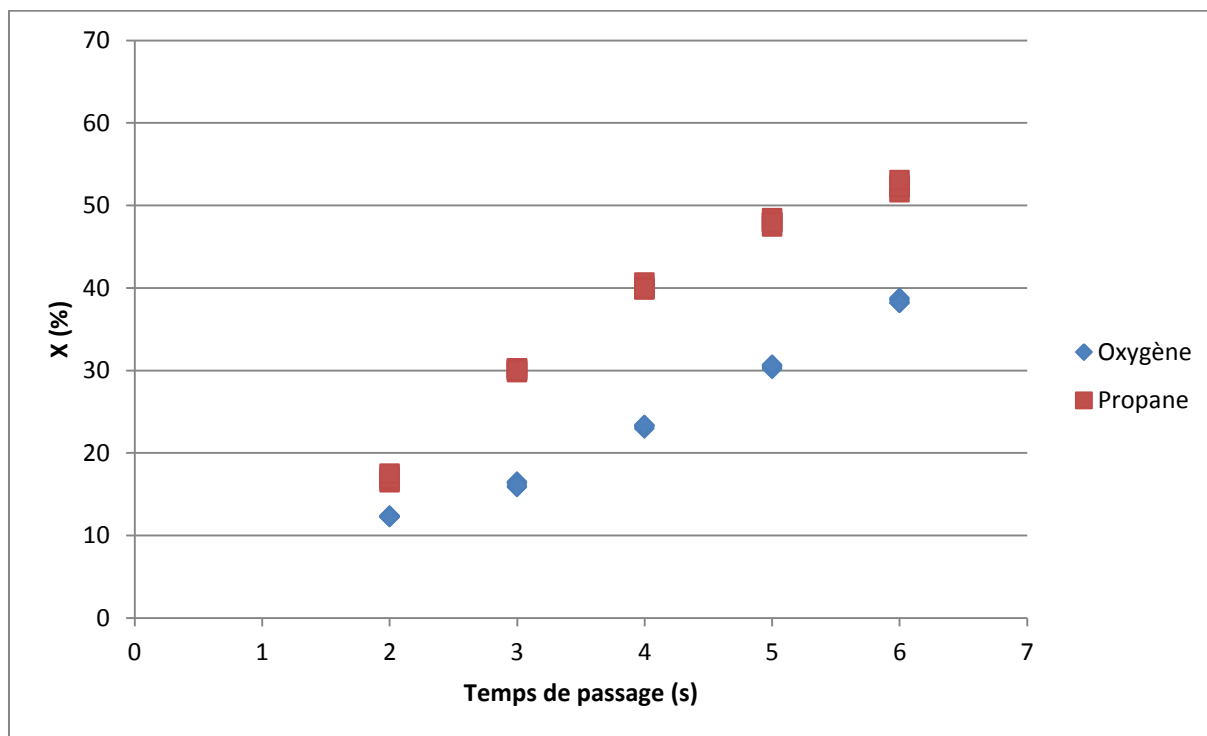


Figure 126 : Conversion pour $T=600^{\circ}\text{C}$

Logiquement, plus le temps de passage est long, plus la conversion est grande. On obtient le même résultat pour les produits, plus le temps de passage est long, plus la fraction molaire est élevée.

Pour obtenir une sélectivité en hydrogène élevée, il est nécessaire de travailler à un faible temps de passage :

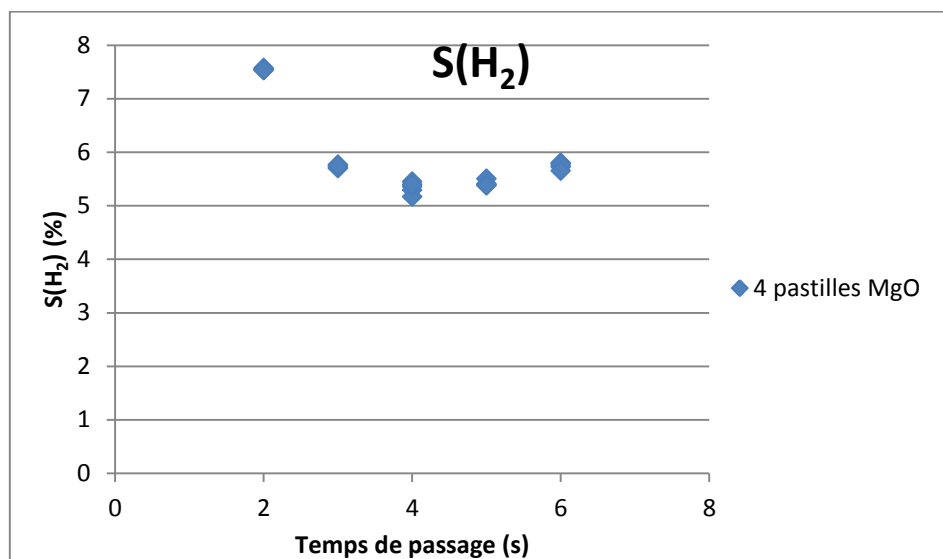


Figure 127 : Sélectivité en hydrogène pour $T=600^{\circ}\text{C}$.

Nous avons également étudié pour toute une gamme de température, plusieurs temps de passage ($\tau = 2, 3$ et 6s).

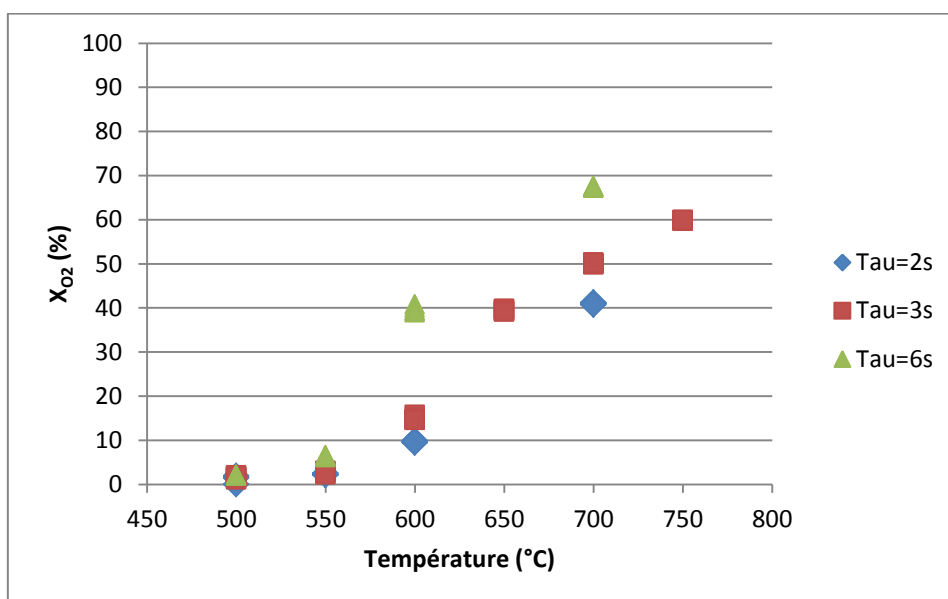


Figure 128 : Conversion en oxygène en fonction de la température et en fonction du temps de passage pour 4 pastilles de MgO.

On observe bien que la conversion en oxygène augmente avec le temps de passage. Cet effet est plus prononcé à hautes températures.

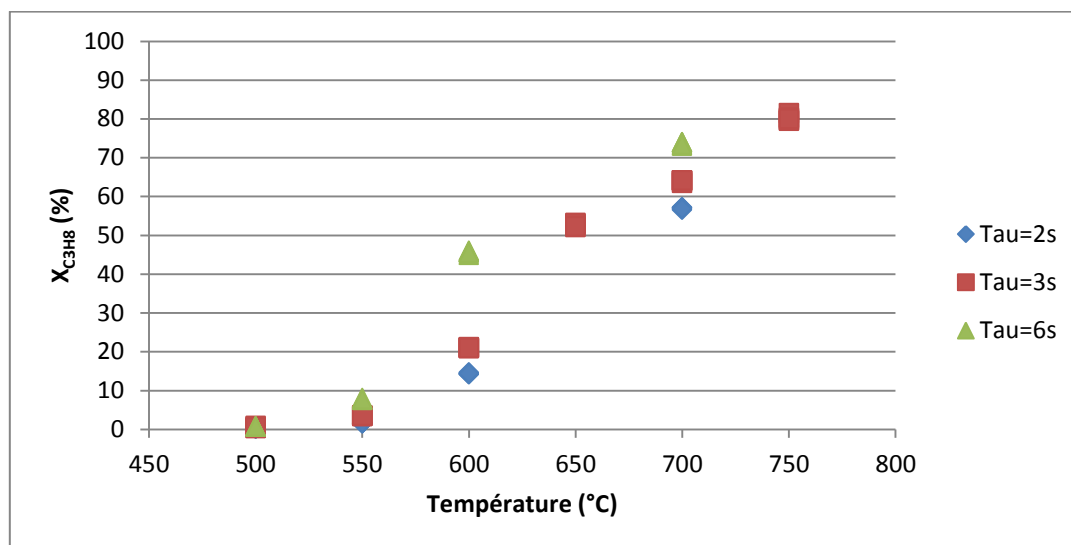


Figure 129 : Conversion en propane en fonction de la température et du temps de passage pour 4 pastilles de MgO.

On observe le même phénomène que pour la conversion en oxygène. A 700°C, la conversion en propane est de 56,6% pour un temps de passage de 2s contre 74% pour un temps de passage de 6s.

Pour tous les produits, la fraction molaire normée augmente avec le temps de passage. On s'est intéressé à la sélectivité de l'hydrogène :

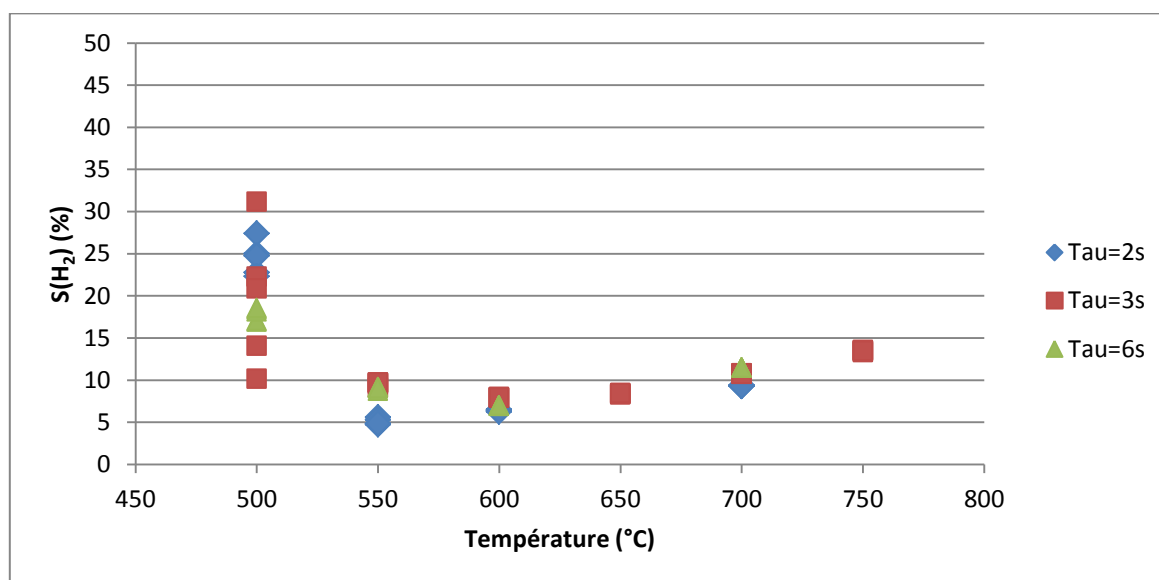


Figure 130 : Sélectivité en hydrogène en fonction de la température et du temps de passage pour 4 pastilles de MgO.

On observe qu'à haute température, le temps de passage n'a aucune influence sur la sélectivité en hydrogène. A basse température ($T < 600^{\circ}\text{C}$), un temps de passage élevé permet d'avoir une meilleure sélectivité. A $T = 550^{\circ}\text{C}$, la sélectivité en hydrogène est de 8,71% pour un temps de passage de 6s contre 5,6% pour un temps de passage de 2s. On observe à 500°C , une dispersion de la sélectivité à cause des incertitudes analytiques.

5. Influence du ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$

En phase gazeuse, nous avons observé que le ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ avait une influence sur la répartition des produits. Nous avons donc étudié l'influence de ce ratio en présence de 4 pastilles de catalyseur. La fraction molaire de propane est restée constante à 20000 ppm.

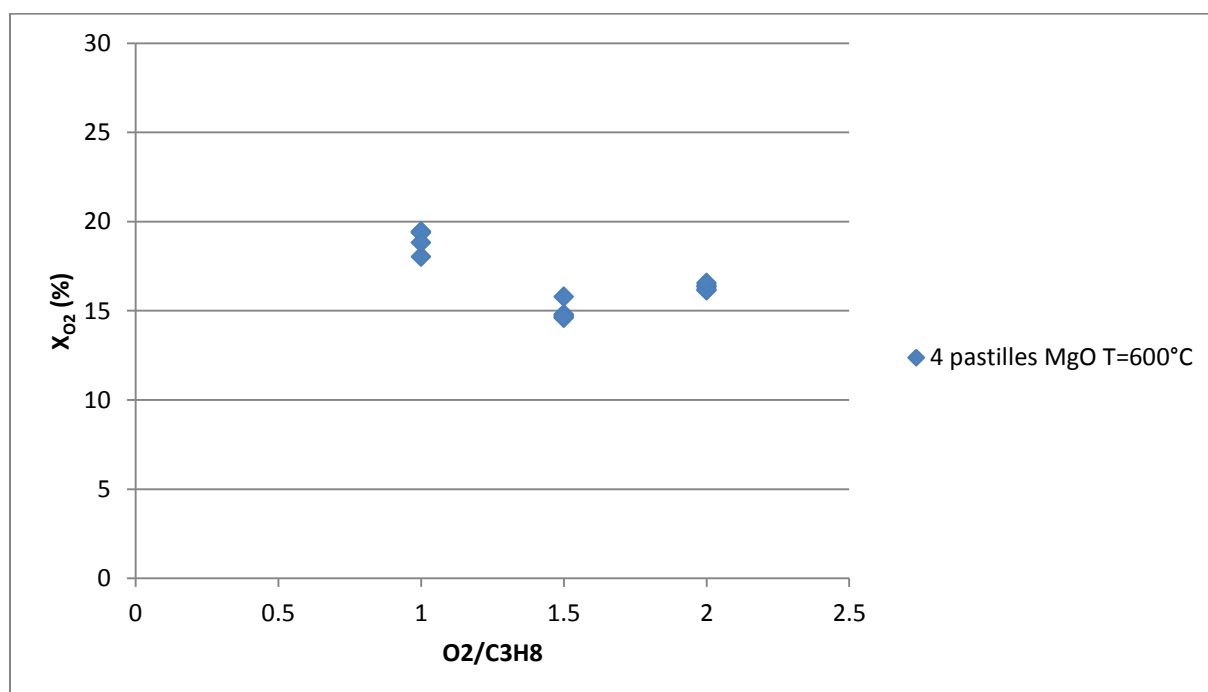


Figure 131 : Conversion en oxygène en fonction du ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ pour une température de 600°C , un temps de passage de 3s ($T=500^{\circ}\text{C}$) et en présence de 4 pastilles de MgO .

La conversion est légèrement modifiée en fonction du ratio $\text{O}_2/\text{C}_3\text{H}_8$.

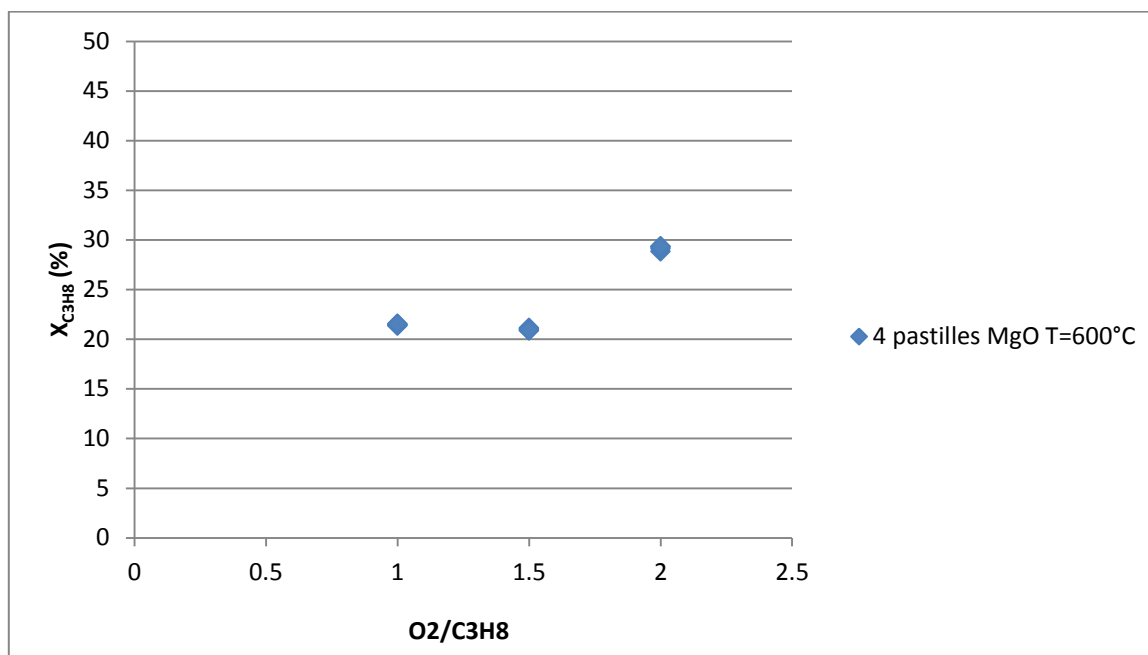


Figure 132 : Conversion en propane en fonction du ratio O_2/C_3H_8 pour une température de $600^\circ C$, un temps de passage de 3s ($T=500^\circ C$) et en présence de 4 pastilles de MgO .

On remarque que la conversion augmente avec le ratio. Il y a plus d'oxygène disponible pour réagir avec le propane.

Pour tous les produits un fort ratio O_2/C_3H_8 permet d'avoir une fraction molaire plus élevée. Ce qui est logique puisque la conversion en propane est aussi plus élevée.

On avait observé en phase gazeuse que le ratio optimal pour la production d'hydrogène est de 1,5.

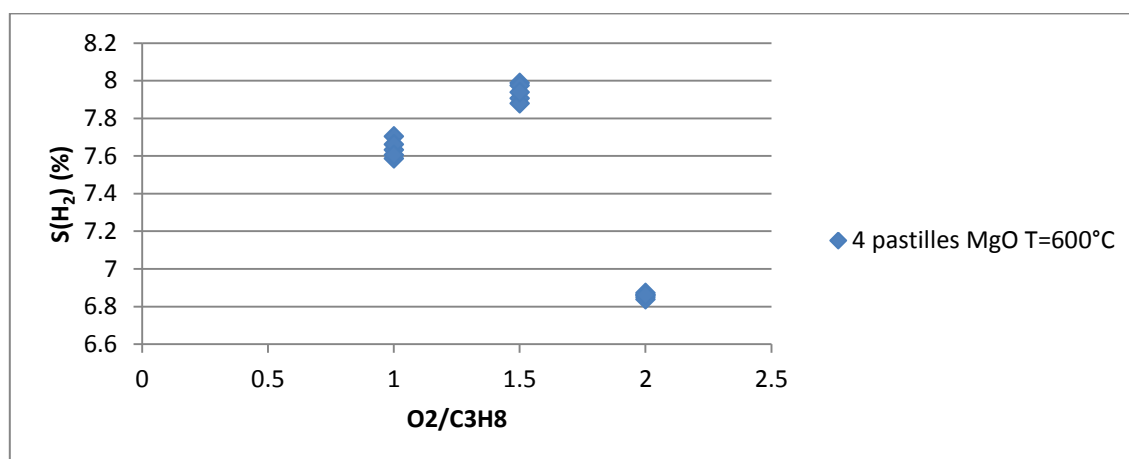


Figure 133 : Sélectivité en hydrogène en fonction du ratio pour $T=600^\circ C$ et $\tau=2,65s$.

En présence de 4 pastilles de MgO, nous remarquons que le ratio optimal pour la production est également de 1,5.

En phase gazeuse, pour la production d'oléfines il est nécessaire d'utiliser un faible ratio O_2/C_3H_8 . En présence de 4 pastilles de MgO, la sélectivité en oléfines en fonction de la température donne le graphique suivant :

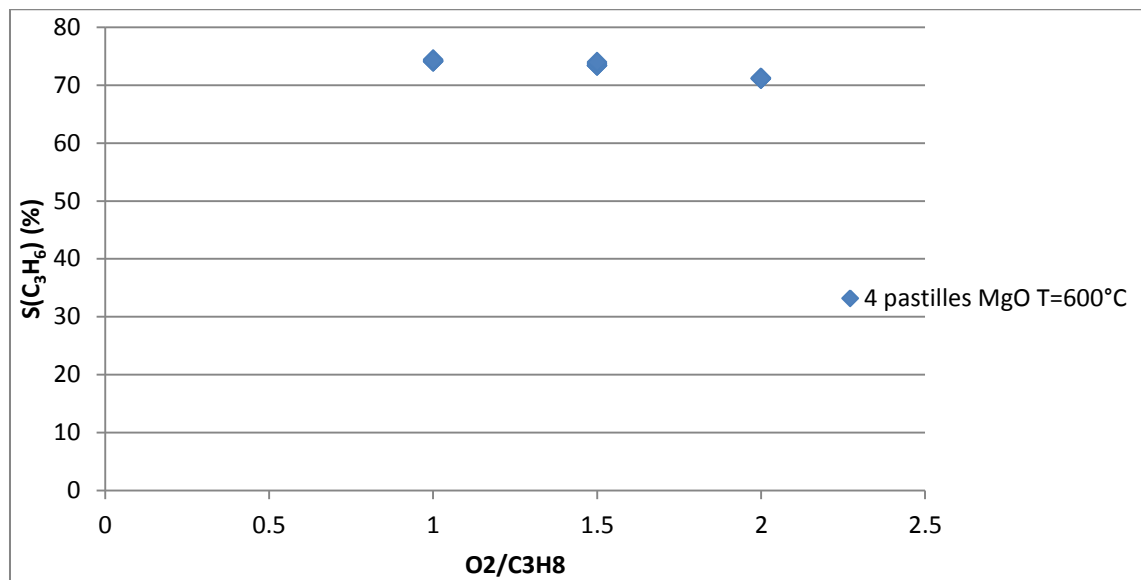


Figure 134 : Sélectivité en oléfines en fonction du ratio pour $T=600^\circ C$ et $\tau=2,65s$.

Nous remarquons que le ratio optimal pour la production d'oléfines est toujours de 1 même si ce rapport n'a pas beaucoup d'influence sur la sélectivité.

6. Variation du temps de contact

Nous avons ensuite étudié la réaction en présence d'une seule pastille de MgO pour un temps de passage d'environ 3s, cela correspond à un temps de contact de $0,006 \text{ g.s.cm}^{-3}$. Nous avons comparé ces résultats à ceux obtenus pour 4 pastilles c'est-à-dire pour un temps de contact de $0,023 \text{ g.s.cm}^{-3}$.

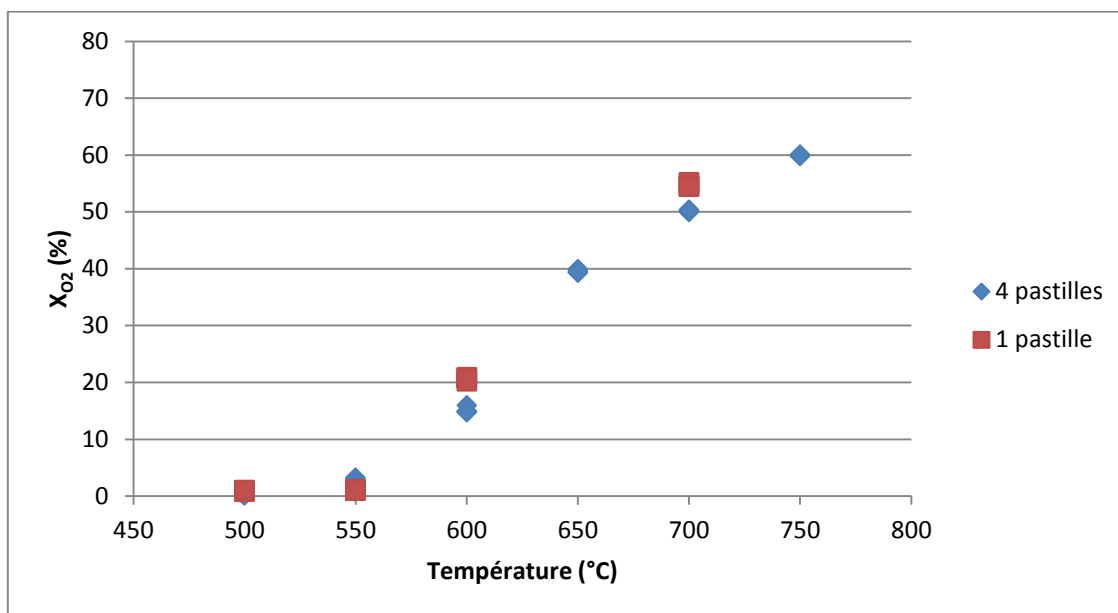


Figure 135 : Conversion en oxygène en fonction de la température et en fonction du temps de contact.

A basse température, on observe que la conversion en oxygène est supérieure en présence de 4 pastilles ($T=550^{\circ}\text{C}$, $X_{\text{O}_2} = 2,82\%$) par rapport à 1 pastille ($T=550^{\circ}\text{C}$, $X_{\text{O}_2} = 1,02\%$). Entre ces 2 conversions, il y a un facteur de 2,76, on peut donc penser que le mécanisme à cette température est hétéro-homogène puisque la conversion n'est pas proportionnelle à la quantité de catalyseur. On observe que la conversion en oxygène diminue avec le temps de contact à haute température.

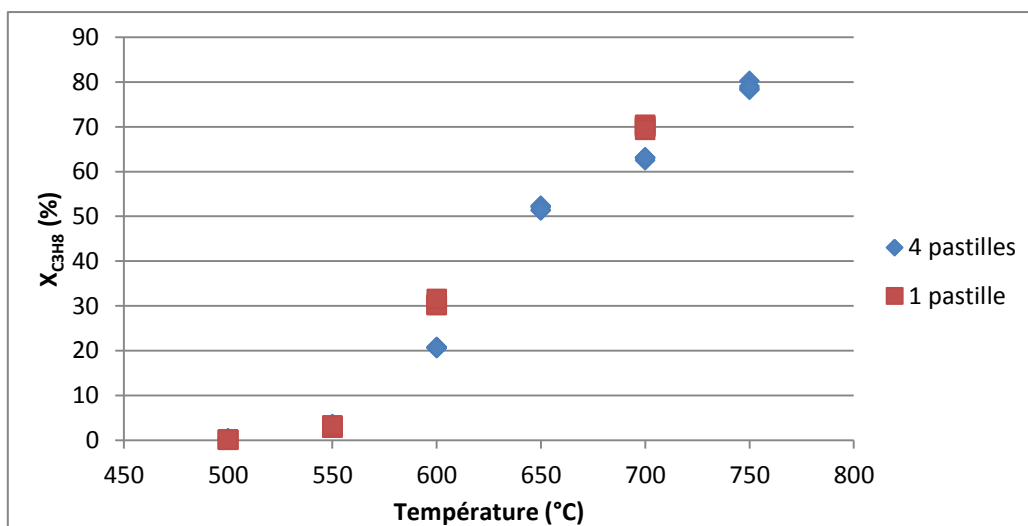


Figure 136 : Conversion en propane en fonction de la température et en fonction du temps de contact.

Annexe 4 : Etude expérimentale de la réaction catalytique en présence de MgO

A basse température, on observe que la conversion en propane est supérieure en présence de 4 pastilles ($T=550^{\circ}\text{C}$, $X_{\text{C}_3\text{H}_8} = 3,43\%$) par rapport à 1 pastille ($T=550^{\circ}\text{C}$, $X_{\text{C}_3\text{H}_8} = 2,95\%$). Entre ces 2 conversions, il y a un facteur de 1,16, on peut donc penser que le mécanisme à cette température est hétéro-homogène puisque la conversion n'est pas proportionnelle à la quantité de catalyseur. On observe que la conversion en propane diminue avec le temps de contact à haute température.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la fraction molaire normée en hydrogène :

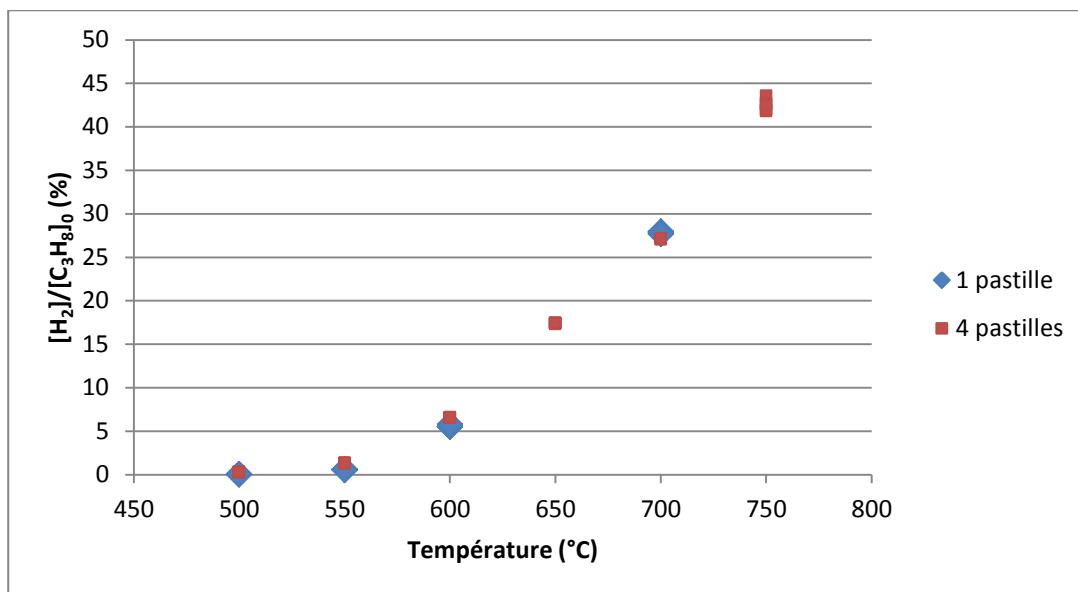


Figure 137 : Fraction molaire en hydrogène normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température et du temps de contact

Le temps de contact a une très faible influence sur la fraction molaire d'hydrogène. A 700°C , la fraction molaire en hydrogène est de 5670 ppm pour 1 pastille contre 5400 ppm contre 4 pastilles. Ce dernier doit être produit en phase gazeuse.

Le temps de contact a quand même une influence sur la sélectivité en hydrogène :

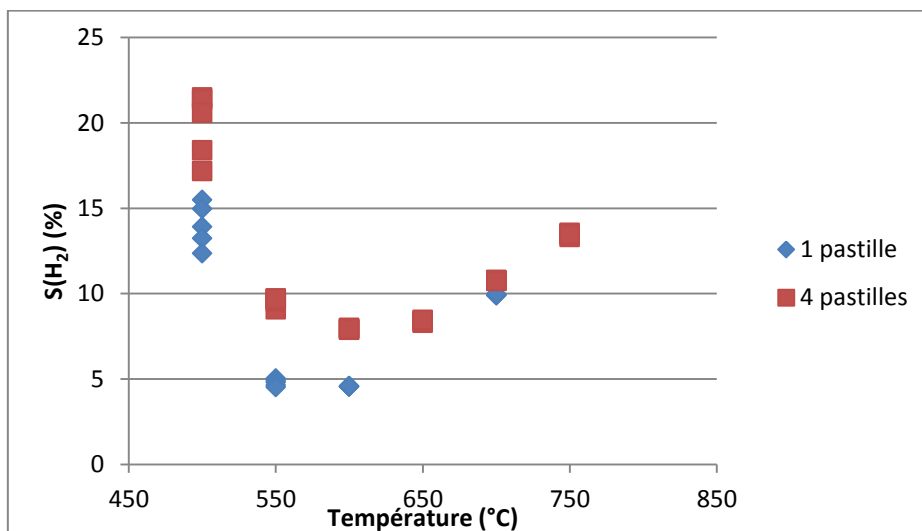


Figure 138 : Sélectivité en hydrogène en fonction de la température et du temps de contact

A basse température, la sélectivité est supérieure en présence de 4 pastilles qu'elle ne l'est pour une pastille. Le catalyseur a bien un effet positif sur la sélectivité en hydrogène car il diminue la conversion du propane.

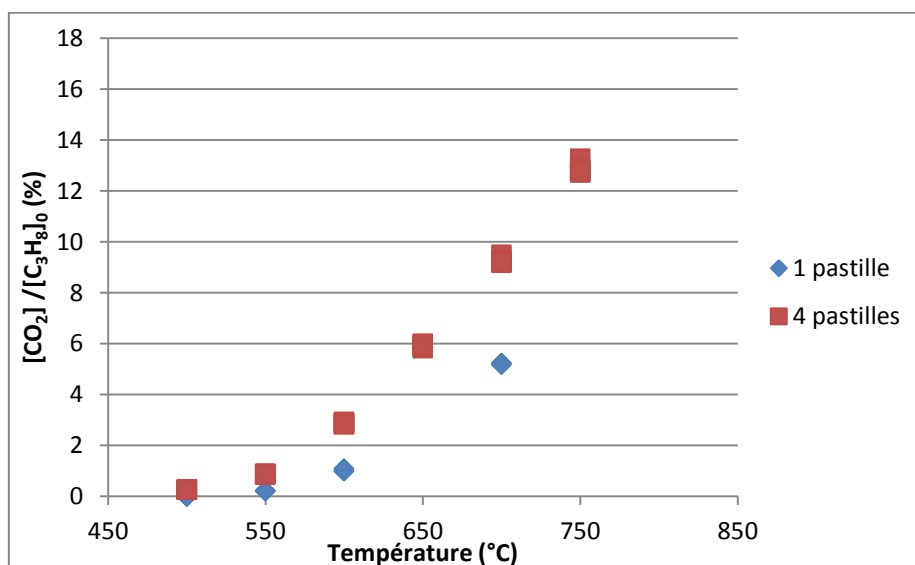


Figure 139 : Fraction molaire en dioxyde de carbone normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la température et du temps de contact.

Dans toute la gamme de température, la fraction molaire de dioxyde de carbone est supérieure en présence de 4 pastilles par rapport à une pastille. Par exemple à 550°C, la fraction molaire en CO₂ pour 4 pastilles est de 170 ppm contre 44 ppm pour 1 pastille. Il existe un facteur de 3,86 entre ces fractions molaires, on peut donc penser que le dioxyde de carbone est principalement produit à la surface du catalyseur.

7. Conclusion

L'oxyde de magnésium a un effet catalytique sur l'oxydation partielle du propane. Cependant, cet effet est faible. La sélectivité en hydrogène est néanmoins assez élevée à basse température. Pour un temps de passage de 3s et en présence de 4 pastilles de MgO, la sélectivité en hydrogène est d'environ 20% à 500°C. Mais dans ces conditions, la fraction molaire des produits est très faible, les erreurs dues aux méthodes analytiques sont donc très importantes.

ANNEXE 5 : Les phénomènes de diffusion externe et interne

Afin de savoir si la réaction est en régime chimique ou en régime diffusionnel, nous avons calculé le coefficient de résistance externe et le critère de Weisz.

1. Transport externe

Pour vérifier si la diffusion externe est limitante ou non, nous avons calculé la fraction de résistance externe qui est nulle dans le cas où la diffusion n'est pas limitante.

La fraction de résistance externe peut être définie par :

$$f_e = \frac{C_e - C_s}{C_e}$$

Où C_e est la concentration du propane au sein du fluide interstitiel et C_s la concentration du propane à la surface du catalyseur.

Le bilan de matière sur une particule de catalyseur peut s'écrire de la façon suivante, en supposant qu'il n'y ait pas d'accumulation dans le film :

$$k_d C_e A_p \cdot \bar{r} V_p = k_d C_s A_p$$

Où k_d est le coefficient de transport de matière en m.s^{-1} , A_p la surface externe du catalyseur en m^2 , V_p le volume du catalyseur en m^3 et $\bar{r}$ la vitesse apparente de la réaction en $\text{mol.s}^{-1}.\text{m}^{-3}$. Cette dernière est la vitesse déterminée expérimentalement dans nos conditions opératoires.

A partir de ce bilan, la fraction de résistance externe peut également s'écrire :

$$f_e = \frac{C_e - C_s}{C_e} = \frac{\bar{r} L}{k_D C_e}$$

Où L est la dimension caractéristique de la pastille = volume de pastille / surface de catalyseur exposée au gaz.

a. Dimension caractéristique de la pastille

Le coefficient de résistance externe est déterminé dans les conditions expérimentales suivantes :

- Temps de passage : 3,44 s
- Température : 400°C
- Pression : $1,067 \cdot 10^5$ Pa
- Conversion : $X_{\text{C}_3\text{H}_8} = 2,8\%$

Annexe 5 : Les phénomènes de diffusion externe et interne

Pour rappel, la pastille de catalyseur est déposée sur le piston du réacteur, la surface de catalyseur exposée au gaz correspond donc à la surface supérieure de la pastille et au bord de la pastille :

$$L = \frac{\pi R_p^2 e}{\pi R_p^2 + 2\pi R_p e}$$

Où R_p est le rayon de la pastille et e l'épaisseur de la pastille.

Avec le profil de compression utilisé, les pastilles d'oxyde de cérium ont un rayon de 5 mm et une épaisseur de 2 mm.

On obtient donc une dimension caractéristique L de $1,11 \cdot 10^{-3}$ m.

b. Calcul de la vitesse apparente

En réacteur ouvert, la vitesse d'une réaction s'écrit :

$$\bar{r} = \frac{F_e - F_s}{V_p}$$

Où F_e est le flux molaire en propane à l'entrée du réacteur, F_s celui en sortie en mol.s^{-1} et V_p le volume de la pastille en m^3 .

On obtient :

$$\bar{r} = \frac{F_e X_{\text{C}_3\text{H}_8}}{V_p}$$

Et comme $F_e = C_e Q_e$

Où Q_e est le débit volumique à l'entrée du réacteur en L.s^{-1} .

La vitesse apparente peut être calculée à partir de :

$$\bar{r} = \frac{C_e Q_e X_{\text{C}_3\text{H}_8}}{V_p}$$

Où V_p est égal à 157 mm^3 et le débit volumique à l'entrée du réacteur est égale à $3,19 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$ ($Q_e = V_r / \tau$).

On obtient donc :

$$\frac{\bar{r}}{C_e} = 5,7 \text{ s}^{-1}$$

c. Calcul du coefficient de transfert

Afin de calculer le coefficient de résistance thermique, il est nécessaire de calculer le coefficient de transfert. Pour cela il existe différentes corrélations adaptées à chaque cas.

La formule de Ranz et Levenspiel peut être appliquée pour un empilement de particules de catalyseur et permet de déterminer le critère de Sherwood :

$$Sh = \frac{k_D d_p}{D_m} = 2 + 1,8 Re^{1/2} Sc^{1/3}$$

Où Sh est le nombre de Sherwood et représente le rapport entre le transfert total de masse et le transfert par diffusion.

Re est le nombre de Reynolds et représente le rapport entre les forces d'inertie et les forces visqueuses.

Sc est le nombre de Schmidt et représente le rapport entre la viscosité cinématique et la diffusivité massique.

D_m est la diffusivité moléculaire de C_3H_8 dans le mélange gazeux

d_p est l'épaisseur de la particule.

Calcul de la diffusivité moléculaire

On supposera que le mélange gazeux dans lequel le propane se diffuse est composé uniquement d'argon. La diffusivité moléculaire du propane dans l'argon peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$D_m = \frac{3RT}{8NP\sigma_{AB}^2} \left[\frac{RT}{2\pi} \left(\frac{1}{M_{Ar}} + \frac{1}{M_{C_3H_8}} \right) \right]^{1/2}$$

Où N est le nombre d'Avogadro

σ_{AB} est le diamètre moyen de collision

M_{Ar} et $M_{C_3H_8}$ sont les masses molaires des espèces argon et propane

Des règles de mélange empiriques permettent de calculer le diamètre moyen de collision :

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_{Ar} + \sigma_{C_3H_8}}{2}$$

Où σ_{Ar} et $\sigma_{C_3H_8}$ sont les diamètres de collision de Lennard-Jones pour l'argon et le propane.

Annexe 5 : Les phénomènes de diffusion externe et interne

Les diamètres de collision de certaines espèces gazeuses sont tabulés (Saatdjian 2006) :

$$\sigma_{Ar} = 3,418 \text{ \AA}$$

$$\sigma_{C_3H_8} = 5,061 \text{ \AA}$$

On obtient donc :

$$\sigma_{AB} = 4,2395 \text{ \AA}$$

Sachant que :

$$T = 400^\circ\text{C} = 673\text{K}$$

$$P = 1,065 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$M_{Ar} = 39,944 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$$

$$M_{C_3H_8} = 44,09 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1}$$

La diffusivité moléculaire du propane dans l'argon est donc de :

$$D_m = 3,75 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$$

Calcul du nombre de Reynolds

Le nombre de Reynolds peut être calculé à partir de la relation suivante :

$$Re = \frac{\rho u d_p}{\mu}$$

Où ρ est la masse volumique du mélange gazeux, u la vitesse des gaz en fût vide et μ la viscosité du mélange gazeux.

La masse volumique du mélange gazeux peut être déterminé par :

$$\rho = \rho_{Ar} x_{Ar} + \rho_{C_3H_8} x_{C_3H_8}$$

Où x_{Ar} et $x_{C_3H_8}$ sont les fractions molaires de l'argon et du propane et ρ_{Ar} et $\rho_{C_3H_8}$ sont les masses volumiques de l'argon et du propane.

Sachant que :

$$x_{C_3H_8} = 0,02$$

$$x_{Ar} = 0,98$$

$$\rho_{Ar}(673\text{K}) = 0,76153 \text{ kg.m}^{-3} \text{ (Ref : NIST: Thermophysical properties of fluid systems)}$$

Annexe 5 : Les phénomènes de diffusion externe et interne

$\rho_{\text{C}_3\text{H}_8}(673\text{K}) = 0,84 \text{ kg.m}^{-3}$ (calculé à partir de la relation des gaz parfaits en supposant que le propane est un gaz parfait).

On obtient donc:

$$\rho(673\text{K})=0,763 \text{ kg.m}^{-3}$$

Pour simplifier le calcul de la viscosité, on supposera que la viscosité du mélange est égale à la viscosité de l'argon :

$$\mu(673\text{K})=4,23 \cdot 10^{-5} \text{ Pa.s (Ref : NIST: Thermophysical properties of fluid systems)}$$

La vitesse des gaz en fût vide peut être calculé à partir de :

$$u = \frac{Q}{S}$$

Où Q est le débit volumique des gaz et S la section du réacteur.

Sachant que :

$$Q = 3,19 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$$

$$S = 0,2826 \text{ m}^2$$

On obtient :

$$u = 1,63 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1}$$

A partir de toutes ces valeurs il est possible de calculer le nombre de Reynolds :

$$\text{Re} = \frac{\rho u d_p}{\mu} = 0,59$$

Calcul du nombre de Schmidt

Le nombre de Schmidt peut être calculé à partir de :

$$\text{Sc} = \frac{\mu}{\rho D_m}$$

Nous avons toutes les données pour calculer ce nombre adimensionnel :

$$\text{Sc} = 1,48$$

Calcul du nombre de Sherwood

A partir de la formule de Ranz et Levenspiel, il est possible de calculer le nombre de Sherwood :

$$Sh = 2 + 1,8Re^{1/2}Sc^{1/3}$$

Grâce aux données précédentes on obtient :

$$Sh = 3,58$$

Calcul du coefficient de transfert

La définition du nombre de Sherwood permet de calculer le coefficient de transfert :

$$k_D = \frac{Sh \cdot D_m}{d_p} = 0,067 \text{ m.s}^{-1}$$

d. Calcul du coefficient de résistance externe

Connaissant la vitesse apparente, la dimension caractéristique et le coefficient de transfert il est possible de calculer le coefficient de résistance externe :

$f_e = \frac{\bar{r}L}{k_D C_e} = 0,09$

Par définition, f_e est la fraction résistance externe, nulle si la diffusion dans le film n'est pas limitante ; elle est égale à 1 en régime de diffusion externe sévère.

Dans nos conditions opératoires et avec la géométrie du réacteur et du catalyseur, le coefficient de résistance externe est inférieur à 0,1, la diffusion externe n'est pas limitante. La concentration en propane au sein de la phase gazeuse est égale à la concentration en propane à la surface du catalyseur.

2. Transport interne

A cause de la porosité interne du catalyseur et de la tortuosité des pores, il est nécessaire de calculer une nouvelle diffusivité effective moléculaire D_{eff} qui prend en compte ces 2 paramètres. Il est nécessaire avant tout de calculer le libre parcours moyen l des molécules. En comparant cette valeur avec le diamètre moyen des pores, on obtient une information sur le régime de diffusion au sein du catalyseur.

Le libre parcours moyen des molécules dans un gaz pur est donné par la théorie cinétique des gaz :

$$l = \frac{RT}{\pi \sqrt{2} P N \sigma_{\text{C}_3\text{H}_8}^2}$$

Où N est le nombre d'Avogadro et $\sigma_{\text{C}_3\text{H}_8}^2$ est le diamètre moyen des molécules.

Sachant que :

$$T = 673\text{K}$$

$$P = 1,067 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}$$

$$\sigma_{\text{C}_3\text{H}_8} = 5,061 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

On obtient :

$$l = 7,76 \cdot 10^{-8} \text{ m}$$

Le diamètre moyen des pores est égal à $\delta = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}$.

Il est nécessaire de calculer une nouvelle valeur de diffusivité. En effet, la diffusivité dans les pores est modifiée par les collisions des molécules avec la paroi des pores.

Le libre parcours moyen des molécules est du même ordre de grandeur que la porosité du catalyseur, la diffusivité dans les pores peut donc s'exprimer par exemple par la formule de Bosanquet :

$$\frac{1}{D} = \frac{1}{D_k} + \frac{1}{D_m}$$

Où D_m est la diffusivité moléculaire calculé précédemment à partir de la théorie cinétique des gaz.

Annexe 5 : Les phénomènes de diffusion externe et interne

D_k est la diffusivité de Knudsen, et dans ce cas les collisions dans les pores n'ont lieu qu'avec les parois. Elle est donnée par la relation suivante :

$$D_k = 1,5348 \sqrt{\frac{T}{M_{C_3H_8}}}$$

Dans nos conditions expérimentales $D_k = 4,17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

A partir de la diffusivité de Knudsen et la diffusivité moléculaire, il est possible de calculer la diffusivité dans les pores:

$$D = 1,97 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Au sein des pores, la diffusion moléculaire est modifiée par la porosité et la tortuosité des pores :

$$D_{\text{eff}} = \frac{\varepsilon_p D}{\tau_p}$$

Où ε_p est la porosité interne (volume des pores/volume total) et τ_p la tortuosité.

Il est difficile d'estimer la porosité interne et la tortuosité. Par contre, la littérature indique que le rapport ε/τ est environ égal à 0,05 pour de nombreux catalyseurs tels que les oxydes réfractaires, l'alumine, les aluminosilicates.

Ainsi dans nos conditions, la diffusion effective est égale :

$$D_{\text{eff}} = 9,85 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Pour savoir si la diffusion interne est limitant, il existe le critère de Weisz :

$$\varphi'_s = \frac{\bar{r} L^2}{D_{\text{eff}} C_s}$$

Comme la diffusion externe n'est pas limitante, la concentration au sein du fluide interstitiel est égale à la concentration à la surface du catalyseur ($C_e = C_s$).

On peut donc calculer le critère de Weisz

$$\varphi'_s = \frac{\bar{r} L^2}{D_{\text{eff}} C_e} = 7,13$$

$\varphi'_s \ll 1$ correspond au régime chimique interne

$\varphi'_s \gg 1$ correspond au régime diffusionnel interne

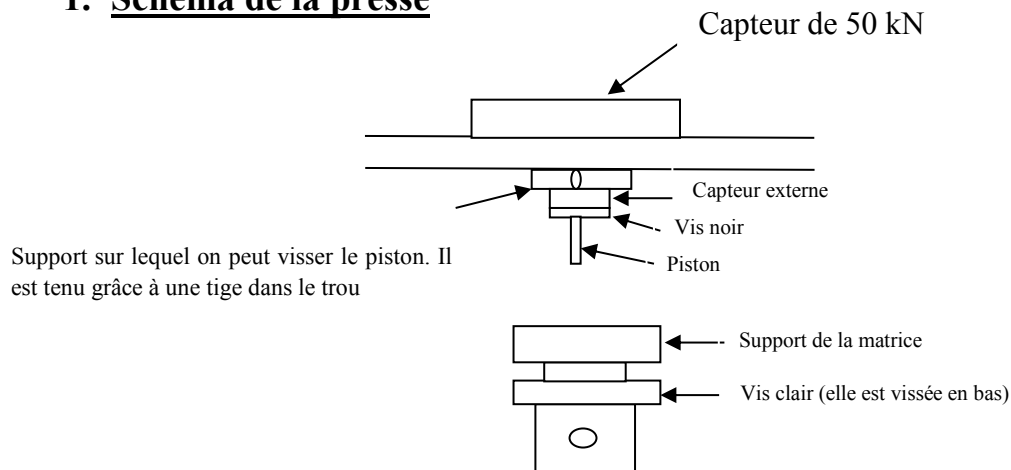
Annexe 5 : Les phénomènes de diffusion externe et interne

Dans nos conditions expérimentales, le transfert interne est limitant. Le transfert des radicaux et des espèces se fait très mal entre les particules de catalyseur, par conséquent les particules de catalyseur au sein de la pastille n'ont pas d'effet catalytique. La réaction catalytique a principalement lieu à la surface du catalyseur.

ANNEXE 6 : Fabrication des pastilles

Le réacteur auto agité catalytique ne permet pas d'utiliser un catalyseur sous forme de poudre mais seulement sous forme de pastilles. Il est donc nécessaire de comprimer la poudre à l'aide d'une presse électromécanique Instron 5569.

1. Schéma de la presse



2. Procédure de mise en route et de fonctionnement

- Mettre l'INSTRON en marche
- Mettre l'ordinateur en marche
 - o Password : compact
 - o Compte :
 - Utilisateur : Aude
 - Mot de passe : 1414
- Démarrer Merlin, choisir la méthode Lanthane.
- Une fois que le montage est réalisé, enlever la matrice du support
- Descendre le piston jusqu'au fond du support et faire la tare : appuyer sur 1, 2, Lo sur le boîtier de commande.
- Dans la barre de droite du logiciel Merlin, cliquer sur les 3 petites fioles bleues : rentrer le nombre de comprimés (= d'expériences) et le nom de la série
- Mettre la poudre dans la matrice
- Descendre le piston pour que ça effleure
- **Attention** : Ne pas oublier d'appuyer sur l'onglet « Tarer charge »
- Une fois que tous les comprimés sont faits :

- Si on avait rentré le nombre de comprimés, une fenêtre s'ouvre → Penser à changer le nom : CH-date (cela enregistre nos données) → Fichier-> quitter->La méthode courante n'est pas enregistrée OK
 - Si on n'avait pas rentré le nombre de comprimés : Fichier ->Données-> Quitter et enregistrer

3. Influence des paramètres de pastillage

La poudre de cérium est compactée à l'aide d'une matrice fabriquée par l'atelier du LRGP et mise sous forme de pastilles. Pour cela, 0,3 g de poudre est compactée à une pression de 1,6 kbar (12,5 kN) pour obtenir une pastille de diamètre 10 mm et d'environ 2 mm d'épaisseur. La méthode de compression est la suivante :

- Montée en pression entre 0 et 1,6 kbar à une vitesse de déplacement du piston de compression de 5 mm/min.
- Maintien du déplacement pendant 2 minutes
- Relâchement du piston à 5 mm/min.

Nous avons voulu étudier l'influence de la force nécessaire au pastillage sur la réaction d'oxydation partielle catalytique du propane. Pour cela nous avons étudié la réaction en présence de 4 pastilles, à un débit total de $818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ et à 3 températures ($T = 400\text{-}600\text{-}700^\circ\text{C}$). Nous avons réalisé 3 séries de pastilles à des forces différentes.

Tableau 38 : Epaisseur de la pastille en fonction de la force de pastillage

F (kN)	e (mm)
18,75	1,65
12,5	1,87
6,25	2,39

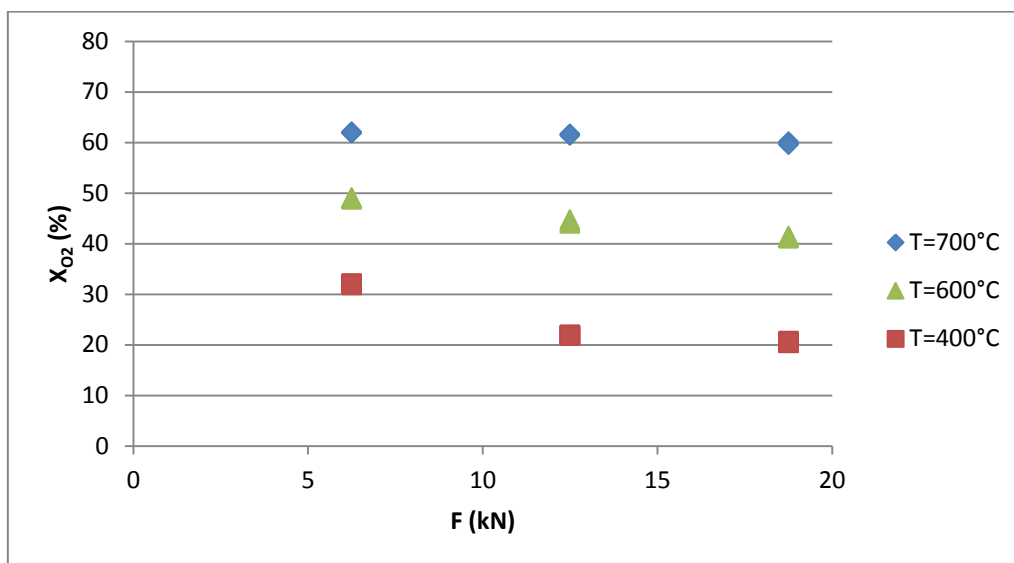


Figure 140 : Conversion en oxygène en fonction de la force de compression ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 4 pastilles de CeO_2)

A 700°C, la force de compression a très peu d'influence sur la conversion en oxygène. A plus basse température, la force a une influence sur la conversion en oxygène. Par exemple, à 400°C, la conversion en oxygène pour une pastille comprimée à 6,25 kN est de 32% alors que la conversion en oxygène pour une pastille comprimée à 12,5 kN est de 21,9%. A 400°C, la différence de conversion en oxygène entre une compression à 12,5 kN et une compression à 18,75 kN est très faible ($X_{\text{O}_2} = 21,9\%$ à 12,5 kN et 20,5% à 18,75 kN).

A 400°C, le mécanisme est majoritairement hétérogène, la conversion devrait être proportionnelle à la surface de catalyseur.

Tableau 39 : Rapport des conversions en oxygène en fonction de la force de compression ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 400^\circ\text{C}$)

F (kN)	e (mm)	S (mm ²)		X _{O2} (%)	
18,75	1,65	130,4		20,5	
12,5	1,87	138,2		21,8	
6,25	2,385	153,39		32	

Entre 18,75 kN et 12,5kN, l'augmentation de la conversion en oxygène est proportionnelle à l'augmentation de la surface exposée au gaz, soit environ 6% d'augmentation dans les deux cas.

Entre 12,5 et 6,25kN, l'augmentation de la conversion est de 46,8% alors que l'augmentation de la surface exposée au gaz n'est que de 11%. On peut donc supposer que les pastilles fabriquées à 6,25 kN sont poreuses et donc que la surface active des pastilles fabriquées à 6,25 kN est plus grande que pour les 2 autres séries de pastilles.

En ce qui concerne la conversion en propane :

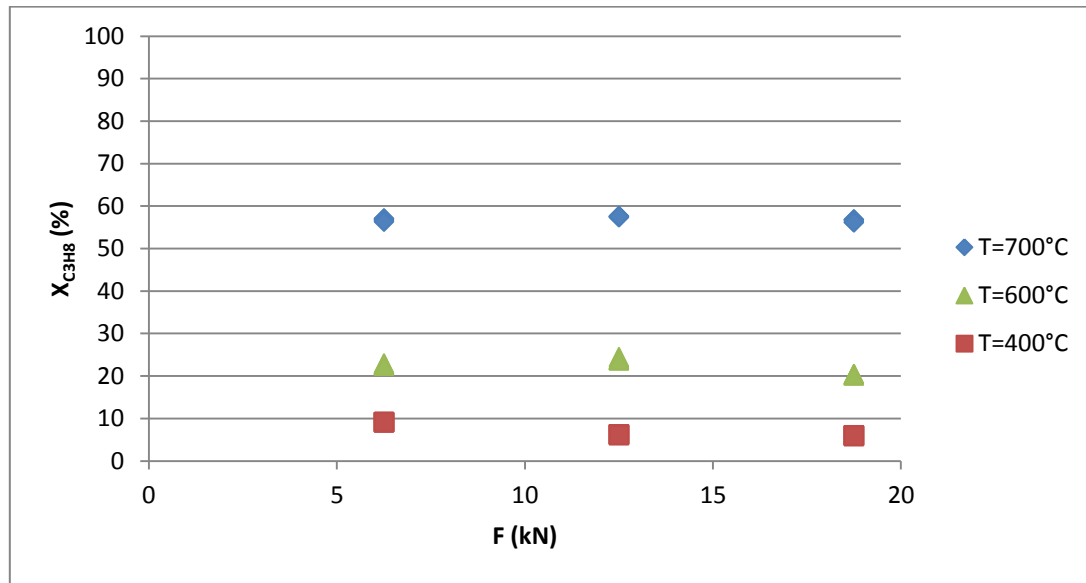


Figure 141 : Conversion en propane en fonction de la force de compression ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 4 pastilles)

On obtient les mêmes résultats que pour l'oxygène. A haute température, la pression de compression a très peu d'influence sur la conversion en propane.

A $T = 400^\circ\text{C}$, on obtient les résultats :

Tableau 40 : Rapport des conversions en propane en fonction de la force de compression ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 400^\circ\text{C}$)

F (kN)	e (mm)	S (mm ²)		X _{C3H8} (%)	
18,75	1,65	130,4		5,77	
12,5	1,87	138,2		6,2	
6,25	2,385	153,39		9,11	

Entre 18,75 kN et 12,5kN, l'augmentation de la conversion en oxygène est proportionnelle à l'augmentation de la surface exposée au gaz, soit environ 6% d'augmentation dans les deux cas.

Entre 12,5 et 6,25kN, l'augmentation de la conversion est de 46,9% alors que l'augmentation de la surface exposée au gaz n'est que de 11%. On peut donc supposer que les pastilles fabriquées à 6,25 kN sont partiellement poreuses.

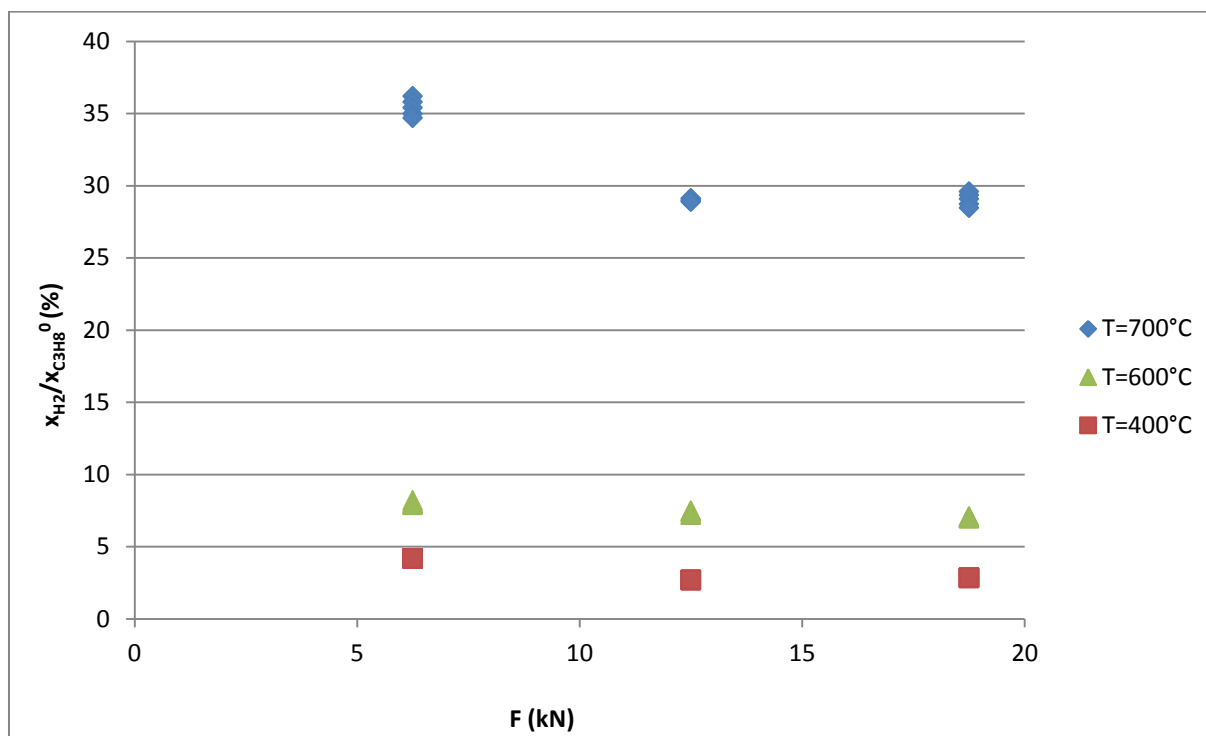


Figure 142 : Fraction molaire en hydrogène normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la force de compression pour $Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ et en présence de 4 pastilles de CeO_2

Pour les 3 températures, il y a très peu de différence sur la fraction molaire en hydrogène entre les pastilles comprimées à 12,5 kN et celle pastillées à 18,75 kN. Pour $T = 600^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2]/[\text{C}_3\text{H}_8]_0 = 7,6\%$ à $F = 12,5 \text{ kN}$ et $[\text{H}_2]/[\text{C}_3\text{H}_8]_0 = 7,2\%$ à $F = 18,75 \text{ kN}$. Cette diminution correspond approximativement à la diminution de la surface.

Lorsqu'on compare les pastilles fabriquées à 12,5 kN et celle à 6,25 kN, la différence sur la fraction molaire en hydrogène n'est pas uniquement due à la modification de la surface géométrique, les pastilles fabriquées à 6,25 kN ne doivent pas avoir la même surface spécifique.

A $T = 400^\circ\text{C}$

Tableau 41 : Rapport des fractions molaire en hydrogène en fonction de la force de compression ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 400^\circ\text{C}$)

F (kN)	e (mm)	S (mm ²)		x _{H2} (ppm)	
18,75	1,65	130,4		570	
12,5	1,87	138,2		540	
6,25	2,385	153,39		840	
			-6%		-5,5%
			-11%		-55,5%

Nous nous sommes ensuite intéressés à un autre produit majeur, le dioxyde de carbone :

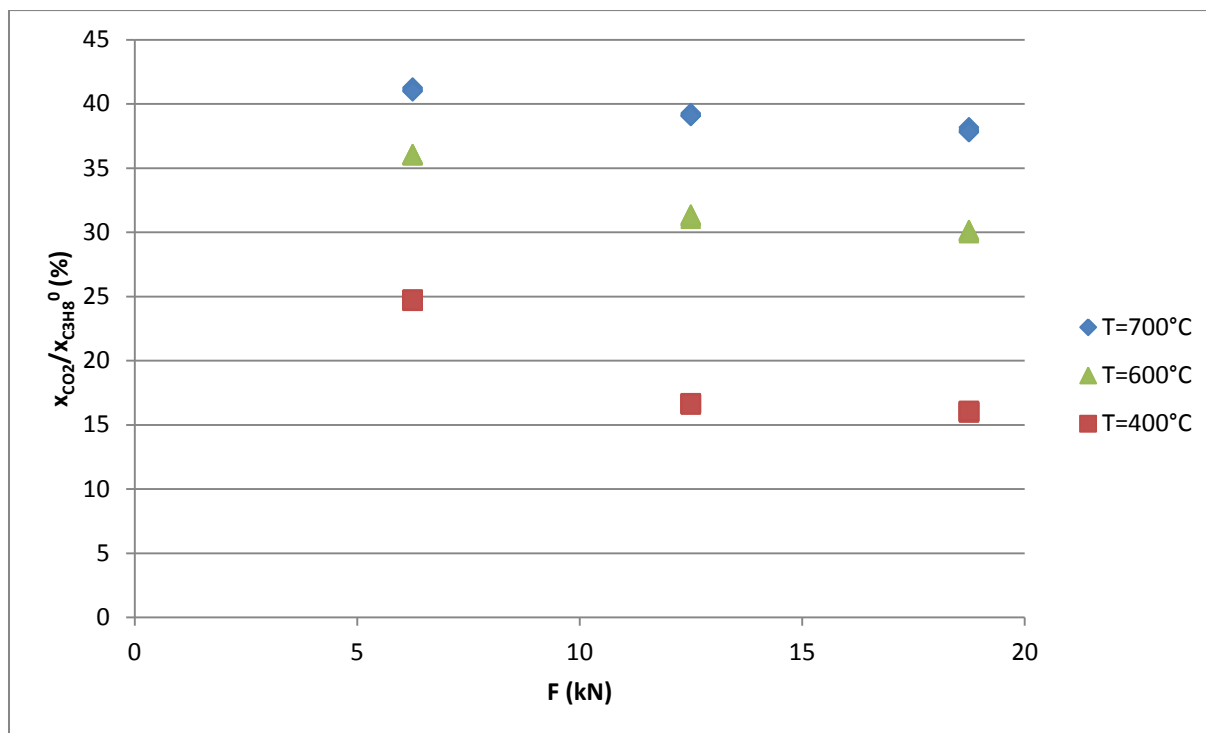


Figure 143 : Fraction molaire en dioxyde de carbone normée par la fraction molaire initiale en propane en fonction de la force de compression pour $Q_0 = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ et en présence de 4 pastilles de CeO_2

Le dioxyde de carbone est produit principalement à la surface du catalyseur. On remarque qu'à haute température, la pression de compression a très peu d'influence sur la fraction molaire en CO_2 .

A $T = 400^\circ\text{C}$, on obtient les résultats suivants :

Tableau 42: Rapport des fractions molaire en dioxyde de carbone en fonction de la force de compression ($Q_e = 818 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, $T = 400^\circ\text{C}$)

F (kN)	e (mm)	S (mm ²)		[CO ₂] (ppm)		
18,75	1,65	130,4		3221		
12,5	1,87	138,2		3346		
6,25	2,385	153,39		4986		
			-6%			
			-11%			

On observe les mêmes résultats que précédemment. A basse température, il y a une grande différence entre les pastilles fabriquées 12,5 kN et celles comprimées à 6,25 kN. Ces dernières doivent être poreuses.

Conclusion : La pression de compression a peu d'influence lorsqu'on travaille à température élevée ce qui est logique puisque le mécanisme est majoritairement

homogène. Lorsqu'on travaille à faible température, il est nécessaire de pastiller à une force de compression supérieure à 12,5 kN. En dessous de cette pression, la pastille doit être poreuse et donc sa surface active est plus grande que dans les 2 autres cas.

**AUTORISATION DE SOUTENANCE
DU DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE**

o0o

VU LES RAPPORTS ETABLIS PAR :

**Monsieur PAWELS Jean-François, Professeur, Université des Sciences et Technologies
de Lille,**

Monsieur THYBAUT Joris, Professeur, UGent-Ghent University (Belgique).

Le Président de l'Université de Lorraine, autorise :

Mademoiselle HOGNON Céline

à soutenir devant un jury de l'UNIVERSITE DE LORRAINE, une thèse intitulée :

"Production d'hydrogène par l'oxydation partielle catalytique du propane"

en vue de l'obtention du titre de :

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LORRAINE

Intitulé du doctorat : **"Génie des Procédés et des Produits"**

Fait à Vandoeuvre, le **28 Septembre 2012**

Le Président de l'Université de Lorraine,

Pierre MUTZENHARDT



Production d'hydrogène par l'oxydation partielle catalytique du propane

L'hydrogène est envisagé comme vecteur énergétique pour le futur. En effet, son utilisation par oxydation dans les piles à combustible ne produit que de la vapeur d'eau et permet la production d'électricité et de chaleur. L'oxydation partielle des hydrocarbures, réaction exothermique, peut être une alternative ou un complément au vaporeformage (endothermique) pour la génération d'hydrogène. L'intérêt du propane, par rapport au méthane, est qu'il se liquéfie à une pression relativement faible. L'objectif de ce travail est l'étude cinétique de l'oxydation partielle catalytique du propane. C'est une réaction complexe : son mécanisme comporte des réactions catalytiques de surface couplées à des réactions en phase gazeuse par l'intermédiaire de radicaux. La réaction a été étudiée dans un réacteur auto-agité catalytique. Dans un premier temps une étude expérimentale a été réalisée sans catalyseur. Un mécanisme homogène a pu ainsi être validé. Ensuite, cette même réaction a été étudiée en présence de pastilles d'oxyde de cérium. Un mécanisme hétérogène a été écrit en utilisant le formalisme d'Eley-Rideal et celui de Langmuir-Hinshelwood. Les données cinétiques ont été estimées selon une méthode originale basée sur la théorie de Benson. En comparant les résultats expérimentaux et ceux issus de la simulation (effectués avec Chemkin[®]/Chemkin Surface[®]), un mécanisme hétéro-homogène a été validé sur un large domaine de conditions opératoires.

Mots-clés : oxydation partielle catalytique, propane, hydrogène, oxyde de cérium, mécanisme hétéro-homogène, processus élémentaires.

Hydrogen production by the catalytic partial oxidation of propane

Hydrogen is proposed as an energy vector for the future. Indeed, its energetic use by oxidation in fuel cells produces water vapor only. The partial oxidation of hydrocarbons, an exothermic reaction, can be an alternative or a complement to the steam cracking (endothermic) for hydrogen generation. Propane can be an interesting hydrocarbon for hydrogen production since it can be easily stored in liquid phase and distributed. The aim of this work is the kinetic study of the catalytic partial oxidation of propane. The reaction is complex: catalytic reactions are coupled to reactions in gas phase by the intermediary of radicals. The reaction was studied in a catalytic jet stirred reactor. At first, an experimental study was carried out without a catalyst. A homogeneous mechanism could be validated. Afterwards, this same reaction has been studied in presence of cerium oxide pellets. A heterogeneous mechanism was written using the formalism of Eley-Rideal and that of Langmuir-Hinshelwood. The kinetics parameters are estimated by methods derivated from Benson's techniques. Comparing experimental results and those from the simulation (carried out by Chemkin[®]/Chemkin Surface[®]), a hetero-homogeneous mechanism was validated in our experimental conditions.

Keywords: catalytic partial oxidation, propane, hydrogen, cerium oxide, hetero-homogeneous mechanism, elementary steps