

## **NOTE TO USERS**

**This reproduction is the best copy available**

**UMI**



UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES COMPOSÉS ZIRCONYLE  
PHOSPHATES, ALUMINES BÊTA ET PEROVSKITES POUR LE COUPLAGE  
OXYDATIF DU MÉTHANE

ABDELKRIM EL BAGHDADI  
DÉPARTEMENT DE GÉNIE CHIMIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ÈS SCIENCES APPLIQUÉES

(GÉNIE CHIMIQUE)

SEPTEMBRE 1999

©Abdelkrim EL BAGHDADI, 1999.



**National Library  
of Canada**

**Acquisitions and  
Bibliographic Services**

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

**Bibliothèque nationale  
du Canada**

**Acquisitions et  
services bibliographiques**

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

**The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.**

**The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.**

**L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.**

**L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.**

0-612-48851-9

**Canada**

UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL

ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL

Ce mémoire intitulé:

ÉVALUATION DE L'ACTIVITÉ CATALYTIQUE DES COMPOSÉS ZIRCONYLE  
PHOSPHATES, ALUMINES BÊTA ET PEROVSKITES POUR LE COUPLAGE  
OXYDATIF DU MÉTHANE

présenté par: EL BAGHDADI Abdelkrim

en vue de l'obtention du diplôme de : Maîtrise ès sciences appliquées

a été dûment accepté par le jury d'examen constitué de:

M. GUY Christophe, Ph. D., président

M. KLVANA Danilo, Ph. D., membre et directeur de recherche

M. CHAOUKI Jamal, Ph. D., membre

## **Remerciements**

Je voudrais remercier mon directeur de recherche, le Professeur Danilo Klvana et le Docteur Jitka Kirchnerova pour leur aide constante et les nombreux conseils qu'ils m'ont prodigués, ainsi que pour leur encouragement et leur grande compréhension. Je tiens à remercier le Professeur Jamal Chaouki qui m'a aidé et supporté pendant une période difficile de ma maîtrise. De même, que je remercie le Professeur Pierre Lafleur qui a été d'une grande compréhension lorsqu'il occupait temporairement le poste de direction du département de Génie chimique.

Enfin, j'aimerais remercier Gaz Métropolitain, le département de Génie chimique pour les moyens mis en jeu pour la réalisation de ce projet.

## Résumé

La production des composés chimiques de haute valeur ajoutée à partir du gaz naturel prend de plus en plus d'importance que ce soit au niveau de la recherche ou de l'industrie. En effet, les réserves du gaz sont très importantes et sont utilisées principalement comme source d'énergie. De plus, le transport du méthane ne coûte pas cher faisant de lui une matière première compétitive économiquement. D'un point de vue environnemental, sa transformation serait aussi bénéfique.

La conversion du méthane *via* un procédé d'oxydation partielle pour obtenir des produits tels : l'éthane, l'éthylène, le méthanol etc.. se fait actuellement par des procédés de transformation à haute pression en phase gazeuse (Procédé Fisher-Tropsch). Le développement des dernières décennies dans le domaine de la catalyse a permis d'ouvrir d'autres voies telles que le couplage oxydatif qui se fait à pression atmosphérique.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés aux composés à base de zirconyle phosphates qui présentent des propriétés physico-chimiques intéressantes pour étudier leur activité dans le couplage oxydatif du méthane. A titre de comparaison, nous avons aussi étudié deux types de matériaux catalytiques, qui ont été élaborés dans de précédents travaux dans notre laboratoire pour l'oxydation totale du méthane et ont présenté des comportements plutôt favorables à une oxydation partielle du méthane.

Ces composés sont à base d'oxydes mixtes de métaux de strontium, magnésium et surtout d'aluminium de type alumine bêta, ce sont des conducteurs cationiques, ainsi que des composés à base d'oxydes de type perovskite qui sont des conducteurs anioniques.

Les sélectivités en  $C_2+$  varient selon la nature du composé. Dans le cas des zirconyle phosphates (ZP), le composé  $SrZr_4(PO_4)_6$  présente une meilleure activité de conversion du méthane ( $X_{CH_4}=27\%$  à  $800^\circ C$  dans le cas de  $CH_4/O_2/N_2 = 2/1/13$ , avec un débit=100 ml/min), mais la meilleure sélectivité est obtenue dans le cas de  $AgZr_2(PO_4)_3$  ( $SC_2+=25\%$  à  $800^\circ C$  dans le cas de  $CH_4/O_2/N_2 = 2/1/13$ , avec un débit=100 ml/min), mais la conversion du méthane reste faible ( $X_{CH_4}=13\%$  à  $800^\circ C$ ). Dans le cas de  $CaZr_4(PO_4)_6$ , le dopage par le fer ( $CaZr_{3.9}Fe_{0.1}(PO_4)_6$ ) induit une sélectivité pour l'oxydation totale du méthane pour former  $CO_2$ .

Dans le cas des composés de type alumine bêta comme  $SrO.MgO.5Al_2O_3$  dopé ou non par le lithium, on obtient une meilleure activité/sélectivité pour le couplage oxydatif du méthane. Par exemple dans le cas de  $SrO.MgO.5Al_2O_3$ , on a  $X_{CH_4}=13\%$  avec  $SC_2+=33\%$  dans le cas de  $CH_4/O_2/N_2 = 2/1/6$ , avec un débit=100 ml/min. Le dopage par les métaux de transition Mn et Cu ( $Sr_{0.8}La_{0.2}Mn_{1.0}Cu_{0.9}Al_{9.2}O_{19}$ ) induit une sélectivité pour l'oxydation totale du méthane pour former  $CO_2$ .

La structure perovskite ( $SrZrO_3$ ) présente une forte activité de conversion du méthane ( $X_{CH_4}=23\%$  à  $T=800^\circ C$  avec  $CH_4/O_2/N_2 = 2/1/13$ , avec un débit=300 ml/min), mais il



favorise plutôt l'oxydation totale du méthane. Il ne se forme pratiquement que de  $\text{CO}_2$  (majoritaire) et  $\text{CO}$ . Le dopage par un métal de transition Mn et Ni ( $\text{SrZr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$  et  $\text{SrTi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$ ) induit une augmentation notable des concentrations de l'éthane et l'éthylène au détriment du  $\text{CO}$ . Mais le pourcentage de  $\text{CO}_2$  reste prédominant dans tous les cas, soit de l'ordre de 70% entre 750°C et 800°C.

## Abstract

Production of a variety of chemicals from fossil fuel sources other than petroleum is one of research areas that has obtained a great attention. Because of its large abundance and its under-exploitation, methane (natural gas) is a highly attractive source. Generally, methane is used as energy source or simply flared to extract petroleum.

Conversion of methane to ethane and ethene by oxidative coupling is one of the interesting areas. This process involves both heterogeneous and homogeneous reactions. Activation of methane takes place on catalyst surface to produce methane free radicals followed by coupling.

In this work, we present results of an exploratory study of oxidative coupling of methane (OCM) using catalysts based on zirconyle phosphate (ZP) including different metal atoms ( $MZr_2(PO_4)_3$  where M is a metal), and mixed metal oxides of Strontium, Magnesium and Aluminium having the structure of  $\beta$ -alumina, both of which are solid electrolytes conducting cations and mixed metal oxides having perovskite structure.

ZP have some interesting OCM activity/selectivity.  $SrZr_4(PO_4)_6$  present the best activity ( $X_{CH_4}=27\%$  at  $800^\circ C$  with  $CH_4/O_2/N_2 = 2/1/13$ , and flow=100 ml/min) but the best selectivity is obtained for  $AgZr_2(PO_4)_3$  ( $SC_{2+}=25\%$  at  $800^\circ C$  with  $CH_4/O_2/N_2 = 2/1/13$  and flow=100 ml/min), the conversion of methane is low ( $X_{CH_4}=13\%$  at  $800^\circ C$ ). When doping  $CaZr_2(PO_4)_3$  with Fe element ( $CaZr_{3.9}Fe_{0.1}(PO_4)_6$ ), only selectivity for total oxidation reaction is observed.

$\beta$ -Alumina type oxides are more effective for OCM in the case of  $\text{SrO.MgO.5Al}_2\text{O}_3$  and promoted by Li element. For example with  $\text{SrO.MgO.5Al}_2\text{O}_3$ , we have  $X_{\text{CH}_4}=13\%$  and  $S_{\text{C}_2^+}=33\%$  with  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/6$  and flow =100 ml/min. Doping with transition elements Mn and Cu ( $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Mn}_{1.0}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_{9.2}\text{O}_{19}$ ) induces a preference for total oxidation of methane.

Perovskite catalysts seem to be more active than the other materials (For example in the case of  $\text{SrZrO}_3$  we obtain  $X_{\text{CH}_4}=23\%$  at  $T=800^\circ\text{C}$  with  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=2/1/13$  and flow=300 ml/min), but they primarily promote complete oxidation, *i.e.* formation of carbon dioxide. However, over  $\text{SrZr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$  and  $\text{SrTi}_{0.9}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_3$  relatively high yields of  $\text{C}_2\text{H}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_6$  were obtained.

**TABLE DES MATIÈRES**

Remerciements.....	iv
Résumé.....	v
Abstract.....	viii
Table des matières.....	x
Liste des tableaux.....	xiv
Liste des figures.....	xv
<b>CHAPITRE I : INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
1.1 Contexte.....	1
1.2 Objectif de la recherche.....	4
<b>CHAPITRE II: REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>6</b>
2.1 Mécanismes réactionnels de l'oxydation partielle du méthane.....	6
2.1.1 Introduction.....	6
2.1.2 Formation des produits hydrocarbonés primaires.....	8
2.1.3 Conversion secondaire.....	9
2.1.4 Oxydation totale secondaire de l'éthane et de l'éthylène.....	10
2.1.5 Oxydation non sélective et formation de l'hydrogène.....	11
2.1.6 Importance des réactions en phase gazeuse.....	12
2.2 Rôle de l'oxygène.....	13

2.3 Effet de la température.....	15
2.4 Effet de la dilution par un gaz inerte.....	17
2.5 Effet du rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2$ .....	18
2.6 Nature du catalyseur.....	19
2.6.1 Caractère acido-basique .....	20
2.6.2 Rôle des promoteurs alcalins.....	22
2.7 Les catalyseurs perovskites.....	27
2.8 Catalyseurs à base de métaux nobles.....	28
2.9 Modes d'alimentation.....	31
2.10 L'oxyde nitreux comme oxydant.....	34
2.11 Propriétés physico-chimiques des composés type zirconyles phosphates, de type alumine bêta et perovskites.....	35
2.12 Conclusions.....	36
<b>CHAPITRE III: MÉTHODOLOGIE.....</b>	<b>38</b>
3.1 Dispositif expérimental.....	38
3.2 Calcul des conversions et des sélectivités.....	43
3.3 Préparation des catalyseurs.....	44
3.4 Calcul thermodynamique.....	46
<b>CHAPITRE IV: RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX.....</b>	<b>53</b>
4.1 Réacteur vide.....	53

4.2 Réacteur avec diluant.....	53
4.3 Catalyseurs de type zirconyle phosphate (ZP).....	54
4.3.1 Catalyseur AZP.....	55
4.3.2 Catalyseur SZP.....	61
4.3.3-Catalyseur SZYP.....	63
4.3.4 Catalyseur CZP.....	64
4.3.5 Catalyseur CZPFe.....	65
4.4 Catalyseurs type oxydes.....	67
4.4.1 Catalyseur SrOMgO.5(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	67
4.4.2 Catalyseur SrO(LiO <sub>2</sub> )MgO(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	69
4.4.3 Catalyseur Sr <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> Mn <sub>1.0</sub> Cu <sub>0.9</sub> Al <sub>9.2</sub> O <sub>19</sub> .....	70
4.5 Catalyseurs type perovskites.....	71
4.5.1 Catalyseur SZ.....	72
4.5.2 Catalyseur SZN.....	73
4.5.3 Catalyseur STMn.....	74
4.5.4 Catalyseur LSAMn.....	76
<b>CHAPITRE V: DISCUSSION DES RÉSULTATS.....</b>	<b>77</b>
5.1 Effet de l'ion métallique sur l'activité des catalyseurs type ZP.....	77
5.2 Effet de la substitution du zirconium par l'yttrium dans le cas du catalyseur SZP.....	80

5.3 Effet du dopage par les métaux de transition dans le composé CZP.....	81
5.4 Effet de la structure à base d'oxydes de métaux.....	81
5.5 Effet de dopage par les métaux de transition dans les catalyseurs à base d'oxydes de métaux.....	83
<b>CHAPITRE VI: CONCLUSION.....</b>	<b>84</b>
<b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>87</b>
<b>ANNEXE.....</b>	<b>92</b>

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau 2.6.2 paramètres d'activité de différents catalyseurs.....	27
Tableau 2.8 Paramètres d'activité de catalyseurs à base de Rhuthenium.....	30
Tableau 4.3.1.1 Activité de la poudre AZP avec diluant.....	56
Tableau 4.3.1.2 Activité de granules d'AZP avec diluant ( $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/13$ ).....	57
Tableau 4.3.1.3 Activité de granules d'AZP avec diluant ( $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/6$ ).....	58
Tableau 4.3.1.4 Activité de granules d'AZP sans diluant.....	59
Tableau 4.3.1.5 Activité de granules d'AZP à un débit total de 300 ml/min .....	60
Tableau 4.3.2.1 Activité du catalyseur SZP granulé.....	62
Tableau 4.3.3.1 Activité de SZYP granulé.....	63
Tableau 4.3.4.1 Activité du catalyseur CZP granulé.....	64
Tableau 4.3.4.2 Activité de CZP granulé avec $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/6$ .....	65
Tableau 4.3.5.1 Activité de CZPFe sous forme de granules.....	66
Tableau 4.4.1.1 Activité du catalyseur $\text{SrOMgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ granulé.....	68
Tableau 4.4.2.1 Activité de $\text{SrO}(\text{LiO}_2)_{0.2}(\text{MgO})_{0.4} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ sous forme de granules.....	69
Tableau 4.4.3.1 Activité du Catalyseur $\text{Sr}_{0.8} \text{La}_{0.2} \text{Mn}_{1.0} \text{Cu}_{0.9} \text{Al}_{9.2} \text{O}_{19}$ .....	71



Tableau 4.5.1.1	Activité de SZ sous forme de poudre mélangée à la pierre ponce...	73
Tableau 4.5.2.1	Activité de SZN sous forme de poudre mélangée à la pierre ponce.....	74
Tableau 4.5.3.1	Activité du catalyseur STMn sous forme de granules.....	75
Tableau 4.5.4.1	Activité de LSAMn sous forme de granules.....	76
Tableau 5.1.1	Activité des catalyseurs ZP à 750 °C ( $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/6$ ).....	77
Tableau 5.1.2	Activité des catalyseurs ZP à 800 °C ( $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 4/1/6$ ).....	78
Tableau 5.2.1	Activité des catalyseurs SZP et SZYP à 750 °C ( $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/6$ ).....	80
Tableau 5.5.1	Activité des catalyseurs type perovskite ( $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$ ).....	82
Tableau 5.6.1	Activités des différents composés type alumine bêta.....	83

## LISTE DES FIGURES

Figure 1.1 Courbes de tendance de l'activité des différents catalyseurs compilée selon la littérature par Hutchings et al., 1989.....	3
Figure 3.1.1 Schéma du dispositif expérimental.....	41
Figure 3.1.2 : Réacteur à lit fixe.....	42
Figure 3.4.1 Pourcentage molaire dans le mélange des réactifs et produits de réaction P ( $2 \text{ CH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{P}$ ) en fonction de la température T(°C).....	48
Figure 3.4.2 Pourcentage molaire dans le mélange des réactifs et produits de réaction P ( $4 \text{ CH}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{P}$ ) en fonction de la température T(°C).....	49
Figure 3.4.3 Courbes de simulation FACT présentant le nombre de moles formés des réactifs et des produits P à 600 °C en fonction du facteur de dilution $\alpha$ de la réaction : $4 \text{ CH}_4 + \text{O}_2 + (\alpha \text{ N}_2) \longrightarrow \text{P} + (\alpha \text{ N}_2)$ .....	51
Figure 2.1.14.1 : Deux présentations des groupes $\text{A}_2(\text{XO}_4)_3$ (où A= Zr et X=P dans le cas des composés zirconyles phosphates NZP). M, M' et M'' sont des métaux inclus dans cette structure : en haut : une vue de face et en bas une vue de dessus.....	94
Figure 2.1.14.2 : Structure hexagonale des groupes $\text{A}_2(\text{XO}_4)_3$ .....	95
Figure 3.1.3 : Courbes de calibration des trois débitmètres pour l'air, l'azote et le méthane.....	96

Figure 3.1.4. : Courbes de calibration du chromatographe pour $N_2$ , $O_2$ , $CO$ et $CO_2$ .....	97
Figure 3.1.5 Courbes de calibration du chromatographe pour $C_2H_4$ , $C_2H_6$ , $N_2+O_2$ et $CH_4$ .....	98
Figure 3.1.6 Courbes d'inflammabilité et d'explosivité du mélange Air/Méthane (Kissel, 1989).....	99
Figure 3.4.5 Tendance de l'activité et la sélectivité dans le cas de $Li/MgO$ (Korf et Ross cités par Wolf, 1990).....	100

## CHAPITRE I

### INTRODUCTION

#### 1.1 Contexte

La production des composés chimiques de haute valeur ajoutée à partir de matières fossiles autres que le pétrole à un intérêt économique important. Depuis une cinquantaine d'années, la recherche s'est développée dans ce sens et surtout pendant les années de crise de pétrole. Des voies de recherche se sont axées principalement sur l'hydrogénation du monoxyde de carbone et des développements de procédés basés sur la transformation du méthanol. Dans les années 80, le prix du pétrole brut a baissé et ces voies ont perdu de leur importance. Les recherches se sont alors orientées vers des voies de transformation du gaz naturel. Cet intérêt pour le gaz naturel est double. En effet les réserves du gaz sont très importantes et sont utilisées principalement comme source d'énergie. De plus, le transport du méthane ne coûte pas cher, faisant de lui une matière première compétitive économiquement. En outre, le gaz naturel se trouvant au dessus des gisements de pétrole est souvent brûlé pour permettre l'extraction du pétrole. La conversion du gaz naturel en produit de haute valeur ajoutée serait bénéfique non seulement économiquement mais aussi d'un point de vue environnemental.

La conversion du méthane via un procédé d'oxydation partielle pour obtenir des produits tels : l'éthane, l'éthylène, le méthanol etc.. n'est pas une voie de recherche nouvelle. Depuis les années 30, des procédés de transformation à haute pression en phase gazeuse ont été élaborés (Procédé Fisher-Tropsch). Mais les rendements étaient trop faibles pour les rendre rentables. Le développement des dernières décennies dans le domaine de la catalyse a permis d'atteindre des seuils de rentabilité assez encourageants pour poursuivre ces voies de recherche.

La conversion indirecte du gaz naturel en gaz de synthèse (Procédé de Fisher-Tropsch) est une voie qui est utilisée industriellement, mais sa complexité nécessite d'importants investissements, car il faut travailler à haute pression et avoir un moyen de désulfurer l'alimentation pour protéger le catalyseur à base de Nickel.

L'oxydation partielle du méthane par couplage oxydatif (OCM) est une voie qui commence à avoir de plus en plus d'intérêt par les industriels. Il s'agit de transformer directement le méthane en éthane et/ou en éthylène par un choix judicieux de catalyseurs. Les catalyseurs utilisés sont à base d'oxyde de métaux (Hutchings et al., 1989) comme indiqué dans la figure 1.1. où  $Y$  est le rendement en  $C_2^+$

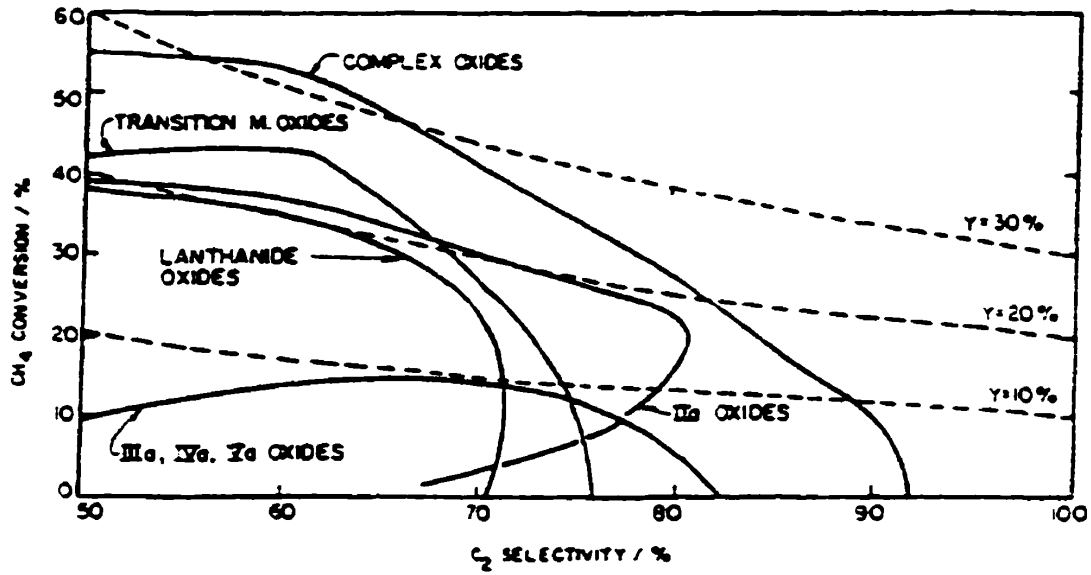


Figure 1.1 Courbes de tendance de l'activité des différents catalyseurs compilée selon la littérature par Hutchings et al., 1989.

## 1.2 Objectif de recherche

Dans ce mémoire, dans un premier temps, nous allons dresser un aperçu de la littérature dans le domaine de l'oxydation partielle du méthane en s'intéressant principalement au couplage oxydatif. Dans cette partie, nous abordons l'aspect thermodynamique et cinétique des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de l'oxydation du méthane. Cette partie abordera d'une part, les différents mécanismes proposés dans la littérature concernant la formation de l'éthane, l'éthylène (conversion primaire) et la formation de l'éthylène à partir de l'éthane (conversion secondaire). D'autre part, on abordera les mécanismes de formation de monoxyde de carbone, de dioxyde de carbone (oxydation totale) et de l'hydrogène (oxydation non sélective). Nous indiquons aussi l'importance des réactions en phase gazeuse (réactions homogènes). Le rôle de l'oxygène à l'état atomique et moléculaire dans la réaction d'oxydation partielle du méthane. L'effet de la température, du facteur de dilution par un gaz inerte et du rapport méthane/oxygène sera abordé aussi. Concernant la nature du catalyseur, nous mentionnons les propriétés nécessaires pour avoir une sélectivité pour le couplage oxydatif. D'un point de vue procédé, nous abordons les modes d'alimentation des réactifs. La substitution de l'oxygène par l'oxyde nitreux sera indiquée d'une manière succincte. Après avoir détaillé l'objectif de notre recherche et la méthodologie suivie, nous avons mené un calcul thermodynamique par le logiciel FACT élaboré au département de génie métallurgique de l'École Polytechnique pour avoir une idée sur les différents produits de réactions et leurs importance en fonction de la température, du rapport  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  et du

facteur de dilution. Nous présentons ensuite, les résultats obtenus pour les différents catalyseurs étudiés dans un réacteur à lit fixe et les discuterons selon leur activité. Au cours de ce chapitre, nous nous intéresserons à trois types de matériaux catalytiques: les composés à base de Zirconyle phosphates qui à cause de leurs structures que nous détaillerons plus loin présentent des propriétés physico-chimiques prometteuses pour le couplage oxydatif du méthane. A titre de comparaison, nous avons étudié deux types de matériaux catalytiques, qui ont été élaborés dans de précédents travaux dans notre laboratoire pour l'oxydation totale du méthane et ont présenté des comportements plutôt favorables à une oxydation partielle du méthane. Ces composés sont des oxydes mixtes de type alumine bêta de métaux à base de Strontium, Magnésium et Aluminium, ainsi que des composés des oxydes de type perovskite à base de Strontium, Zirconium, Titane, Aluminium et Lanthanium.

Dans le dernier chapitre, une discussion générale sera menée afin de comparer les différents matériaux et leur intérêt en vue de développements futurs d'autres matériaux plus efficaces. Pour conclure cette introduction, nous signalons que ces travaux s'inscrivent dans le cadre d'une étude prospective concernant ces matériaux pour leur éventuelle utilisation dans le couplage oxydatif du méthane.



## CHAPITRE II

### REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

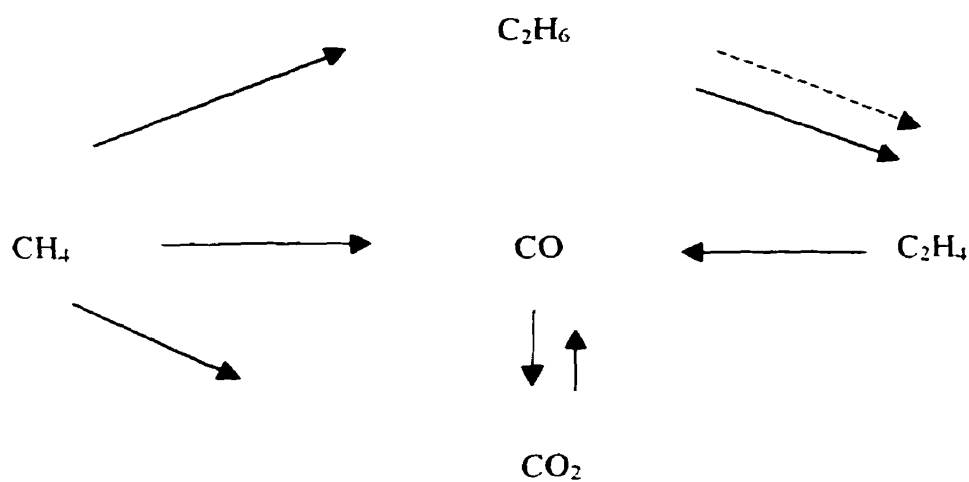
#### 2.1 Mécanismes réactionnels de l'oxydation partielle du méthane

##### 2.1.1 Introduction

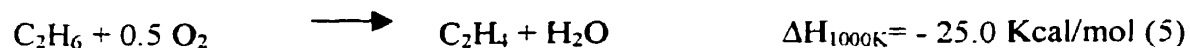
L'oxydation partielle du méthane met en jeu plusieurs mécanismes réactionnels hétérogènes et homogènes. D'une manière schématique (Pannek et Mleczko, 1996), on peut dire que l'étape d'activation du méthane est principalement réalisée à la surface du catalyseur où il y a formation des radicaux méthyles par abstraction d'un atome d'hydrogène. Ces radicaux passent soit en phase gazeuse, soit ils continuent de s'oxyder pour former CO et CO<sub>2</sub>. En phase gazeuse les radicaux méthyles se combinent pour donner l'éthane, qui à son tour peut s'oxyder partiellement pour donner l'éthylène ou totalement pour donner CO<sub>2</sub>. Certains auteurs (Hutchings et al., 1989) supposent que la formation de l'éthane se produit aussi à la surface du catalyseur.

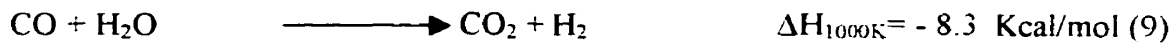
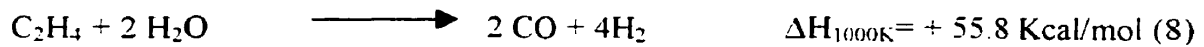
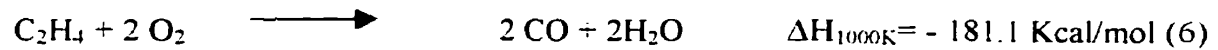
Thermodynamiquement, la formation de CO et CO<sub>2</sub> est favorisée au détriment de l'éthane et de l'éthylène (C<sub>2</sub>+ ) et d'autres hydrocarbures. Un des buts de la recherche dans ce domaine est de favoriser à l'aide de catalyseurs les étapes de couplage entre les radicaux et/ou inhiber partiellement l'oxydation totale du méthane.

On peut représenter les différents mécanismes réactionnels par le schéma suivant :



Les enthalpies des différentes réactions sont les suivantes :





### 2.1.2 Formation des produits hydrocarbonés primaires

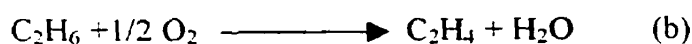
L'éthane et l'éthylène sont les composés majoritairement formés lors de l'oxydation partielle du méthane. On peut donc les considérer comme étant les produits primaires de la réaction de couplage oxydatif. Dans la littérature, la majorité des études supposent que l'éthane est le seul produit primaire, alors que certains auteurs supposent que l'éthane et l'éthylène sont tous les deux des produits primaires (Hutchings et al., 1989). En général, l'éthane est prédominant par rapport à l'éthylène et l'espèce sélective pour oxyder le méthane en éthane est l'ion O<sup>-</sup> de la surface. L'interaction des ions O<sup>-</sup> avec le méthane à la surface du catalyseur entraîne la formation de radicaux méthyles CH<sub>3</sub>· par arrachage d'un atome d'hydrogène. Cette réaction est l'étape déterminante cinétiquement pour

former l'éthane. En général, la dimérisation des radicaux méthyles se fait en phase gazeuse.

Dans le cas du catalyseur MgO par exemple, le dopage par Li<sup>+</sup> stabilisant l'ion O<sup>-</sup> affecte différemment la sélectivité en C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Ce qui fait dire à certains auteurs que les espèces O<sup>-</sup> de la surface ne peuvent pas être les espèces oxydantes pour former C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> à partir des radicaux CH<sub>2</sub><sup>•</sup> (carbène) comme produit primaire. D'autres supposent que la formation primaire de l'éthylène est due à des processus se passant en surface des catalyseurs (Hutchings et al., 1989). Des études utilisant CD<sub>4</sub> et CH<sub>4</sub> comme isotopes et MgO dopé par Li<sup>+</sup> comme catalyseur, ont montré qu'il y a formation de CH<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub> et CD<sub>3</sub>-CD<sub>3</sub> seulement, ce qui exclut toute formation de radicaux CH<sub>2</sub><sup>•</sup> (carbène). D'autres études (Hutchings et al., 1989) ont montré que lorsque les ions O<sub>2</sub><sup>-</sup> évoluent à la surface du catalyseur, il est possible de former CH<sub>2</sub><sup>•</sup>, comme par exemple dans le cas de Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et former ainsi l'éthylène comme produit primaire.

### 2.1.3 Conversion secondaire

La réaction secondaire de la formation de l'éthylène s'écrit comme :



Dans le cas de MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il a été noté que les sélectivités de l'éthylène sont en relation avec les différentes conditions expérimentales. Le rapport C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> observé est voisin de celui attendu thermodynamiquement selon la réaction (a). Comme attendu, l'hydrogène H<sub>2</sub> est le produit majoritaire dans le cas de catalyseurs non dopés. Plusieurs études ont démontré que cette voie non oxydative (a) est négligeable en présence d'un oxydant et par conséquent, la réaction (b) est la voie principale de formation secondaire de l'éthylène en condition réductrice (le méthane est majoritaire par rapport à l'oxygène) (Hutchings et al., 1989).

À cause de leur énergie d'activation plus faible, l'éthane et l'éthylène sont plus rapidement oxydés que le méthane. On remarque aussi que N<sub>2</sub>O est plus sélectif que O<sub>2</sub> pour former C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Ceci implique que l'oxygène monoatomique O<sup>•</sup> est l'espèce oxydante sélective pour cette réaction. Par conséquent la réaction (b) se fait principalement en phase gazeuse et elle est la voie principale de formation de l'éthylène.

#### **2.1.4 Oxydation totale secondaire de l'éthane et de l'éthylène**

L'oxydation totale de C<sub>2</sub>+ a été étudiée par Lunsford, (1995), qui a proposé un mécanisme selon lequel l'éthane est oxydé en CO<sub>x</sub> via l'éthylène et que la réaction de conversion directe de l'éthane en CO<sub>x</sub> n'est pas significative. Cependant, aucune évidence expérimentale ne permet de justifier cette hypothèse. D'autres études sur Li/MgO et Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ont postulé qu'il y a une oxydation directe de l'éthane en oxydes de

carbone qui se fait principalement à la surface du catalyseur par des espèces diatomiques d'oxygène notées  $O_2^{(n)}$  qu'on a pas pu identifier. Dans le cas de l'éthylène, l'oxydation totale peut se faire en surface et en phase gazeuse par l'intermédiaire de ces espèces diatomiques d'oxygène.

### **2.1.5 Oxydation non sélective et formation de l'hydrogène.**

Les espèces d'oxygène ont deux rôles distincts. Elles sont responsables de la formation des radicaux méthyles qui sont les précurseurs de l'éthane et elles participent aux réactions d'oxydation non sélectives.

Il est apparent que dans la plus part des cas,  $H_2$  est le composé majoritaire comme dans le cas de MgO. Quand on dope MgO par  $Li^+$ , la sélectivité de  $H_2$  diminue au détriment des composés  $C_2^+$ . On peut supposer que l'augmentation de la concentration de  $O^-$  en surface, stabilisé par  $Li^+$ , entraîne l'oxydation de l'hydrogène en  $H_2O$ . L'hydrogène  $H_2$  peut provenir de plusieurs voies réactionnelles :

- déshydrogénation de l'éthane
- déplacement réactionnel de l'eau
- décomposition du formaldéhyde
- réaction de reformage

Il a été observé que le rapport  $H_2/CO_x$  reste constant en fonction du temps de contact à une température donnée, alors qu'il varie en fonction du volume du lit catalytique. Ceci a permis de conclure que la voie principale de la formation de l'hydrogène est reliée directement à la formation des oxydes de carbone  $CO_x$  et a lieu en phase gazeuse. Il a été proposé donc qu'une voie possible est la formation de l'hydrogène à partir de la décomposition de composés oxygénés comme le méthanol et le formaldéhyde formés à partir de  $CH_3$ ,  $CH_2$  et  $O_2$  en phase gazeuse. Il faut noter que ces mécanismes restent encore non élucidés complètement.

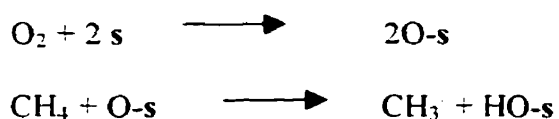
#### **2.1.6 Importance des réactions en phase gazeuse**

Le rôle principal des surfaces catalytiques est d'activer le méthane via l'interaction avec les espèces ioniques d'oxygène de la surface qui génèrent les radicaux. Ces derniers sont libérés alors en phase gazeuse et se dimérisent ensuite pour former l'éthane ou peuvent réagir avec l'oxygène  $O_2$  pour former des radicaux peroxydes de méthyle. Ces derniers donnent à leur tour des oxydes de carbone.

En absence de catalyseur, il a été observé que lorsque la pression augmente, le méthane peut être activé via un mécanisme radicalaire. En présence de catalyseur, un accroissement de la pression augmente la probabilité d'avoir des réactions non sélectives. Par conséquent, même en présence de catalyseur, il faut tenir compte de la réaction de couplage de méthane en phase gazeuse lorsque la pression devient importante.

## 2.2 Rôle de l'oxygène

L'activation du méthane nécessite l'existence de sites à la surface du catalyseur sur lesquels  $O_2$  est adsorbé et activé pour donner  $O^-$  et/ou  $O_2^-$ . La formation des radicaux méthyles peut être schématisée selon les processus suivants (Machocki, 1994) :



Où  $s$  est le site actif de la surface.

L'entité  $O_2^-$  peut se former mais elle est instable à température supérieure à  $600^\circ C$ . Machocki, (1994) mentionne que  $O_2^-$  ne peut pas intervenir dans l'oxydation sélective du méthane.

Pour comprendre le mode d'activation du méthane à la surface du catalyseur, plusieurs études ont été menées sur des surfaces d'oxydes métalliques. Driscoll et al., (1987), ont examiné ce problème sur MgO. Le conditionnement par un prétraitement avec  $O_2$  à haute température est nécessaire pour avoir un catalyseur actif. La présence de l'oxygène moléculaire  $O_2$  dans le mélange réactionnel affecte aussi la formation des radicaux.

En dopant la surface de MgO par du lithium, la concentration des radicaux méthyles a fortement augmenté, alors qu'en dopant avec du sodium ou du fer, il n'y a pas eu d'effet



notable. L'activité du catalyseur Li/MgO avec 13.5% de Li est multipliée par un facteur de 15 par rapport à MgO pur.

Au niveau de la compréhension du mécanisme de génération des radicaux méthyles, l'oxygène moléculaire est nécessaire pour former et maintenir une certaine concentration de  $\text{CH}_3\cdot$ . Des études par spectroscopie RPE (Résonance Paramagnétique Nucléaire), ont montré qu'à des surfaces spécifiques faibles, il y a formation de centres actifs  $\text{O}^-$  (Bulk) qui sont responsables de la formation des radicaux. Des études ont été menées alors, en faisant réagir des ions  $\text{O}^-$  avec  $\text{CH}_4$  sur des surfaces de Mo/SiO<sub>2</sub> et ZnO et ont confirmé cette hypothèse (Hutchings et al., 1989).

L'augmentation de l'activité de MgO dopé par Li<sup>+</sup>, est attribuée à la formation de site [Li<sup>+</sup> O<sup>-</sup>]. Dans le cas de MgO, il existe des ions  $\text{O}^-$  qui sont sur des sites laissés vacants par les cations  $\text{Mg}^{++}$ , alors que dans le cas de Li/MgO, l'ion Li<sup>+</sup> occupe ce site vacant, car le rayon de Li<sup>+</sup> est proche de celui de  $\text{Mg}^{++}$  et il y a formation d'un centre [Li<sup>+</sup> O<sup>-</sup>] responsable de l'augmentation de son activité. Dans ces systèmes, il n'y a pas de variation de l'état d'oxydation du métal comme dans le cas des métaux de transition.

Dans le cas de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Driscoll et al. , (1987) ont montré que l'activité est quadruplée par rapport à Li/MgO 7% à 600°C. L'arrêt de l'alimentation de O<sub>2</sub> entraîne un arrêt immédiat de l'activité de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, alors que dans le cas de Li/MgO, la production des radicaux dure plusieurs minutes après l'arrêt de l'alimentation de O<sub>2</sub>. Cette différence

dans le comportement est attribuée au fait qu'il y a des sites O<sup>-</sup> (identifiés comme [Li<sup>+</sup> O<sup>-</sup>]) dans le réseau de Li/MgO, alors que dans le cas de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, il y a des sites O<sub>2</sub><sup>-</sup> qui proviennent de O<sub>2</sub> qui est adsorbé, ce qui rend ce dernier catalyseur plus sensible à la présence de O<sub>2</sub>.

Baerns (1988) a étudié l'effet de la mobilité de l'oxygène du catalyseur à base d'oxydes de plomb sur la sélectivité en C<sub>2</sub><sup>+</sup>. Les composés ayant une haute mobilité de l'oxygène comme PbWO<sub>4</sub>, PbCrO<sub>4</sub> et PbMoO<sub>4</sub> présentent une sélectivité en C<sub>2</sub><sup>+</sup> assez faible et privilégient l'oxydation en CO<sub>x</sub>. Alors que ceux dont l'oxygène est peu mobile comme Pb(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, PbSO<sub>4</sub> et PbO ont une sélectivité plus importante (de l'ordre de 60 %).

Rehspringer et al, (1991), ont étudié différentes structures de LaYO<sub>3</sub> et ont montré que la structure cristalline joue aussi un rôle dans la sélectivité du couplage du méthane et que les atomes d'oxygène les plus proches du site cationique sont les plus actifs.

### **2.3 Effet de la température**

Généralement, la réaction de couplage du méthane est réalisée entre 700 et 900 °C. Le taux de conversion du méthane, ainsi que la sélectivité en C<sub>2</sub><sup>+</sup> augmentent avec celui de la conversion de l'oxygène. La concentration des radicaux méthyles augmente avec la température, et la vitesse de la réaction d'oxydation de CH<sub>3</sub><sup>·</sup> dépend linéairement de la concentration des méthyles selon l'étape élémentaire :



Alors que la réaction de couplage est une fonction du carré de la concentration des méthyles selon la réaction élémentaire :



En augmentant température, on favorise la réaction (2), soit la formation des composés  $\text{C}_2^+$  au détriment de  $\text{CO}_2$  ( Kao et al, 1997)

Une étude de Pannek et al , (1996), faisant appel à des simulations comparées aux résultats expérimentaux entre 700 °C et 850 °C, avec un catalyseur  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ , a montré que la sélectivité en  $\text{C}_2^+$  passe par un maximum qui dépend essentiellement du temps de résidence des réactifs. Plus on augmente le temps de résidence, plus le maximum de rendement se déplace vers les hautes températures. Le rapport  $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  passe par un maximum, alors que le rapport  $\text{CO}/\text{CO}_x$  passe par un minimum en fonction de la température.

Le passage de la sélectivité en  $\text{C}_2^+$  par un maximum en fonction de la température s'explique par le fait qu'en dessous de cette température critique, les vitesses des étapes de formation de  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  sont faibles, ce qui donne de faibles sélectivités. Quand la température dépasse cette température critique, la conversion de l'oxygène est complète, ce qui réduit la conversion du méthane. Par conséquent, la sélectivité en  $\text{C}_2^+$  est réduite.

Au delà de cette température, on favorise plutôt les réactions de déshydrogénation de l'éthane pour former l'éthylène. Ce dernier réagit éventuellement avec  $H_2O$  pour donner  $CO$  et  $H_2$ .

#### **2.4 Effet de la dilution par un gaz inerte**

Les réactions de couplage et d'oxydation sont très exothermiques. La température du réacteur croît avec l'accumulation de la chaleur de réactions. La condition d'avoir un système plus isotherme peut être réalisée dans le cas de réacteur à lit fixe par une dilution avec un gaz inerte. De plus la dilution défavorise les réactions homogènes.

Dans ce domaine, Lane et Wolf (1988) ont soulevé cette problématique de dilution, en précisant qu'il faut être prudent dans l'interprétation des résultats en tenant compte à la fois de l'effet catalytique et ce qui est dû à la phase gazeuse. Pour cela, ils ont utilisé divers matériaux solides supposés inertes dans l'oxydation du méthane (laine de verre, granules de verre en quartz), à une température de  $750^\circ C$ , avec un mélange  $CH_4/O_2 = 2$ , un débit de 50 ml/min et un facteur de dilution  $D = (P_{CH_4} + P_{O_2}) / P_{totale}$  variant de 0 à 1. Pour un facteur de dilution inférieur à 0.4, la conversion du méthane reste négligeable, alors qu'à  $D > 0.4$ , l'effet devient important et la conversion atteint 21% pour  $D = 1$  avec une sélectivité de 30% en  $C_2+$ . De plus, la sélectivité en  $CO$  augmente avec  $D$ . Ainsi la comparaison entre les catalyseurs devient assez délicate comme l'ont précisé d'autres auteurs (Ismagilov et al., 1992). Ces auteurs ont utilisé une technique d'isolation de

radicaux dans le cas de catalyseurs à base de  $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Ils ont observé une contribution du mécanisme réactionnel homogène non négligeable dans le taux de conversion du méthane. Ils ont précisé néanmoins qu'à très faible taux de réactifs (forte dilution par un gaz inerte), la réaction d'oxydation partielle est purement hétérogène et par conséquent tout effet observé peu être corrélé au matériau catalytique.

### 2.5 Effet du rapport $\text{CH}_4/\text{O}_2$

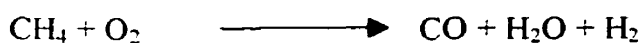
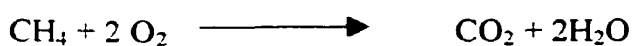
Quand le rapport de  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  est proche de 2, la conversion du méthane est plus élevée, alors que la sélectivité en  $\text{C}_2+$  est faible. Lorsqu'on diminue la pression partielle de l'oxygène, la sélectivité en  $\text{C}_2+$  augmente. Ceci peut s'expliquer selon le mécanisme réactionnel illustré suivant :

Dans le cas de la formation de l'éthane, l'étape de réaction sélective ci-dessous :



a un ordre apparent par rapport à l'oxygène de  $\frac{1}{2}$

Alors que dans les réactions non sélectives suivantes :



ont des ordres apparents par rapport à l'oxygène supérieurs à  $\frac{1}{2}$ .

Par conséquent, tout accroissement du taux de conversion du méthane est compensé par une diminution de la sélectivité en  $C_2+$ . En présence de catalyseurs, cette tendance est observée expérimentalement. Chen et al.,(1994) ont observé que le taux de conversion est plus prononcé à faible rapport ( $CH_4/O_2=2.5$ ) et que la sélectivité en  $C_2+$  est plus importante à haut rapport ( $CH_4/O_2=4$ ). Dans une étude de Pannek et Mleczko (1996), on a observé qu'à des rapports  $CH_4/O_2$  faibles, il y a une forte conversion du méthane, mais la sélectivité en  $C_2+$  est faible.

## **2.6 Nature du catalyseur**

Sur la nature des catalyseurs qui favorisent l'oxydation partielle du méthane, il est important d'avoir quelques caractéristiques physico-chimiques (Long et al., 1997; Choudhary et al., 1991 et 1997c):

- basicité assez élevée
- surface spécifique de l'ordre d'une dizaine de  $m^2/g$
- un bon contrôle de la mobilité d'ion d'oxygène
- une stabilité thermique
- une résistance à l'hydratation et à l'attrition

### 2.6.1 Caractère acido-basique

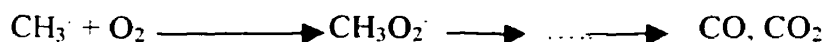
La basicité de la surface est importante pour augmenter la sélectivité envers le couplage du méthane et plusieurs auteurs mentionnent que son rôle est le plus important. Dans le cas des oxydes du magnésium (Choudhary et al., 1991; Choudhary et al., 1997a et 1997b) et des lanthanides (Otsuka, 1988), le dopage par des éléments de plus en plus basiques entraîne une augmentation de la sélectivité en  $C_2^+$ .

Une étude détaillée de Choudhary et al., (1991), a été menée pour voir l'effet du caractère acido-basique dans le cas d'oxyde de terres rares sur l'activité catalytique pour l'oxydation partielle du méthane.  $Sm_2O_3$  et  $La_2O_3$  montrent une grande activité et une sélectivité intéressante en  $C_2^+$ . Par contre  $CeO_2$  montre une très faible activité/sélectivité. Cette différence a été expliquée par la différence de la basicité entre ces catalyseurs:  $La_2O_3$ ,  $Ce_2O_3$ ,  $Sm_2O_3$ ,  $Eu_2O_3$  et  $Yb_2O_3$ . Le caractère basique a été étudié en fonction de la température par adsorption de  $CO_2$  et le caractère acide par celle de  $NH_3$ .

Les études de distributions de l'acidité et de la basicité révèlent la présence de distribution de sites de différentes énergies. L'acidité et la basicité sont attribuées à des cations  $M^{n+}$  ou anions  $O^{2-}$  respectivement, sur la surface du catalyseur.

Le caractère acide (caractère accepteur de pair d'électrons) des sites de surface dépend de la charge effective  $+ne$  des cations du métal et/ou de leur coordination à la surface du catalyseur. D'une manière similaire le caractère basique (caractère donneur d'électrons) des sites de la surface dépend de la charge effective ( $-ne$ ) des anions et/ou de leur coordination à la surface du catalyseur. Les imperfections, cations, 'kinks', qui donnent lieu à des sites ayant des ions à bas degré de coordination, sont responsables de la présence de sites de différentes forces.

L'activité du méthane et le rendement de  $C_2^+$  décroît dans le sens  $La_2O_3 > Sm_2O_3 > CeO_2$ . Ceci confirme l'hypothèse affirmant qu'il n'est pas nécessaire d'avoir des centres de métaux ayant de multiples états d'oxydation stables comme Sm et Ce, pour avoir une grande activité/sélectivité. La très faible sélectivité dans le cas de  $CeO_2$  montre que les radicaux méthyles réagissent fortement avec  $CeO_2$  qui entraîne leur conversion en  $CO_2$ . Pour tous ces matériaux, on observe qu'en augmentant la température jusqu'à 1070 °C, on augmente la sélectivité en  $C_2^+$ . Cette augmentation peut être due à la diminution de la formation de CO et  $CO_2$  à partir des radicaux méthyles dans la phase gazeuse :



La formation de radicaux peroxydes de méthyle ( $CH_3O_2$ ), qui donnent lieu à CO et  $CO_2$ , n'est pas favorisée à plus haute température. Par conséquent, la sélectivité  $C_2^+$  augmente avec la température. Une fois cette température atteinte, il y a une diminution de la sélectivité due principalement à la conversion des radicaux méthyles en CO et  $CO_2$ .



Certaines conclusions ont été avancées lors de cette étude au niveau du rôle du caractère acido-basique dans l'activité catalytique. En effet, les catalyseurs étudiés diffèrent par leurs propriétés acido-basiques.  $\text{La}_2\text{O}_3$  montre la plus importante activité/sélectivité, alors que  $\text{CeO}_2$  montre la plus faible. Dans le cas de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , on mesure la plus importante force basique totale (existence de sites basiques), alors que la force des sites acides est moyenne. Par contre, dans le cas de  $\text{CeO}_2$ , il y a de sites acides forts interagissant avec les carbanions, les radicaux, les hydrocarbures qui sont oxydés totalement. Les sites acides forts défavorisent la sélectivité, car ils interagissent fortement avec les carbanions, les radicaux et les hydrocarbures, ce qui entraîne une oxydation totale.

### 2.6.2 Rôle des promoteurs alcalins

Un certain nombre d'études ont été menées pour élucider la nature du site actif du catalyseur, particulièrement dans le cas d'oxydes de métaux non réductibles types  $\text{MgO}$  et  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ . Une attention particulière est donnée au rôle du promoteur alcalin. L'addition de  $\text{Li}^+$  à  $\text{MgO}$  entraîne un abaissement de la surface spécifique et une augmentation de l'activité de l'oxydation du méthane et la production des hydrocarbures  $\text{C}_2^-$ , en particulier  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Même une faible quantité de  $\text{Li}^+$  de l'ordre de 0.4% exhibe cet effet.

Lunsford (1995) a étudié largement  $\text{Li}^+/\text{MgO}$  par spectroscopie RPE et a montré qu'en présence de  $\text{O}_2$ , ce catalyseur forme des ions  $\text{O}^-$  à la surface, qui sont stabilisés par la formation de sites  $\text{Li}^+\text{O}^-$ . On peut retrouver ces mêmes sites dans le cas de  $\text{CaO}$ . Par

traitement thermique et bombardement électronique, on a montré que les radicaux méthyles sont présents quand  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  sont alimentés sur le catalyseur Li/MgO à 500 °C. Une corrélation directe a été observée entre le taux de conversion du méthane et la concentration de sites  $\text{Li}^+\text{O}^-$ . Il a été conclu que le radical  $\text{CH}_3^\cdot$  est produit à partir de l'interaction de  $\text{CH}_4$  avec  $\text{O}^-$  du centre  $\text{Li}^+\text{O}^-$ . Le centre actif  $\text{Li}^+\text{O}^-$  peut être régénéré par oxydation de LiOH par  $\text{O}_2$ .

Dans le cas de  $\text{Na}^+$  dopant MgO, on observe une activité plus faible que dans le cas de  $\text{Li}^+$ . Ceci a été expliqué en terme de rayon ionique de  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Mg}^{2+}$ . Le centre  $\text{Li}^+\text{O}^-$  est formé par la substitution de  $\text{Mg}^{2+}$  par  $\text{Li}^+$  qui ont pratiquement le même rayon ionique ( 0.68 Å pour  $\text{Li}^+$  et 0.66 Å pour  $\text{Mg}^{2+}$ ) alors que celui de  $\text{Na}^+$  est plus grand ( 0.99 Å). Dans le cas de CaO, le métal alcalin le plus effectif est  $\text{Na}^+$  car le rayon de  $\text{Ca}^{2+}$  est voisin de celui de  $\text{Na}^+$  ( 0.97 Å). D'autres techniques comme la photoluminescence et les rayons X ont confirmé le rôle de  $\text{O}^-$  dans l'activation du méthane. Le dopage par des métaux alcalins augmente cette activité.

Dans des conditions identiques, Lunsford (1995) a montré que la vitesse de formation de radicaux méthyles est plus grande dans le cas de  $\text{La}_2\text{O}_3$  que dans le cas de Li/MgO. Les ions  $\text{O}_2^\cdot$  sont les plus abondants et masquent la présence de  $\text{O}^-$  dans le spectre RPE. Il est intéressant de noter que le dopage de  $\text{La}_2\text{O}_3$  par Li n'est pas aussi efficace que dans le cas de MgO et  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , ce qui impliquerait que les ions  $\text{O}^-$  ne sont pas les sites actifs

dans le cas de  $\text{La}_2\text{O}_3$ , mais plutôt  $\text{O}_2^-$ . Dans ce dernier cas, l'activation du méthane est analogue à celle de  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$ , à savoir qu'il y a génération de radicaux méthyles.

Une étude cinétique (Driscoll et al., 1997) a montré que les espèces actives dans le cas de  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  sont les ions diatomiques d'oxygène. En absence d'oxygène  $\text{O}_2$ , les catalyseurs types oxydes :  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$  et  $\text{SrO}_2$  montrent une activité entraînant la formation de l'éthane. Il a été suggéré que les ions  $\text{O}_2^-$  peuvent être les sites actifs dans ce type d'oxydes. On a pu établir qu'il s'agit de dimères de  $\text{O}^-$  :  $\text{O}^- \cdots \text{O}^-$ .

Dans le cas d'oxydes de métaux réductibles comme  $\text{PbO}$  et  $\text{MnO}_2$ , il a été postulé que l'activation du méthane se fait par des voies faisant appel à  $\text{M}^{n+}$ , ce qui implique que les ions  $\text{O}^{2-}$  du réseau sont responsables de cette activation en générant les radicaux méthyles. Mais l'activité dans ces types d'oxydes reste très faible, ce qui explique le peu d'intérêt porté à ces composés.

Les catalyseurs de type oxydes de métaux non réductibles deviennent généralement actifs à partir de  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . A ces températures, les réactions en phase gazeuse sont importantes. De plus, le dopage par des métaux alcalins des différents oxydes donne une large variété d'activité. Il reste à optimiser les différents paramètres pour avoir une sélectivité et des conversions viables économiquement.

Dans le cas de la silice et des alumines, il y a formation de  $\text{CO}_2$  essentiellement. Pour augmenter la sélectivité de  $\text{C}_2^+$ , certains auteurs mentionnent que l'imprégnation par du sodium entraîne un blocage des sites acides et réduisent la surface spécifique, ce qui réduit l'oxydation totale du méthane. Les auteurs mentionnent que l'ion chlore joue aussi un rôle dans le couplage du méthane et que le rôle du sodium est de stabiliser le chlore car il est plus volatil (Yoon et al., 1997a).

$\text{ZrO}_2$  est connu pour privilégier la combustion totale du méthane en  $\text{CO}$  et  $\text{CO}_2$  (Niemi et al., 1994). En le dopant par des métaux alcalins, alcalino-terreux IIIA ou  $\text{NaCl}$ , on peut augmenter sa sélectivité en  $\text{C}_2^+$ .  $\text{ZrO}_2$  possède des propriétés acides et basiques, ainsi qu'une bonne stabilité thermique. Dans cette étude, il a été montré qu'en utilisant un mélange de  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{La}_2\text{O}_3$  (préparation par coprécipitation), on obtient une sélectivité de  $\text{C}_2^+$  intéressante et que le dopage par des métaux alcalins et alcalino-terreux aident à augmenter cette sélectivité.  $\text{ZrO}_2$  joue dans ce cas un rôle de support et que la partie responsable de l'activité est  $\text{La}_2\text{O}_3$  et les oxydes de métaux utilisés comme dopants.

Plusieurs auteurs mentionnent que  $\text{ZrO}_2$  contenant des promoteurs en métaux alcalins donne une sélectivité et un rendement notables en  $\text{C}_2^+$  (Yoon et al., 1996 et 1997b). La performance de  $\text{ZrO}_2$  dopé dépend fortement de la nature du sel alcalin et de la méthode de préparation.  $\text{NaCl}$  semble le plus efficace avec la méthode de préparation sol-gel. La relative performance de  $\text{Na}^+\text{-ZrO}_2\text{-Cl}^-$  est attribuée à l'incorporation de  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  dans la matrice de  $\text{ZrO}_2$ .

Dans une étude de Xu et al., (1995), il a été montré que l'imprégnation de 20% de SrO et 20% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans CaO, augmente la basicité de la surface et entraîne l'augmentation de la sélectivité de la conversion du méthane.

Le support (matériau de dilution) joue aussi un rôle dans l'oxydation partielle du méthane. Choudhary et al, (1997b) ont étudié ce problème en utilisant des matériaux à base de silice poreux ayant des surfaces spécifiques très faibles. À 800 °C, on a comparé les performances catalytiques entre le catalyseur SrO/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supporté sur le matériel poreux et celui non supporté. Dans les deux cas la conversion et la sélectivité en C<sub>2</sub><sup>+</sup> sont comparables et sont égales à 28% et 63% respectivement. De plus, le rapport C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> augmente avec le taux de dilution du catalyseur. Le catalyseur supporté a une meilleure durée d'activité. Cette meilleure performance est attribuée à un meilleur contrôle du gradient de température dans le catalyseur supporté, car l'effet des réactions exothermiques est affaibli en diluant le catalyseur avec le support.

Dans le tableau 3.11.2. suivant (Lunsford, 1995), il y a un certain nombre de catalyseurs utilisés par différents auteurs qui montrent une forte activité dans la conversion du méthane et une bonne sélectivité en C<sub>2</sub><sup>+</sup>. Ce sont en général des oxydes de métaux dopés.

Tableau 2.6.2 paramètres d'activité de différents catalyseurs

Catalyseur	T(°C)	u (ml/min/g)	CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (rapport molaire)	XCH <sub>4</sub> (%)	SC <sub>2</sub> + (%)	SCO <sub>x</sub> (%)
Li( 5%)/MgO	675	75	78/8/14	9	82	18
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	750	10000	8/2/90	12	67	33
Sr( 1%)/ La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	880	3667	91/9/0	16	81	19
Ba( 2 % mol)/MgO	825	2400	42/4/54	17	78	22
LiCa <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub>	720	25	20/10/70	42	47	53
BiOCl (10%mol)/ Li <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10% mol)/MgO	750	250	20/5/75	18	83	17
NaMnO <sub>4</sub> (12%)/MgO	800	84	50/10/0	28	69	31
Mn(2%)/Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> (5%)/Si O <sub>2</sub>	800	1320	45/15/39	37	65	35

## 2.7 Catalyseurs perovskites

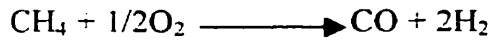
Les perovskites de type ABO<sub>3</sub> avec différents métaux A tels que Sr ou La et B tels que Cr, Co, Fe, Mn et Y ont été pour l'oxydation partielle ou la réaction de couplage du méthane étudiés (Alcock et al., 1993). Ce sont en général de bons conducteurs électroniques. Le type de conduction peut être de type p ou n. Une série de perovskites de formule générale La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Bi<sub>1-y</sub>O<sub>3</sub> (B=Co, Cr, Fe, Mn, Y, Nb et Ti) a été étudiée pour évaluer leur activité dans le cas de l'oxydation partielle du méthane. Leur surface spécifique est de l'ordre du m<sup>2</sup>/g. D'après cette étude, il a été montré que la phase

bixbyite de  $\text{LaYO}_3$  montre une grande activité au niveau de la sélectivité en  $\text{C}_2^+$ , alors que la phase perovskite ne présente pas d'activité. La substitution par Sr montre par contre, une activité non négligeable dans le cas de  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{YO}_{2.9}$  entre  $700^\circ\text{C}$  et  $800^\circ\text{C}$ . La substitution par l'ion strontium dans  $\text{LaYO}_3$  augmente la concentration des lacunes d'oxygène dans l'électrolyte solide sans introduire une conduction électronique, ce qui entraîne une augmentation non négligeable  $\text{SC}_2^+$ .

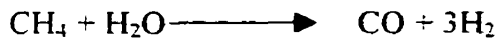
## 2.8 Catalyseurs à base de métaux nobles

Comme on l'a dit, la conversion du méthane directement en hydrocarbures de plus haute valeur ajoutée comme l'éthylène et l'éthane par couplage oxydatif reste un défi. Une autre voie de conversion est la formation par oxydation partielle du gaz de synthèse précurseur au méthanol et au formaldéhyde. Malheureusement, sous les conditions opératoires à haute température nécessaire pour activer le méthane, la formation de  $\text{CO}_2$  est très favorable thermodynamiquement ( $\Delta G$  de l'ordre de  $-800 \text{ KJ/mol}$  à  $T=700^\circ\text{C}$ ) et par conséquent l'oxydation partielle du méthane pour former ces composés reste difficile.

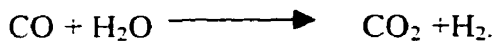
Des composés à base de Rhuthenium ont été synthétisés par Asheroft et al (1990). Il s'agit de  $\text{Ln}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$  et ils ont été trouvés très actifs pour l'oxydation partielle du méthane et très sélectifs pour le gaz de synthèse. La réaction globale peut s'écrire pour ce type de catalyseurs comme suit :



Le gaz de synthèse peut être obtenu par plusieurs voies qui mettent en jeu en général le réformage par la vapeur des hydrocarbures ou du charbon. Le méthane, par exemple, peut être converti sur le catalyseur Ni/Alumine à 700-800°C selon la réaction :



Cette réaction est une source importante de monoxyde de carbone et d'hydrogène, mais elle est très endothermique et entraîne en plus la formation de  $\text{CO}_2$  par déplacement selon la réaction :



Par contre, la réaction d'oxydation partielle en présence d'oxygène est moyennement exothermique, plus sélective et le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}$  obtenu est plus bas que celui dans le cas de réformage à la vapeur. Ce rapport plus faible est très désirable pour certaines applications industrielles du gaz de synthèse et élimine le besoin de rajouter  $\text{CO}_2$  et  $\text{O}_2$  pour réduire la quantité d'hydrogène requise dans le cas de reformage de vapeur. Le tableau 3.11.4 suivant résume l'activité de ces composés. Les sélectivités sont définies selon :

$$S_{\text{H}_2} = P_{\text{H}_2} / (P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}_2\text{O}})$$

$$S_{\text{CO}} = P_{\text{CO}} / (P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2})$$



Tableau 2.8 Paramètres d'activité de catalyseurs à base de Rhuthenium

Catalyseur	conversion du méthane %	SCO %	SH <sub>2</sub> %
Pr <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> P <sub>7</sub>	89	94	98
Sm <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> P <sub>7</sub>	74	85	90
Eu <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> P <sub>7</sub>	87	95	97
Gd <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> P <sub>7</sub>	87	94	97
Tb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> P <sub>7</sub>	79	89	94
Tm <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> P <sub>7</sub>	79	91	94
Yb <sub>2</sub> Ru <sub>2</sub> P <sub>7</sub>	82	91	95

Ces résultats permettent de conclure que le site actif est l'élément Rhuthenium. Dans le cas de Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1%, on observe aussi une activité similaire. Le mécanisme proposé par ces auteurs suppose qu'il y a formation de CO<sub>2</sub> à partir du méthane, suivie par une séquence de réformage à la vapeur d'eau et inverse les réactions de déplacement eau-gaz. Ceci est consistant avec les observations dans le cas du Ni, Pd et Rh supportés connus pour être de bons catalyseurs pour l'oxydation partielle du méthane.

Dans les études de Hickman et al., (1992; 1993), la formation du gaz de synthèse est réalisée, sur des catalyseurs à base de Pt et Rh déposés sur une céramique monolithique, à des température entre 850 et 1150 °C. La grande sélectivité de H<sub>2</sub> est surprenante car en général, l'activité est limitée dans plusieurs types de catalyseurs pour plusieurs raisons comme par exemple le fait que la réaction de H<sub>2</sub> avec O<sub>2</sub> est très rapide à haute température, que CH<sub>4</sub> est très difficile à dissocier et requiert de très hautes températures.

A plus basse température le carbone graphite se forme (températures inférieures à 1000 °C) et désactive par conséquent, les sites actifs du catalyseur. Dans ces études, les auteurs montrent que la sélectivité  $S_{H_2}$  est maximisée grâce à la structure spéciale des catalyseurs et du design du réacteur qui permettent un temps de contact assez court pour éviter les réactions de d'oxydation totale en  $CO_2$ .

## 2.9 Modes d'alimentation

Des travaux de Keller et al., (1982) ont établi que lorsque le méthane et l'oxygène sont co-alimentés, l'oxydation non sélective du méthane peut être dominante soit en phase gazeuse (homogène) ou en présence de catalyseur (hétérogène). Pour minimiser cet effet indésirable, ils ont opéré en régime cyclique, c-à-d que le méthane et l'air sont alimentés séparément avec un temps de décalage très court où on purge avec l'azote. Par cette voie, le méthane réagit avec le catalyseur qui fournit l'oxygène actif. Lorsque tout l'oxygène a réagit, l'oxydation du méthane cesse. Ce qui permet d'oxyder partiellement le méthane. Différents types d'oxydes ont été utilisés avec une température supérieure à 600 °C. L'éthane et l'éthylène sont majoritaires et le catalyseur qui a présenté une meilleure activité est l'oxyde de manganèse supporté.

Plusieurs études après celle de Keller et al.,(1982) ont établi qu'il n'était pas nécessaire de recourir au régime cyclique d'alimentation pour obtenir des sélectivités notables. Le choix du catalyseur reste le facteur le plus important. Lunsford, (1995) a montré que

l'oxyde de manganèse dopé par Li a une bonne performance catalytique à des températures supérieures à 600°C. A plus basse température, il y a formation de CO et CO<sub>2</sub> seulement. Il y a peu de H<sub>2</sub>, mais d'autres études ont montré que H<sub>2</sub> peut être aussi produit substantiellement.

En général, les produits majoritaires observés sont C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Les hydrocarbures de trois atomes de carbone et plus sont observés à l'état de traces. Les composés CH<sub>2</sub>OH et CHO sont observés aussi à l'état de trace.

En se basant sur des études antérieures, deux types de catalyseurs ont été évalués en réacteurs pilotes. Sofranko et al, (1987) a décrit un procédé avec une alimentation cyclique et un catalyseur à base d'oxyde de manganèse supporté. Sous certaines conditions d'alimentation cyclique, ils ont montré que la sélectivité en C<sub>2</sub><sup>+</sup> et la conversion du méthane sont reliées par la règle de 100% ( $S_{C_2^+} + X_{CH_4}$  voisin de 1). Quand il s'agit d'une co-alimentation, ils ont observé que la sélectivité  $S_{C_2^+}$  diminue de 10%. Quand le temps de résidence est court, il y a une diminution significative de la conversion du méthane. Le cycle rapide entre le méthane et l'oxygène est nécessaire pour que le procédé soit viable économiquement.

Edward et al., (1988) ont décrit un procédé de coalimentation en réacteur à lit fluidisé, en utilisant un catalyseur à base de magnésium promu par Li (Hutchings et al, 1989). Le procédé permet d'atteindre une sélectivité en C<sub>2</sub><sup>+</sup> de 80% avec un taux de conversion

du méthane faible de l'ordre de 10%. Ceci démontre que l'alimentation cyclique n'est pas nécessaire pour atteindre des sélectivités aussi importantes.

Une question importante reste encore à élucider concernant les mécanismes mis en jeu lors d'une alimentation cyclique ou une co-alimentation. Il est admis que l'activation du méthane est identique dans les deux cas. Des résultats ont montré qu'en absence de l'oxygène en phase gazeuse, l'oxygène dans le réseau du catalyseur dans le cas de MgO ou Li/MgO est inactif pour oxyder le méthane car la réaction stœchiométrique n'est pas observée. Par conséquent, l'oxydation du méthane en régime co-alimenté fait intervenir des espèces d'oxygène adsorbées. Dans le cas de MnO supporté, l'oxydation stœchiométrique est observée. Elle fait intervenir l'ion  $O_2^-$  du réseau comme site actif. On peut conclure donc que l'étape d'activation du méthane peut être différente selon le type de régime d'alimentation. Cependant, en présence de  $O_2$  gazeux, des espèces adsorbées d'oxygène peuvent devenir importantes dans le cas de MnO.

Une large gamme de catalyseurs a été étudiée par différents auteurs (Hutchings et al. 1989). En général, il s'agit d'oxydes de métaux. Les produits majoritaires de la réaction d'oxydation partielle du méthane sont :  $C_2H_6$ ,  $C_2H_4$ , CO,  $CO_2$ ,  $H_2$  et  $H_2O$ . Les températures de réaction qui sont supérieures à  $600^\circ C$  font que  $CH_3OH$  et  $CH_2O$  soient instables et se décomposent éventuellement en CO et  $CO_2$ . Cependant la formation de composés oxygénés à plus basse température est peu reportée dans la littérature. Les

composés hydrocarbonés contenant 3 atomes de carbones et plus sont détectés à l'états de traces.  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  sont les plus observés.

Il est apparent que le rapport  $C_2H_4/C_2H_6$  varie dans une large gamme pour les catalyseurs étudiés. Cependant, comme il a été mentionné par Van Kasteren cité par Hutchings et al, (1995), ceci peut être dû aussi au design du réacteur, et plus particulièrement à la zone chauffée du réacteur du lit catalytique. Dans la majorité des cas, peu de détails sont donnés dans les articles, ce qui rend la comparaison difficile.

On peut aussi remarquer que l'étendue des conditions opératoires rend les comparaisons très difficiles. Par exemple on peut avoir des rapports  $CH_4/O_2$  varient de 2 à 200 avec des taux dilution par un gaz inerte aussi variés.

### **2.10 L'oxyde nitreux comme oxydant**

Peu d'études comparatives entre  $N_2O$  et  $O_2$  comme oxydants ont été menées. La conclusion importante qui découle de certaines études est que  $N_2O$  abaisse significativement la conversion du méthane, alors que la sélectivité en  $C_2+$  augmente en favorisant l'éthane  $C_2H_6$  (Hutchings et al, 1995).

## **2.11 Propriétés physico-chimiques des composés type zirconyles phosphates, de type alumine bêta et perovskites**

Les composés ZP ont la formule générale suivante:  $MM'M''Zr_2(PO_4)_3$  où M, M' et M'' sont des métaux ( Alamo, 1993). Les métaux M, M' et M'' peuvent être Li, Na, K, Cu, Ag, Tl, Cs, Sr, Ba, Ca, Mg, Mn, Zn et Co avec des proportions des métaux variables. La structure est de type tubulaire avec des canaux où viennent s'insérer les métaux. Le squelette est formé par deux groupes chimiques  $ZrO_6$  et quadratique  $PO_4$  qui se trouvent dans les coins (figure 2.11.1 et 2.11.2) (annexe).

Outre leur grande stabilité thermique, une des caractéristiques importante est que l'oxygène des ions phosphates ne peut pas être transporté à travers le réseau cristallin. Ceci peut limiter la réactivité de ce matériaux pour l'oxydation du méthane, mais l'existence de métaux inclus dans les canaux du composé peuvent jouer un rôle dans l'activation du méthane. Ces composés sont connus pour leur conductivité ionique des cations métalliques.

Dans le cas de  $ZrO_2$  qui présente une structure lamellaire ( Moles, 1999), la mobilité de l'oxygène est plus élevée, ce qui favorise une oxydation totale du méthane. Les composés ZP ont une forte liaison Zr-P-O qui leur assure la bonne stabilité, ceci limite le transport de l'oxygène du réseau et ainsi peut favoriser une oxydation partielle du méthane au lieu de son oxydation totale. Le caractère acido-basique de ces composés

peut être modulé par insertion de différents métaux, ce qui *à priori* favoriserait la réaction de couplage du méthane.

Les oxydes mixtes à base d'alumine, d'oxyde de strontium et d'oxyde de magnésium ayant une structure d'alumine bêta se caractérisent par la mobilité du cation  $\text{Sr}^2+$ .

Les perovskites sont par contre des oxydes mixtes ayant une structure cubique dans laquelle les ions d'oxygène peuvent être mobiles. On peut les présenter d'une manière générale par la formule générale  $\text{ABO}_3$  où A et B peuvent être respectivement des métaux alcalino-terreux ou lanthanides et des métaux de transition. Les sites A sont supposés être inactifs et les sites B sont les sites responsables de l'activité éventuelle du matériau.

## 2.12 Conclusions

D'après la revue de littérature, il nous semble que les composés type zirconyles phosphates présentent des propriétés intéressantes pour favoriser les réactions de couplage du méthane à savoir :

- Caractère basique
- Faible surface spécifique
- Faible mobilité de l'oxygène
- Stabilité thermique.

- Plusieurs possibilités d'insertion de métaux

A titre de comparaison, nous avons étudié deux autres types de matériaux catalytiques à base d'oxydes mixtes et perovskites, qui ont été élaborés dans le cas de précédentes études concernant l'oxydation totale du méthane, et ont montré des comportements plutôt favorables à l'oxydation partielle du méthane.

Dans le cas de notre étude, nous allons tout d'abord chercher les conditions expérimentales optimales de température, de débits des gaz, du rapport  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  et du rapport de dilution (par l'azote). L'activité catalytique sera étudiée pour chaque type de matériaux et sera comparée entre elles et aux résultats de la littérature.



## CHAPITRE III

### METHODOLOGIE

#### 3.1 Dispositif expérimental

L'évaluation de l'activité des catalyseurs étudiés a été réalisée à l'aide du montage présenté dans la figure 3.1.1. Le réacteur est formé par deux tubes concentriques d'alumine. Le catalyseur (avec ou sans support) est inséré dans l'espace annulaire et maintenu à l'aide de laine minérale (figure 3.1.2). La longueur du réacteur est de 60 cm et son diamètre interne est de 1.3 cm. Le lit catalytique est composé du catalyseur mélangé avec un matériau inerte pour répartir la chaleur générée par les réactions exothermiques lors de l'oxydation partielle du méthane. L'inerte utilisé est la pierre ponce qui est un matériau ayant des cavités dans lesquelles se loge le catalyseur sous forme de poudre fine. Le rapport utilisé de l'ordre de 10/1 (v : v). La pierre ponce est constituée de  $\text{SiO}_2$  (70%) ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (13%) et d'autres oxydes de métaux en plus faibles quantités. Elle est calcinée vers des température de 1000 °C préalablement avant son utilisation. Sa surface spécifique est très faible de l'ordre de 0.01 m<sup>2</sup>/g.

Le réacteur est placé dans un four pouvant atteindre des températures de l'ordre 1200 °C et permettant une bonne répartition de la chaleur. Un thermocouple placé au centre du réacteur permet de mesurer la température de réaction. Le système est isolé avec de la

laine minérale. Un manomètre à mercure placé à l'entrée du réacteur permet de mesurer la pression dans le réacteur.

L'ajustement des débits d'alimentation du réacteur en méthane, en oxygène (air) et en azote est réalisé par l'intermédiaire de trois débitmètres massiques reliés à un contrôleur. Les débitmètres permettant une large gamme de débits sont calibrés préalablement. Les courbes de calibration sont indiquées dans la figure 3.1.3, en annexe.

Le méthane et l'azote de grade de pureté chromatographique proviennent de bonbonnes sous pression, alors que l'oxygène provient de l'air comprimé de l'École Polytechnique.

A la sortie du réacteur, le mélange réactionnel traverse un desséchant à base de  $\text{CaSO}_4$  pour piéger l'eau formée lors des réactions et qui est nuisible pour l'analyse chromatographique.

L'analyse des gaz se fait par chromatographie en phase gazeuse à l'aide de deux colonnes : Porapak Q pour séparer les gaz suivants :  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$  et  $\text{CH}_4$ , et Tamis Moléculaire 5Å pour séparer les gaz suivants :  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  et  $\text{CO}$ . La température des colonnes est fixée à 98 °C. Un système d'échantillonnage automatique est mis en œuvre pour injecter périodiquement les gaz à analyser. Le détecteur utilisé est un catharomètre (TCD). Le débit du gaz vecteur (He) est de 40 ml/min. Le délai entre deux mesures à deux températures différentes est une heure au minimum pour permettre au système

d'atteindre l'équilibre lorsqu'on change de température. Les températures mesurées sont à  $\pm 2$  °C. Les courbes de calibration du chromatographe sont indiquées en annexe (figures 3.1.4 et 3.1.5)

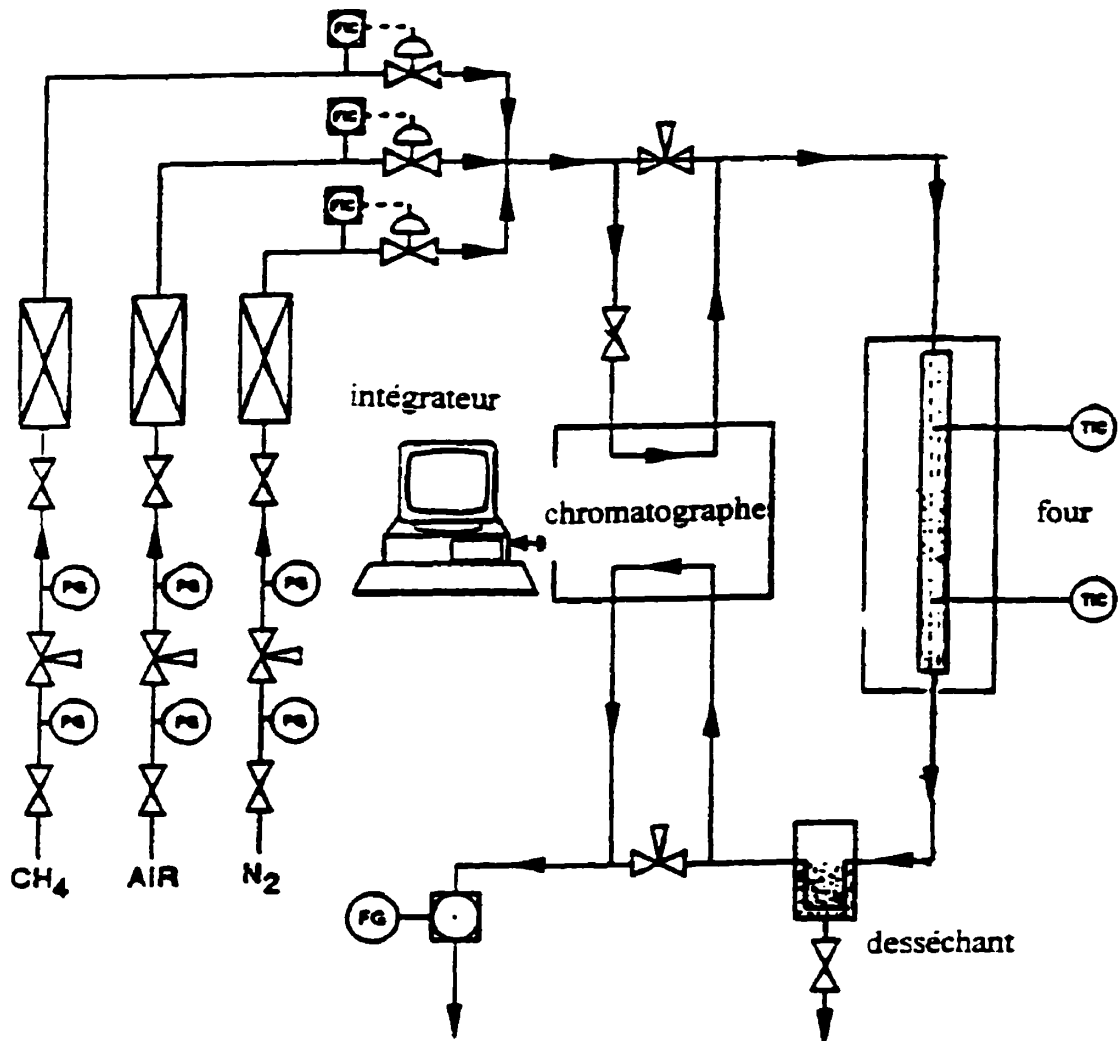
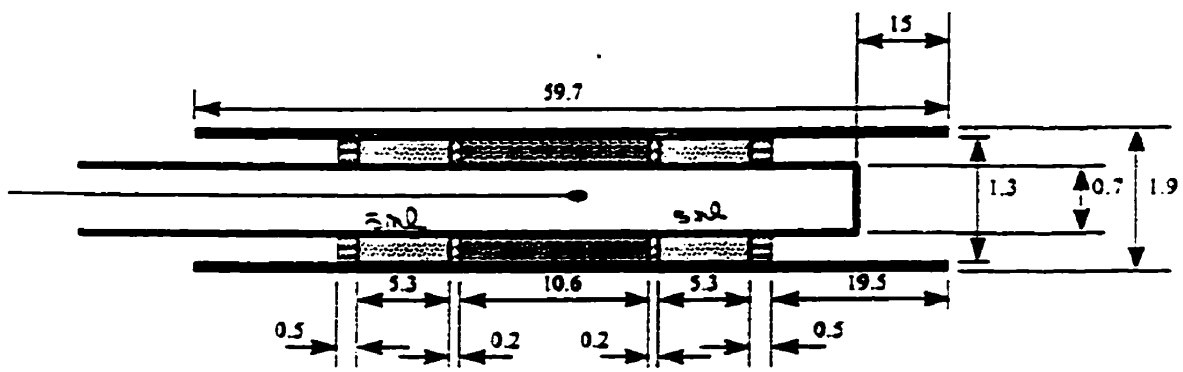


Figure 3.1.1 Schéma du dispositif expérimental






-  Fibres d'alumine
-  350  $\mu\text{m}$  < Pierre ponce < 500  $\mu\text{m}$
-  Catalyseur / pierre ponce ( 10 mL )

Figure 3.1.2 : Réacteur à lit fixe

Les conditions opératoires du mélange  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  sont déterminées à partir de la revue de littérature et des conditions hors d'inflammabilité et d'explosivité (figure 3.1.6, annexe). En général, on trouve dans la littérature des facteurs de dilution par l'azote  $d = p_{\text{N}_2}/p_{\text{O}_2}$  allant de 2 à 100.

Dans notre cas, on utilise toujours un mélange riche en méthane (rapport  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  supérieur à 2). Le facteur de dilution par l'azote doit être supérieur à 10. Comme le taux de conversion de l'oxygène est supérieur à celui du méthane à des températures entre 700 °C et 900°C, le facteur de dilution peut être abaissé jusqu'à 6.

Les mélanges utilisés de  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  sont : 2/1/13 , 4/1/27, 2/1/6 et 4/1/6 afin de voir l'effet du rapport  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  et l'effet de la dilution par l'azote.

Le débit total du mélange de réactif est fixé en général entre 100 ml/min et 300 ml/min.

### 3.2 Calcul des conversions et des sélectivités

Les calculs du taux de conversion, rendement et sélectivité sont comme suit:

Pour le méthane et l'oxygène, le taux de conversion est :

$$X_{\text{CH}_4} = 1 - (\text{CH}_4)_{\text{out}}/(\text{CH}_4)_{\text{in}}$$

$$X_{\text{O}_2} = 1 - (\text{O}_2)_{\text{out}}/(\text{O}_2)_{\text{in}}$$

où  $(\text{CH}_4)_{\text{in}}$  et  $(\text{CH}_4)_{\text{out}}$  sont les concentrations molaires du méthane avant et après la réaction. De même pour l'oxygène.

La sélectivité du produit  $i$  est donnée par:

$$S_i = n_i \cdot C_i / (\sum n_j \cdot C_j)$$

où  $n_i$  et  $n_j$  sont les nombres d'atomes de carbone des constituants  $i$  et  $j$  respectivement ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) et  $C_i$  et  $C_j$  sont leurs concentrations respectives.

Dans nos calculs, nous n'avons pas tenu compte de la perte de pression entre l'entrée et la sortie du réacteur car elle est négligeable.

Les résultats de sélectivité et de rendements sont calculés avec une erreur expérimentale de 5 %. Un bilan sur le carbone est effectué selon la formule :

$$(\text{CH}_4)_{\text{in}} - (\text{CH}_4)_{\text{out}} = 2 * (\text{C}_2\text{H}_4) + 2 * (\text{C}_2\text{H}_6) + (\text{CO}) + (\text{CO}_2)$$

### 3.3 Préparation des catalyseurs

La préparation des catalyseurs se fait par la technique de cryodessiccation qui comprend les étapes suivantes:

- Préparation des solutions de métaux sous formes de nitrates, de phosphates d'ammonium et de chlorures de zirconium dans le cas des ZP.
- Atomisation de la solution et congélation des gouttelettes

- Cryodessiccation
- Décomposition des nitrates
- Calcination

Les solutions mères des nitrates de 1 M de métaux sont diluées selon les proportions stoechiométriques désirées en milieu acide  $\text{pH}=4.5$ . Dans le cas des zirconyles phosphates, on les ajoute avec les solutions de chlorures de zirconium et de phosphates d'ammonium préalablement diluées selon les proportions voulues. Une fois le mélange fait, on filtre pour éliminer les particules solides.

La formation de fine gouttelettes est réalisée à l'aide d'un atomiseur fonctionnant à air comprimé. Le jet est réglé pour permettre d'avoir une uniformité de gouttelettes sur la surface de l'azote liquide et d'éviter la formation d'agglomérats. Les gouttelettes congelées sont ensuite récupérées au fond de la chambre au moyen d'un système de filtrage.

La cryodessiccation consiste à sublimer l'eau qui est à l'état solide, tout en préservant la répartition des solutés. La sublimation doit être rapide afin d'éviter la décongélation. L'appareil utilisé est un lyophilisateur muni d'un piège réfrigéré à  $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$  et d'une pompe à vide assurant une pression résiduelle de 0.5 Pa. Les gouttelettes congelées sont placés dans des récipients branchés à l'appareil. Le solvant sublimé est alors arrêté par piégeage. Le temps de séchage sous vide peut aller de 24 à 48 heures.



La décomposition sous vide permet de décomposer les particules de nitrates résultant du séchage sous vide dans une unité comportant un piège en verre réfrigéré par l'azote liquide. Les oxydes d'azote sont condensés et retenus par ce piège. La température de décomposition est de 350 °C pendant plusieurs heures.

La calcination se fait à des températures allant de 700 à 1300 °C pendant quelques heures pour avoir des propriétés de surface et d'activité optimales.

Les surfaces spécifiques des catalyseurs sont mesurées par BET à l'aide d'un appareil FlowSorb II 2300.

### **3.4 Calcul thermodynamique**

Afin d'avoir une idée sur les composés formés lors de la réaction d'oxydation partielle du méthane, nous avons fait appel au logiciel FACT développé au département de Génie Métallurgique. Le principe de ce logiciel est de minimiser l'énergie libre totale du système, en tenant compte de toutes les réactions thermodynamiquement possibles. Ainsi, on peut déduire les composés attendus et leur proportion.

Nous présentons dans les figures 3.4.1. et 3.4.2, des exemples de simulation dans le cas d'un mélange  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  égal à 2/1/10 et 4/1/6. Cette simulation permet d'avoir un aperçu des tendances des différents systèmes.

Dans les différents cas,  $H_2$  et  $CO$  sont les composés majoritaires lors de l'oxydation partielle du méthane. Plus on augmente la température, plus leurs concentrations augmentent pour atteindre un plateau.  $CO_2$  et  $H_2O$  sont dans des proportions comparables et leurs concentrations diminuent pour atteindre aussi un plateau. Ces plateaux atteints s'expliquent par la non réactivité du méthane qui reste en excès car l'oxygène a totalement réagit. On peut observer que pour un rapport  $CH_4/O_2$  égal à 4, il reste 25 % du méthane qui ne réagit pas. Plus on augmente la température, plus on favorise la formation de l'éthylène, alors que la concentration de l'éthane diminue.

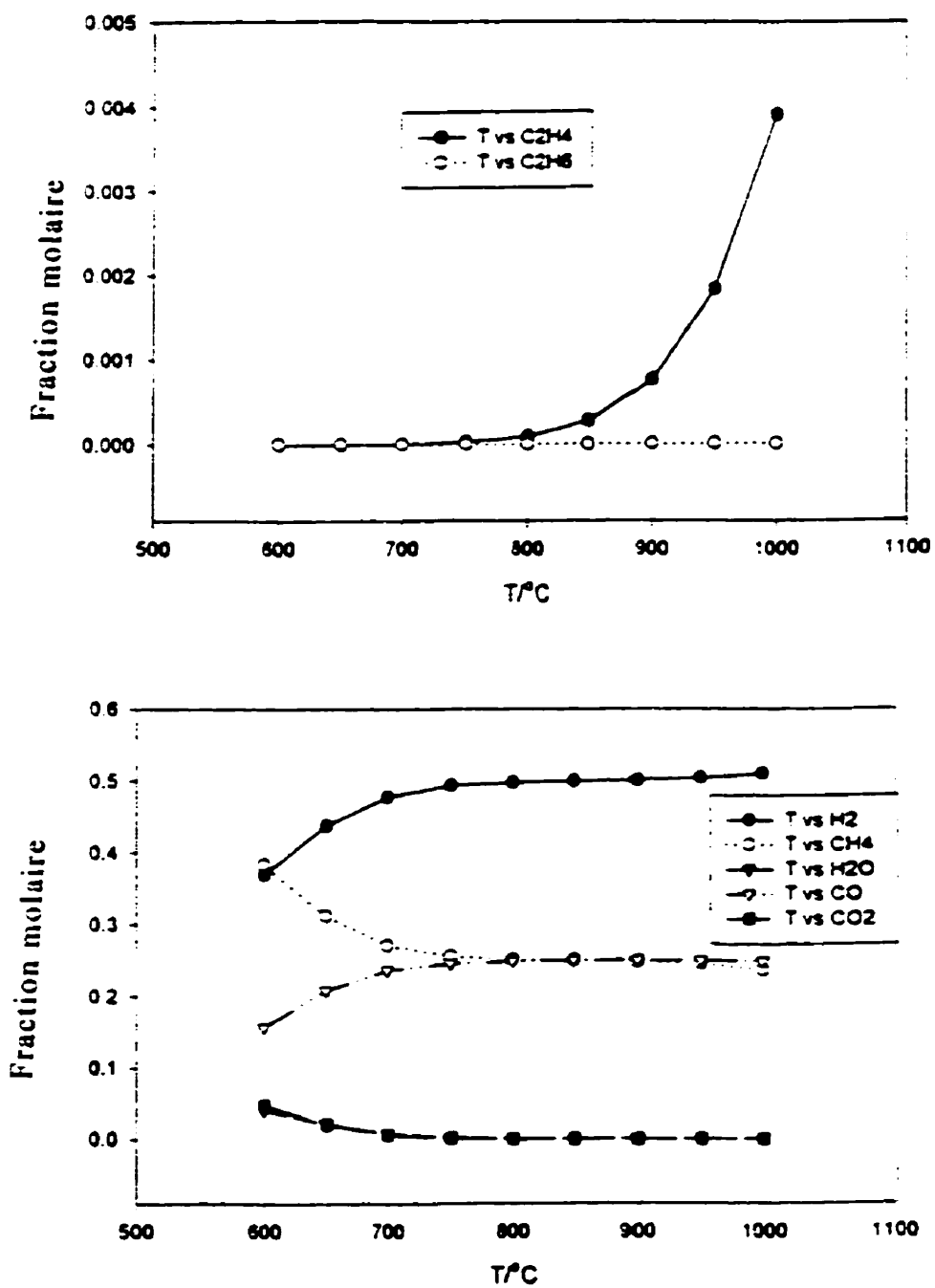


Figure 3.4.1 Pourcentage molaire dans le mélange des réactifs et produits de réaction P ( $2 \text{ CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{P}$ ) en fonction de la température T(°C).

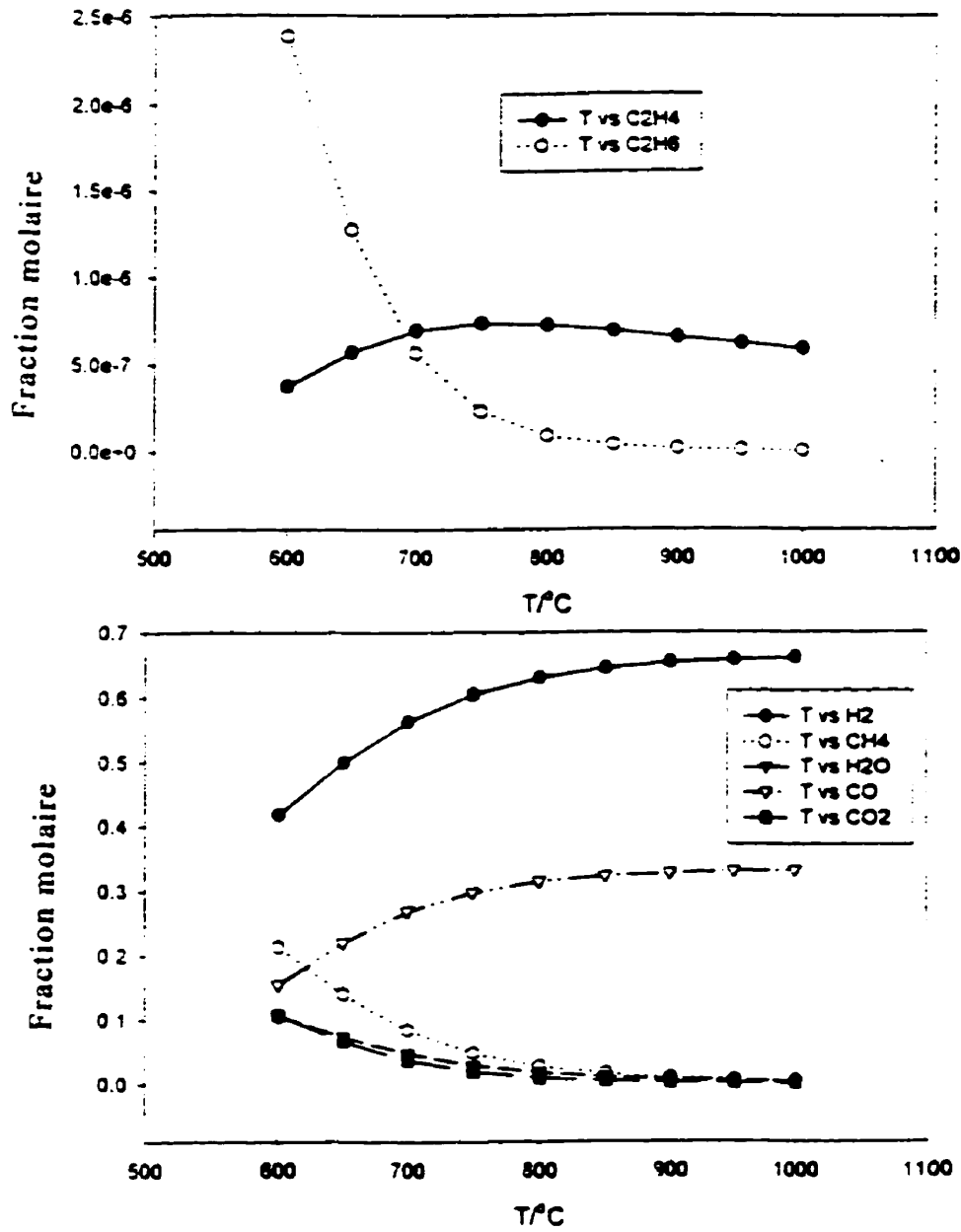


Figure 3.4.2 Pourcentage molaire dans le mélange des réactifs et produits de réaction P ( $4 \text{ CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{P}$ ) en fonction de la température T(°C).

Un autre paramètre qui est intéressant à étudier par le logiciel de simulation FACT, est l'effet de la dilution par un gaz inerte. Dans ces simulations, nous avons utilisé He au lieu de  $N_2$  comme gaz diluant afin d'éviter des réactions de  $N_2$  avec  $O_2$  qui sont possibles thermodynamiquement. Dans la figure 3.4.3, nous avons présenté l'effet de la dilution à 600 °C. On peut remarquer que plus le rapport de dilution est grand, plus on favorise la formation de  $C_2H_4$  et cet effet est plus prononcé à haute température. Alors que la concentration de  $C_2H_6$  diminue en fonction du rapport de dilution et par contre, cet effet est plus prononcé à basse température. Les concentrations des autres composés restent peu influencées par la dilution.

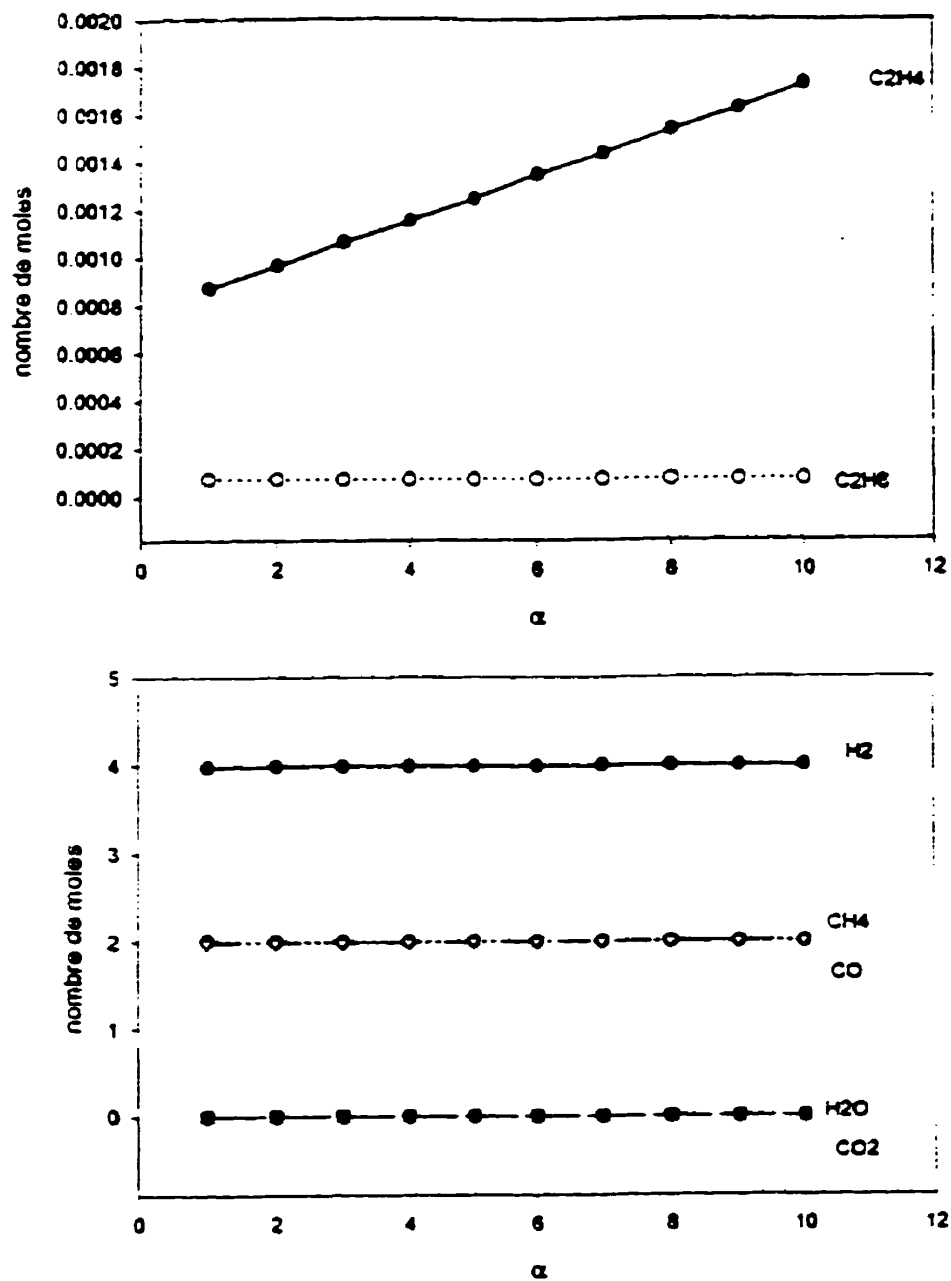
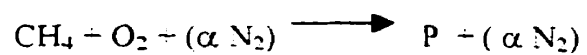


Figure 3.4.3 Courbes de simulation FACT présentant le nombre de moles formés des réactifs et des produits P à 600 °C en fonction du facteur de dilution  $\alpha$  de la réaction :



Dans notre étude, nous sommes loin des conditions d'équilibre thermodynamique de cette simulation. Les taux de conversions et les sélectivités attendues expérimentalement peuvent être peu comparables à ceux établis par simulation, mais les tendances nous permettent d'avoir une idée sur l'effet des réactions qui ont lieu dans le réacteur.

Dans cette optique, nous avons comparé les données à celles établies par Korf et Ross et cités par Wolf (1990) où ils présentent des courbes de conversion de  $\text{CH}_4$  et  $\text{O}_2$  ainsi que les sélectivités des produits :  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  entre des températures variant de  $650\text{ }^\circ\text{C}$  et  $850\text{ }^\circ\text{C}$  (figure 3.4.5 en annexe). On peut remarquer qu'en absence de catalyseur, le composé majoritaire est  $\text{CO}$ , alors qu'en présence du catalyseur  $\text{Li/MgO}$ , considéré comme un bon catalyseur pour le couplage oxydatif du méthane,  $\text{CO}$  devient moins abondant et sa concentration diminue en fonction de la température pour devenir plus faible que celles de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Ceci permet d'avoir une bonne idée sur l'activité catalytique des matériaux étudiés.

Les taux de conversions du méthane dépendent bien sûr des catalyseurs et ne dépassent pas les 40%. Alors qu'en simulation, on peut atteindre des taux avoisinant les 100% dans le cas par exemple de  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  égal à 2.

## CHAPITRE VI

### RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

#### 4.1 Réacteur vide

Afin d'évaluer l'effet purement catalytique, l'étude du système sans catalyseur est importante. Dans le cas d'un mélange  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$  égal à 2/1/13, on observe une faible conversion du méthane 2% à 750 °C. Dans le cas d'une faible dilution ( $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/6$ ), la conversion passe à 3%. Ces conversions restent négligeables et permettent de négliger l'effet de la paroi du réacteur.

Dans le cas où la température atteint 800 °C, l'effet du réacteur n'est plus négligeable, surtout quand le facteur de dilution est faible comme dans le cas de  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/6$ . Les réactions en phase gazeuse deviennent importantes.

#### 4.2 lit catalytique avec diluant

Certains catalyseurs sont sous forme de poudre et sont mélangés avec un inerte qui est de la pierre ponce qui est un matériau en silicates et aluminates. Sa surface spécifique est très faible, donc à priori, elle ne devait pas affecter l'effet purement catalytique. En effet,



la conversion à 750 °C est de 3% dans le cas de 5 g de diluant. Le rapport  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  n'affecte pas ce pourcentage.

Dans les deux cas précédemment étudiés, il est intéressant de constater que la sélectivité en  $\text{C}_2+$  est négligeable devant celle en  $\text{CO}_x$ . Dans le cas du réacteur vide,  $\text{CO}_2$  est très peu abondant par rapport à  $\text{CO}$ , ce qui est en accord avec le système en phase gazeuse simulé par FACT. En présence de la pierre ponce, on accroît la surface de contact gaz-solide, ce qui se traduit par une augmentation de  $\text{CO}_2$  au détriment des composés  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ . On peut donc supposer que la formation de  $\text{CO}_2$  se fait principalement en surface par oxydation totale de des hydrocarbures.

### 4.3 Catalyseurs de type Zirconyle Phosphate (ZP)

Différents matériaux type zirconyles phosphates ont été préparés en faisant varier la nature du cation. Les différents catalyseurs sont :

- $\text{AgZr}_2(\text{PO}_4)_3$  noté : AZP
- $\text{SrZr}_4(\text{PO}_4)_6$  noté : SZP
- $\text{SrZr}_{3.66}\text{Y}_{0.34}(\text{PO}_4)_6$  noté : SZYP
- $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  noté : CZP
- $\text{CaZr}_{3.9}\text{Fe}_{0.1}(\text{PO}_4)_6$  ( $\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6$  dopé avec Fe) noté : CZPFe

Dans cette étude les catalyseurs sont sous forme de poudre, de granulés ou sous forme de morceaux résultant du broyage du solide obtenus par frittage.

La surface spécifique des poudres fines ou agglomérées varie de 4 à 16 m<sup>2</sup>/g. Dans le cas de solide en granules frittés, la surface spécifique est de l'ordre de 0.1 m<sup>2</sup>/g.

#### **4.3.1 Catalyseur AZP**

Nous avons réalisé trois mélanges catalytiques, le premier est formé de poudre avec le diluant (pierre ponce), le deuxième est le matériau granulé avec peu de diluant et le troisième est sous forme de granules seulement.

a) Poudre AZP avec diluant :

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Masse du catalyseur = 0.99 g

Masse du diluant= 5.24 g

CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 2/1/13

Débit total= 100 ml/min

Les résultats sont présentés au tableau 4.3.1.1

Tableau 4.3.1.1 Activité de la poudre AZP avec diluant

T(°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
25	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-
425	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-
702	0.07	0.30	0.00	0.02	0.41	0.56	-	1.37
755	0.15	0.68	0.02	0.02	0.44	0.52	0.74	1.19

On remarque que la sélectivité en C<sub>2</sub><sup>+</sup> est négligeable devant celle de CO<sub>x</sub>. Ces résultats sont similaire à ceux observés dans le cas du diluant seul. Nous avons alors décidé de minimiser la quantité du diluant afin de voir l'effet catalytique. Pour ce faire on a granulé la poudre par voie humide suivie par un séchage. Par tamisage, on a récupéré des granules de 1 à 2 mm.

#### b) Granules d'AZP avec diluant

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Masse du catalyseur = 1.27 g

Masse du diluant= 1.57 g

CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = 2/1/13

Débit total= 100 ml/min

Les résultats sont présentés au tableau 4.3.1.2

Tableau 4.3.1.2 Activité de granules d'AZP avec diluant ( $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/13$ )

T(°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
485	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-
700	0.03	0.09	0.00	0.19	0.15	0.66	0.00	4.32
750	0.06	0.18	0.00	0.18	0.14	0.69	0.00	5.01
800	0.12	0.35	0.10	0.13	0.13	0.64	0.75	4.94

Dans ce cas, on remarque une nette amélioration par rapport au cas précédent des sélectivités SC<sub>2</sub><sup>+</sup>. La sélectivité de CO reste assez élevée dépassant le 50%. La sélectivité de CO<sub>2</sub> est plus faible que dans le cas précédent. Ceci indique que ces catalyseurs ont une certaine activité dans le couplage oxydatif du méthane.

Dans le cas d'une plus faible dilution par un gaz inerte, soit  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/6$ , on n'observe pas de variation notable des différentes grandeurs. Les résultats sont présentés au tableau 4.3.1.3

Tableau 4.3.1.3 Activité de granules d'AZP avec diluant ( $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/6$ )

T (°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
25	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-
440	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-
650	0.01	0.04	-	0.19	0.24	0.57	-	2.44
700	0.03	0.09	-	0.15	0.19	0.66	-	3.56
750	0.07	0.22	0.07	0.14	0.15	0.64	0.49	4.26
800	0.14	0.44	0.12	0.11	0.15	0.62	1.09	4.23

Quand on augmente la pression partielle de CH<sub>4</sub> par rapport à celle de l'oxygène, soit  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 4/1/27$ , on n'observe pas de grandes variations par rapport au précédent cas, à part que la conversion de l'oxygène est pratiquement multipliée par un facteur deux.

### c) Granules sans diluant

Les conditions expérimentales sont :

Masse du catalyseur = 2.39 g

$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/13$

Débit total = 100 ml/min

Les résultats sont présentés au tableau 4.3.1.4

Tableau 4.3.1.4 Activité de granules d'AZP sans diluant

T(°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
22	0.00	0.00	--	--	--	--	-	-
600	0.01	0.08	-	-	1.00	-	-	-
650	0.01	0.10	-	-	0.23	0.77	-	3.29
700	0.03	0.13	-	0.28	0.14	0.59	-	4.23
750	0.06	0.21	0.05	0.20	0.10	0.65	0.26	6.57
800	0.13	0.38	0.10	0.14	0.09	0.67	0.70	7.65

Les taux de conversion sont très faibles jusqu'à 750 °C. Ceci montre que la préparation sous forme de poudre avec le diluant avantage surtout l'oxydation totale en favorisant CO<sub>2</sub>. La préparation sous forme de granules donne des résultats plus probants pour le couplage oxydatif du méthane. L'activité du catalyseur AZP devient intéressante à partir de 750 °C. La variation du taux de dilution ou du rapport CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> affecte peu les résultats.

## d) Effet du débit des réactifs

Dans cette étude, nous avons conservé les mêmes conditions des rapports  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2$ , mais on a augmenté le débit à 300 ml/min. Les conditions sont les suivantes:

Masse du catalyseur = 2.39 g d'AZP sous forme de granules

$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2=2/1/13$ .

Quand le débit total est égal à 300 ml/min, on a les résultats indiqués au tableau 4.3.1.5.

Tableau 4.3.1.5 Activité de granules d'AZP à un débit total de 300 ml/min

T (°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
20	0.00	0.00	--	--	--	--	-	-
660	0.00	0.01	-	-	1.00	-	-	-
700	0.00	0.03	-	-	0.30	0.70	-	2.34
750	0.02	0.07	-	0.29	0.13	0.58	-	4.45
800	0.06	0.15	0.07	0.25	0.10	0.59	0.29	6.12

Comparativement au cas où le débit total des réactifs est à 100 ml/min, dans le cas où le débit total est à 300 ml/min, les conversions sont plus faibles. Ceci peut s'expliquer par

un temps de résidence plus faible des réactifs sur la surface catalytique, par contre, les sélectivités en  $C_2+$  restent comparables.

Pour la suite des expériences, nous avons décidé de travailler à un débit total des réactifs de 100 ml/min. Des débits plus faibles entraînent une contribution non négligeable de la surface du réacteur et les réactions en phase gazeuse.

#### **4.3.2 Catalyseur SZP**

Dans ce cas, nous avons utilisé la poudre granulée. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Masse du catalyseur = 1.99 g

$CH_4/O_2/N_2 = 2/1/13$

Débit total = 100 ml/min

Les résultats sont présentés au tableau 4.3.2.1



Tableau 4.3.2.1 Activité du catalyseur SZP granulé

T (°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
29	0.00	0.00	--	--	--	--	-	-
550	0.01	0.01	-	-	1.00	-	-	-
700	0.11	0.40	-	-	0.27	0.73	-	2.68
755	0.22	0.71	-	-	0.21	0.79		3.70
800	0.27	0.89	0.04	0.03	0.21	0.73	1.48	3.51
850	0.29	0.94	0.08	0.03	0.21	0.68	3.08	3.16

Cette fois-ci les taux de conversion du méthane et de l'oxygène sont supérieurs aux cas précédents. Ceci montre une meilleure activité. Par contre les sélectivités en C<sub>2</sub><sup>+</sup> sont très faibles.

Dans le cas d'un rapport CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> égal à 4, nous avons observé une amélioration légère de la sélectivité pour le couplage oxydatif.

Dans le cas où on a utilisé le SZP sous forme de poudre mélangée avec la pierre ponce, il y a eu une légère augmentation de CO<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> au détriment de CO.

Dans les conditions  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/6$ , les taux de conversion du méthane et les sélectivités varient faiblement par rapport au cas précédent.

### 4.3.3 Catalyseur SZYP

Dans le catalyseur SZYP, un atome de zirconium est remplacé par un atome d'Yttrium qui est plus volumineux. Le catalyseur est sous la forme de poudre granulée. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Masse du catalyseur = 1.99 g

$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/6$

Débit total = 100 ml/min

Les résultats sont présentés au tableau 4.3.3.1

Tableau 4.3.3.1 Activité de SZYP granulé

T(°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
25	0.00	0.00	--	--	--	--		
550	0.00	0.00	-	-	-	-		-
645	0.01	0.01	-	-	1.00	-		-
740	0.06	0.11	0.07	0.21	0.04	0.67	0.35	14.97
830	0.23	0.60	0.15	0.06	0.08	0.70	2.33	8.34

La sélectivité en  $C_2^+$  est bien meilleure que dans le cas SZP. Par contre, le taux de conversion du méthane restent de même ordre de grandeur.

L'utilisation du catalyseur avec le diluant affecte peu les taux de conversions, mais par contre, la sélectivité en  $C_2^+$  diminue.

#### 4.3.4 Catalyseur CZP

La meilleure activité a été obtenue pour le rapport  $CH_4/O_2/N_2 = 4/1/6$  avec un débit de 100 ml/min. La masse du catalyseur qui est sous forme granulée est de 1.92 g. Les résultats sont présentés au tableau 4.3.4.1.

Tableau 4.3.4.1 Activité du catalyseur CZP granulé

T(°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
24	0.00	0.00						
609	0.00	0.03	-	-	0.25	0.75	-	2.99
700	0.02	0.16	-	0.04	0.11	0.85	-	7.93
753	0.05	0.34	0.02	0.07	0.09	0.81	0.34	9.00
803	0.08	0.54	0.10	0.07	0.08	0.74	1.31	9.03
850	0.12	0.76	0.16	0.05	0.09	0.70	3.39	7.90
900	0.16	0.91	0.21	0.02	0.09	0.69	12.74	8.01

La sélectivité en  $C_2^+$  atteint 23 %. La diminution du rapport  $CH_4/O_2$  (égal à 2) favorise la conversion du méthane, mais abaisse la sélectivité en  $C_2^+$  comme indiqué dans le tableaux 4.3.3.2:

Tableau 4.3.4.2 Activité de CZP granulé avec  $CH_4/O_2/N_2 = 2/1/6$

T (°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
23	0.00	0.00	--	--	--	--	-	-
700	0.03	0.09	-	0.06	0.35	0.59	-	1.69
750	0.08	0.25	0.03	0.08	0.18	0.70	0.41	3.84
800	0.18	0.49	0.09	0.06	0.12	0.73	1.53	5.93
850	0.28	0.78	0.13	0.03	0.12	0.72	3.71	5.95

#### 4.3.5 Catalyseur CZPFe

Ce composé ressemble à CZP sauf qu'on l'a dopé avec un élément de transition Fe pour étudier l'effet du Fer dans la sélectivité en  $C_2^+$ . Le catalyseur est sous forme de granules. La masse utilisée est de 2.03 g, avec un rapport  $CH_4/O_2/N_2$  égal à 2/1/6 et un débit total de 100 ml/min. Les résultats sont présentés au tableau 4.3.5.1.

Tableau 4.3.5.1 Activité de CZPFe sous forme de granules

T °C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
22	0.00	0.00	--	--	--	--	-	-
700	0.16	0.61	-	-	0.26	0.74	-	2.84
750	0.19	0.70	-	0.02	0.20	0.78	-	3.79
800	0.22	0.77	0.01	0.03	0.16	0.79	0.41	4.94

Le taux de conversion du méthane est supérieur en le comparant au catalyseur non dopé, mais ce catalyseur favorise plutôt la formation de CO<sub>2</sub>, ce qui est indicatif d'une oxydation totale du méthane. Ce résultat est prévisible, car la présence d'un élément de transition favorise la plus part du temps une oxydation totale du méthane.

En comparant les résultats obtenus avec les catalyseurs à base de zirconyles phosphate et à ceux de la littérature, on peut déduire que ces catalyseurs ont une faible activité dans le couplage oxydatif du méthane.

#### 4.4 Catalyseurs à base d'oxydes mixtes

Deux types de structures ont été étudiées pour les comparer aux zirconyle phosphates. Les alumines bêta, qui sont des électrolytes solides conduisant les cations ( $\text{Sr}^{2+}$ ) et les perovskites dans les quelles, c'est l'ion d'oxygène  $\text{O}^{2-}$  qui est mobile. Nous allons tout d'abord présenter les résultats obtenus avec les alumines bêta.

##### 4.4.1 Catalyseur $\text{SrO} \cdot \text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$

Ce catalyseur est sous forme de granules. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Masse du catalyseur = 2.06 g

$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/6$

Débit total = 100 ml/min.

Les résultats sont indiqués au tableau 4.4.1.1

Tableau 4.4.1.1 Activité du catalyseur SrOMgO. 5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granulé

T (°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
25	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-
510	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-
656	0.01	0.01	-	0.21	0.79	-	-	-
700	0.01	0.02	-	0.46	0.17	0.37	-	2.14
750	0.04	0.08	0.14	0.27	0.09	0.50	0.50	5.51
800	0.13	0.28	0.22	0.13	0.09	0.56	1.71	6.05

La sélectivité en C<sub>2</sub>+ atteint cette fois ci à 800 °C, les 35% avec un taux de conversion du méthane de 13%. La sélectivité en CO reste dans la zone des 50%, ce qui est bien inférieur à ce qu'on obtenait avec les composés ZP. Par contre, la sélectivité en CO<sub>2</sub> reste faible égale à 10%. Ceci montre que ce catalyseur est bien meilleur pour l'activation du méthane et le couplage oxydatif. La température optimale pour avoir une bonne sélectivité en C<sub>2</sub>+ est de 750 °C, mais les taux de conversion du méthane et de l'oxygène sont plus faibles et ne dépassent pas 8%.

Quand on utilise la poudre diluée avec la pierre ponce à la place des granules, la conversion est peu changée, mais la sélectivité diminue notablement au profit des CO<sub>x</sub>.

#### 4.4.2 Catalyseur $\text{SrO}(\text{LiO}_2)_{0.2}(\text{MgO})_{0.4} 5\text{Al}_2\text{O}_3$

Ce catalyseur diffère du précédent par l'ajout du Lithium connu pour augmenter la sélectivité en  $\text{C}_2$ -. Ce catalyseur sous la forme de granules manifeste une activité notable à partir 800 °C. Les résultats sont indiqués au tableau 4.4.2.1.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Masse du catalyseur = 1.55 g

$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/6$

Débit total = 100 ml/min

Tableau 4.4.2.1 Activité de  $\text{SrO}(\text{LiO}_2)_{0.2}(\text{MgO})_{0.4} 5\text{Al}_2\text{O}_3$  sous forme de granules

T(°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
24	0.00	0.00	--	--	--	--	-	-
700	0.01	0.01	-	0.46	0.16	0.38	-	2.41
750	0.02	0.04	0.16	0.17	0.12	0.55	0.90	4.75
850	0.23	0.60	0.19	0.06	0.10	0.65	3.16	6.58

Quand on augmente le rapport  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  à quatre, ce catalyseur ne devient actif qu'à 850 °C. A cette température, les réactions en phase gazeuse sont non négligeables, ce qui limite l'étude approfondie de l'effet catalytique. On peut déduire que malgré la faible



conversion du méthane, ce catalyseur est très sélectif pour le couplage oxydatif du méthane. On peut remarquer que quand le taux de conversion du méthane est très faible, par exemple à 700 °C ( $X_{\text{CH}_4}=1\%$ ), la sélectivité atteint 46%.

L'utilisation du catalyseur sous forme de poudre mélangée avec la pierre ponce favorise la formation de  $\text{CO}_2$  et les sélectivités en  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  sont réduites.

#### **4.4.3 Catalyseur $\text{Sr}_{0.8} \text{La}_{0.2} \text{Mn}_{1.0} \text{Cu}_{0.9} \text{Al}_{9.2} \text{O}_{19}$**

Ce catalyseur a une structure analogue à celle du précédent catalyseur, mais au lieu d'avoir des atomes de Magnésium, il y a des atomes de Manganèse et de Cuivre selon les proportions indiquées dans sa formule chimique.

Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Masse du catalyseur = 2.03 g

Masse du diluant = 1.08 g

$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/6$

Débit total = 100 ml/min.

Les résultats sont présentés au tableau 4.4.3.1

Tableau 4.4.3.1 Activité du Catalyseur  $\text{Sr}_{0.8} \text{La}_{0.2} \text{Mn}_{1.0} \text{Cu}_{0.9} \text{Al}_{9.2} \text{O}_{19}$ 

T (°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
24	0.00	0.00	--	--	--	--	-	-
629	0.09	0.62	0.00	0.00	1.00	0.00	-	0.00
749	0.13	0.86	0.00	0.01	0.99	0.00	-	0.00

L'activité de ce catalyseur se manifeste à plus basse température. A 630 °C, on obtient un taux de conversion du méthane de 9 % et un taux de conversion de l'oxygène de 62 % alors que dans les autres cas, on n'observe pas une telle activité. Par contre la sélectivité SC<sub>2</sub>+ est pratiquement nulle. Ce catalyseur est peu utile dans l'oxydation partielle du méthane. Ceci démontre une fois encore, que les métaux de transition sont peu sélectifs pour les réactions de couplage du méthane.

#### 4.5 Catalyseurs type perovskites

Dans cette catégorie, au lieu d'avoir une structure hexagonale, on a une structure cubique type perovskite ABO<sub>3</sub> purs ou substitués AA'BB'O<sub>3</sub> où A et A' sont des alcalino-terreux et B et B' sont des métaux de transition. Nous avons étudiés les quatre suivantes:

- $\text{SrZrO}_3$  noté SZ
- $\text{Sr Zr}_{0.9} \text{Ni}_{0.1} \text{O}_3$  noté SZN
- $\text{Sr Ti}_{0.9} \text{Mn}_{0.1} \text{O}_3$  noté STMn
- $\text{La}_{0.85} \text{Sr}_{0.15} \text{Al}_{0.9} \text{Mn}_{0.1} \text{O}_3$  noté LSAMn

#### 4.5.1 Catalyseur SZ

Le catalyseur est sous forme de poudre mélangée à la pierre ponce. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Masse du catalyseur = 1.00 g

Masse du diluant = 5.37 g

$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/13$

Débit total = 300 ml/min

Les résultats sont présentés au tableau 4.5.1.1

Tableau 4.5.1.1 Activité de SZ sous forme de poudre mélangée à la pierre ponce

T (°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
22	0.00	0.00	--	--	--	--	-	-
500	0.01	0.01	0.00	0.00	1.00	0.00	-	0.00
600	0.02	0.12	0.00	0.00	0.31	0.69	-	2.27
649	0.06	0.17	0.00	0.00	0.39	0.61	-	1.56
700	0.08	0.30	0.00	0.05	0.29	0.66	0.00	2.29
750	0.15	0.49	0.02	0.04	0.38	0.56	0.54	1.47
800	0.23	0.65	0.04	0.06	0.63	0.27	0.78	0.44

Des résultats suivants, on peut conclure que ce catalyseur favorise plutôt l'oxydation totale du méthane. L'augmentation du rapport CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> à quatre réduit les sélectivités en C<sub>2</sub>+ au profit du CO<sub>2</sub>. Le taux de conversion de CH<sub>4</sub> est plus faible aussi.

#### 4.5.2 Catalyseur SZN

Ce catalyseur sous forme de poudre mélangée à la pierre ponce montre aussi une activité et une sélectivité pour l'oxydation totale du méthane. Mais il montre une meilleure

sélectivité pour  $C_2^+$  en le comparant à SZ. Ce dernier montre une sélectivité pour CO importante. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Masse du catalyseur = 0.76 g

Masse du diluant = 2.43 g

$CH_4/O_2/N_2 = 2/1/6$

Débit total = 100 ml/min

Les résultats sont présentés au tableau 4.5.2.1

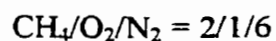
Tableau 4.5.2.1 Activité de SZN sous forme de poudre mélangée à la pierre ponce

T (°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
24	0.00	0.00	-	-	-	-	-	-
519	0.03	0.05	0.00	0.00	1.00	0.00	-	0.00
690	0.15	0.64	0.02	0.04	0.87	0.06	0.58	0.07
790	0.20	0.78	0.12	0.07	0.73	0.08	1.74	0.11

### 4.5.3 Catalyseur STMn

Ce catalyseur est sous forme de granules. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Masse du catalyseur = 0.92 g



Débit total = 100 ml/min

Les résultats sont présentés au tableau 4.5.3.1

Tableau 4.5.3.1 Activité du catalyseur STMn sous forme de granules

T (°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
24	0.00	0.00	--	--	--	--		
608	0.02	0.12	0.00	0.00	1.00	0.00		0.00
740	0.21	0.93	0.12	0.12	0.77	0.00	0.98	0.00
840	0.23	0.94	0.19	0.06	0.72	0.03	2.88	0.04

Le taux de conversion du méthane atteint 23 %, ce qui démontre que ce catalyseur présente une bonne activité. La sélectivité en C<sub>2</sub>+ est moyenne de l'ordre de 25 %. Par contre on constate que le CO<sub>2</sub> est largement prédominant par rapport à CO. Ceci montre que la surface du catalyseur permet plutôt une oxydation totale du méthane. L'augmentation du rapport CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> à quatre affecte peu les différents paramètres d'activité par rapport au cas précédent (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=2/1).

#### 4.5.4 Catalyseur LSAMn

Le catalyseur est sous forme de granules. Les conditions expérimentales sont les suivantes :

Masse du catalyseur = 0.91 g

$\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 2/1/6$

Débit total = 100 ml/min

Les résultats sont présentés au tableau 4.5.4.1

Tableau 4.5.4.1 Activité de LSAMn sous forme de granules

T (°C)	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
25	0.00	0.00	--	--	--	--		
612	0.14	0.87	0.00	0.00	1.00	0.00		0.00
770	0.16	0.94	0.02	0.03	0.91	0.05	0.84	0.05
900	0.38	0.95	0.03	0.00	0.44	0.54		1.23

La sélectivité en C<sub>2</sub><sup>+</sup> est très faible. A 770 °C, la formation de CO<sub>2</sub> est favorisée par rapport aux autres composés. Ceci démontre que le catalyseur est peu efficace pour le couplage oxydatif du méthane.

## CHAPITRE V

### DISCUSSION DES RÉSULTATS

#### 5.1 Effet de l'ion métallique sur l'activité des catalyseurs type ZP

Nous avons étudié trois catalyseurs de type ZP de composition  $MZr_2(PO_4)_3$  avec  $M = Sr^+$ ,  $Ca^+$  et  $Ag^+$ . A une température de 750 °C, nous avons obtenu les résultats indiqués au tableau 5.1.1 pour un rapport  $CH_4/O_2/N_2 = 2/1/6$  et un débit de 100 ml/min.

Tableau 5.1.1 Activité des catalyseurs ZP à 750 °C ( $CH_4/O_2/N_2 = 2/1/6$ )

catalyseurs	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
AZP	0.07	0.22	0.07	0.14	0.15	0.64	0.49	4.26
SZP	0.22	0.72	0.03	0.03	0.24	0.70	1.31	2.84
CZP	0.08	0.25	0.03	0.08	0.18	0.70	0.70	3.84

De ces résultats, On remarque que SZP a la meilleure conversion du méthane, mais les sélectivités en C<sub>2</sub><sup>+</sup> sont très faibles. Dans le cas de AZP, il y a une meilleure activité/sélectivité.



Dans le cas de  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 4/1/6$  et un débit de 100 ml/min, nous avons obtenu les résultats à 800 °C indiqués au tableau 5.1.2 .

Tableau 5.1.2 Activité des catalyseurs ZP à 800 °C ( $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{N}_2 = 4/1/6$ )

catalyseurs	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
AZP	0.08	0.80	0.10	0.12	0.15	0.63	0.83	4.23
SZP	0.12	0.94	0.08	0.05	0.16	0.71	1.56	4.44
CZP	0.08	0.54	0.10	0.07	0.08	0.74	1.31	9.03

Dans ces conditions, SZP présente une meilleure conversion et une plus faible sélectivité en C<sub>2</sub><sup>+</sup>. Les deux autres catalyseurs présentent une meilleure sélectivité en C<sub>2</sub><sup>+</sup>, mais avec la conversion du méthane est plus faible.

SZP présente une surface spécifique plus importante que les deux autres catalyseurs, ce qui explique le taux de conversion du méthane plus élevé.

On a constaté que lors des expériences, le catalyseur de couleur initiale blanche brunit au cours du temps. Il est probable que les ions Ag<sup>-</sup>, qui sont très mobiles, soient réduits à la surface du catalyseur. Arsalane et al, 1996 ont proposé un mécanisme selon lequel l'hydrogène réduit les ions Ag<sup>-</sup> en Ag dans le cas de travaux utilisant AgZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> comme catalyseur pour décomposer le butanol-2.

La faible activité/sélectivité par rapport à celles de différents catalyseurs dans la littérature, permet d'émettre une hypothèse sur la nécessité d'avoir une certaine mobilité des ions d'oxygène pour activer le méthane. D'un point de vue stérique, l'accès du méthane aux ions d'oxygène de  $\text{PO}_4^-$  n'est pas la cause de cette faible activité, car la structure cristalline des composés ZP permet cet accès.

Cheikhi et al., (1994) ont utilisé des phosphates de zirconium comme support du Ruthenium pour former du carbone solide à basse température (100-400 °C). La première étape consiste à faire passer le méthane seul et dans un deuxième temps on fait passer un courant d'hydrogène pour produire des hydrocarbures de  $\text{C}_2$  à  $\text{C}_5$ . Ces matériaux calcinés à plus basse température (400 °C) présentent une grande surface spécifique et augmentent la réactivité et la sélectivité en  $\text{C}_2+$  par rapport à d'autres supports comme  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{AlPO}_4$ .

Un mécanisme similaire pourrait être appliqué dans le cas  $\text{AgZr}_2(\text{PO}_4)_3$ , mais dans notre cas, la température est largement supérieure à 400 °C. S'il y a formation du carbone, une fraction de l'hydrogène formé en phase gazeuse réagirait avec le carbone formé et donnerait une fraction des hydrocarbures  $\text{C}_2+$ . Ceci permet d'expliquer éventuellement la meilleure sélectivité en  $\text{C}_2-$  de AZP par rapport celle de CZP.

## 5.2 Effet de la substitution du zirconium par l'yttrium dans le cas du catalyseur SZP

La substitution d'une fraction des atomes de zirconium par l'yttrium reste peu efficace dans la conversion du méthane. Elle permet par contre, d'augmenter substantiellement la sélectivité en  $C_2^+$ . Par exemple, à une température de 750 °C, avec un rapport  $CH_4/O_2/N_2 = 2/1/6$  et un débit de 100 ml/min, nous avons obtenu les résultats indiqués au tableau 5.2.1.

Tableau 5.2.1 Activité des catalyseurs SZP et SZYP à 750 °C ( $CH_4/O_2/N_2 = 2/1/6$ )

catalyseurs	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
SZP	0.22	0.72	0.03	0.03	0.24	0.70	1.31	2.84
SZYP	0.06	0.11	0.07	0.21	0.04	0.67	0.35	14.97

Cette différence de comportement pourrait s'expliquer par une différence de conductivité ionique des ions  $Sr^{2-}$ . Le zirconium (rayon=2.16 Å) étant plus petit que l'yttrium ( rayon= 2.27 Å), la substitution de Zr par Y affecte la dimension de la structure cristalline et éventuellement la conductivité cationique. Par conséquent, dans le cas de SZYP, la mobilité des ions strontium serait réduite. Cette hypothèse reste à confirmer par des mesures de conductivité.

### 5.3 Effet du dopage par les métaux de transition dans le composé CZP

Le dopage par Fe du catalyseur CZP entraîne une forte activité à plus basse température (à 600°C  $X_{\text{CH}_4}$ = 10%) par rapport au CZP non dopé (à 750°C  $X_{\text{CH}_4}$ = 8%), mais la réaction d'oxydation totale est privilégiée. Ceci peut s'expliquer par la formation d'oxydes de fer qui sont connus pour l'oxydation totale du méthane. La substitution d'une fraction de Zr par Fe induit une augmentation de la surface spécifique du catalyseur, ce qui expliquerait la forte conversion du méthane dans le cas de CZPFe.

### 5.4 Effet de la structure à base d'oxydes de métaux

Dans le cas de la structure des composés types oxydes, la structure perovskite privilégie une oxydation totale quelque soit le type de métal qui la constitue. Ce type de structure semble ne pas convenir pour l'oxydation partielle du méthane.

Dans le cas de composés ayant une structure type alumine bêta, les deux composés  $\text{SrOMgO.5Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SrO}(\text{LiO}_2)_{0.2}(\text{MgO})_{0.45}\text{Al}_2\text{O}_3$  montrent une activité ( $X_{\text{CH}_4}$ ) légèrement plus faible que les composés ZP à 750°C, mais les sélectivités en  $\text{C}_2^+$  sont plus importantes. L'activité devient plus intéressante à partir de 800°C avec des sélectivités en  $\text{C}_2^-$  importantes. Par exemple dans le cas de  $\text{SrOMgO.5Al}_2\text{O}_3$ , on a  $X_{\text{CH}_4}$ =13% et  $\text{SC}_2^-$ =33%.

### 5.5 Effet de dopage par les métaux de transition dans les catalyseurs à base d'oxydes de métaux de type perovskite

Dans le cas du catalyseur SZN et STMn, la sélectivité en CO est plus faible que celle dans le cas du catalyseur non dopé (SZO). Par exemple dans le cas d'un rapport  $\text{CH}_4/\text{O}_2=2$ , on a les résultats indiqués au tableau 5.5.1 :

Tableau 5.5.1 Activité des catalyseurs type perovskite ( $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2/1$ )

catalyseurs	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
SZO (T=800°C)	0.23	0.65	0.04	0.06	0.63	0.27	0.78	0.44
SZN (T=790°C)	0.20	0.78	0.12	0.07	0.73	0.08	1.74	0.11
STMn (T=840°C)	0.23	0.94	0.19	0.06	0.72	0.03	2.88	0.04

la sélectivité en C<sub>2</sub><sup>+</sup> est meilleure le cas des perovskites dopés par les métaux de transition Ni et Mn. Ces résultats indiquent que l'ajout d'un métal de transition affecte peu la sélectivité en CO<sub>2</sub>, mais par contre, il limite la formation de CO, même en condition réductrice (méthane en excès). Ceci permet alors d'augmenter la probabilité de former C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

### 5.6 Effet de dopage par les métaux de transition dans les catalyseurs à base d'oxydes de métaux de type alumine bêta

Les résultats indiqués au tableau 5.6.1, montrent que l'ajout de métaux de transition Cu et Mn dans les catalyseurs de type alumine bêta réduit fortement la sélectivité en CO et C<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Tableau 5.6.1 Activités des différents composés type alumine bêta

catalyseurs	XCH <sub>4</sub>	XO <sub>2</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	SC <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	SCO <sub>2</sub>	SCO	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	CO/CO <sub>2</sub>
SrOMgO5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T=800 °C)	0.13	0.28	0.22	0.13	0.09	0.56	1.71	6.05
SrO(LiO <sub>2</sub> ) <sub>0.2</sub> (MgO) <sub>0.4</sub> 5Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (T=850°C)	0.23	0.60	0.19	0.06	0.10	0.65	3.16	6.58
Sr <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> Mn <sub>1.0</sub> Cu <sub>0.9</sub> Al <sub>9.2</sub> O <sub>19</sub> (T=749°C)	0.13	0.86	0.00	0.01	0.99	0.00	0.00	0.00

## CHAPITRE VI

### CONCLUSION

Comme on l'a mentionné précédemment, d'un point de vue thermodynamique, on prévoit à des températures supérieures à 750 °C, pour un mélange de réactifs  $\text{CH}_4/\text{O}_2$  supérieur à deux que le monoxyde de carbone et l'hydrogène soient les produits de réaction majoritaires.  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  sont minoritaires et enfin  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$  sont à l'état de trace. Par l'utilisation de catalyseurs adéquats, on peut augmenter la concentration de  $\text{C}_2\text{H}_4$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ . Cette étude exploratoire a été menée afin de voir les différentes possibilités catalytiques des matériaux ZP synthétisés envers le couplage oxydatif du méthane. Les matériaux de type alumine bêta et perovskite ont été étudiés afin de les comparer aux ZP.

Les zirconyles phosphates  $\text{MZr}_2(\text{PO}_4)_3$  (M= Ag, Sr et Ca) ont une activité (conversion du méthane) comparable dans le cas de Ag et Ca ( $X_{\text{CH}_4} = 8\%$  à 750°C pour  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ ), mais la sélectivité est bien meilleure dans le cas de Ag ( $\text{SC}_{2+} = 22\%$ ). Une meilleure activité a été observée dans le cas du Strontium ( $X_{\text{CH}_4} = 22\%$  à 750°C pour  $\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$ ), mais les sélectivités en  $\text{C}_2$ - sont très faibles ( $\text{SC}_{2+} = 6\%$  à 750°C).

Lorsqu'on dope  $\text{CaZr}_2(\text{PO}_4)_3$  par du Fer, ce matériau devient sélectif envers l'oxydation totale, qui se traduit par la formation surtout du  $\text{CO}_2$ .

Dans le cas  $\text{SrZr}_4(\text{PO}_4)_6$ , lorsqu'on substitue une fraction de zirconium par l'yttrium pour obtenir  $\text{SrZr}_{3.66}\text{Y}_{0.34}(\text{PO}_4)_6$ , la sélectivité en  $\text{C}_2^+$  devient plus intéressante ( $\text{SC}_2^+ = 28\%$  à  $750^\circ\text{C}$ ), mais le taux de conversion du méthane chute de  $22\%$  à  $6\%$ .

Dans le cas des matériaux type alumine bêta qui sont des conducteurs cationiques comme les zirconyles phosphates,  $\text{SrO.MgO}.5\text{Al}_2\text{O}_3$  incluant ou non du Lithium, on obtient une nette amélioration de la sélectivité envers la réaction de couplage oxydatif en comparaison aux composés ZP, avec des taux de conversion du méthane intéressantes. Le dopage de ce type de composé par les métaux de transition Cu et Mn dans le cas de  $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Mn}_{1.0}\text{Cu}_{0.9}\text{Al}_{9.2}\text{O}_{19}$ , favorise l'oxydation totale du méthane. Ce comportement est analogue à celui de CZP dopé par Fe. Ce comportement peut s'expliquer par un mécanisme de formation de sites à la surface du catalyseur favorisant l'oxydation total du méthane.

On peut supposer que les matériaux contenant des métaux de transition doivent avoir une conductivité cationique limitée pour favoriser les réactions de couplage oxydatif du méthane.

La structure perovskite favorise plutôt l'oxydation totale du méthane et le dopage par un métal de transition entraîne une augmentation de la sélectivité en  $\text{C}_2^+$  au détriment de CO. Les sélectivités en  $\text{CO}_2$  dans le cas du catalyseur dopé, restent comparables à celles du matériaux non dopé (de l'ordre de  $70\%$  à  $T = 800^\circ\text{C}$ ). Le mécanisme de formation



des radicaux lors de l'oxydation du méthane pourrait être différent de celui dans la structure type alumine bêta et ZP.

A partir de cette comparaison, nous avons démontré que la structure cristalline joue un rôle important dans la réactivité et la sélectivité de l'oxydation du méthane. Les matériaux ayant une structure analogue à celle des zirconyle phosphates et alumine bêta, seraient plus sélectifs en les dopant par des métaux alcalins ou alcalineux-terreux. Alors que les matériaux ayant une structure analogue à celle des perovskites restent sélectifs envers l'oxydation totale du méthane, mais on peut augmenter la concentration de  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$  au détriment de CO en les dopant par des métaux de transition.

Dans le cas de l'oxydation partielle du méthane, nous n'avons pas pu obtenir des taux de conversion du méthane et des sélectivités en  $C_2+$  assez élevés. Mais certains matériaux ont montré une certaine activité permettant ainsi d'élaborer d'autres matériaux plus efficaces.

## RÉFÉRENCES

ALAMO, J. (1993), Chemistry and properties of solids with the (NZP) skeleton, Solid State Ionics, 63-65, 547-561

ALCOCK, C. B., CARBERRY, J. J., DOSH, R. et GUNASEKARIN, N. (1993), Methane coupling reaction on oxide solid solution catalyst, J. Catal., 143, 533-538.

ARSALANE, S., ZIYAD, M., COUDURIER, G. et VÉDRINE., J. C. (1996), Silver-cluster formation on  $\text{AgZr}_2(\text{PO}_4)_3$  and catalytic decomposition of Buta-2-ol, J. Catal., 159, 162-169.

ASHCROFT, A. T., CHEETHAM, A. K., FOORD J. S., GREEN, M. L. H., GREY, G. P., MURRELL, A. J. et VERNON P. D. F. (1990), Selective oxidation of methane to synthesis gaz using transition metal catalysts, Nature, 344, 314-321.

BEARNS M.(1988), Development of catalyst for oxidative coupling of methane, in Successful Design of Catalyst., Elsevier, Amsterdam, 333-341,.

CHEIKHI, N., ZIYAD, M., COUDURIER, G. et VEDRINE, J. C. (1994), Conversion of methane to higher alkanes by ruthenium loaded  $Zr_3(PO_4)_4$ , Appl. Catal. A Gen., 118, 187-198.

CHEN, Q., COUWENBERG, P. M. et MARIN, G. B. (1994), Effect of pressure on the oxidative coupling methane in the absence of catalyst, AIChE journal, 40(3), 521-535.

CHOUDHARY, V. R. et RANE, V. H. (1991), Acidity/Basicity of Rare-Earth oxides and their catalytic activity in oxidative coupling of methane to  $C_2+$ -hydrocarbons, J. Catal., 130, 411-422.

CHOUDHARY, V. R., MULLA, A. R. S. et UPHADE, B. S. (1997a), Oxidative coupling of methane over supported  $La_2O_3$  and La-promoted MgO catalysts : Influence of catalyst supported interactions, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 2096-2100.

CHOUDHARY, V. R., UPHATE, B. S. et MULLA, S. R. (1997b), Oxidative coupling of methane over a Sr-Promoted  $La_2O_3$  catalyst supported on a low surface area porous catalyst support, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 3594-3601.

CHOUDHARY, V. S. et RANE, V. H. (1997c), Surface properties of CaO(or BaO)  $La_2O_3$ -MgO catalysts and their performance in oxidative coupling of methane, J. Chem. Biotechnol., 69, 63-69.

DRISCOLL, D. J., MARTIR, W., WANG, J.X. et LUNSFORD, J. H. (1985), in «Adsorption et catalysis on oxide surfaces» (M. Che et G.C. Bond, eds), Studies in the surface science and catalysis, Elsevier, Amsterdam, 21, 403..

DRISCOLL, D. J., CAMPBELL, K.D. et LUNSFORD, J.H. (1987), Surface generated gaz phase radicals : Formation, detection and role in catalysis, Adv in catal., 35, 139-186.

HICKMAN, D. A. et SCHMIDT, L. D. (1992), Synthesis gaz formation by direct oxidation of methane over Pt Monoliths, J. Catal., 138, 267-282.

HICKMAN, D. A. et SCHMIDT, L. D. (1993), Production of syngas direct catalytic oxidation of methane, Science, 259, 343-346.

HUTCHINGS, G. J., SCURELL, M. S. et WOODHOUSE, J. R. (1989), Oxidative coupling of methane using oxide catalysts, Chem. Soc. Rev., 18, 251-283.

ISMAGILOV, Z. R., PAK, S.N. et YERMOLAEV, V. K. (1992), Heterogenous-Homogeneous reactions involving free radicals in processes of total catalytic oxidation, J. Catalysis, 136, 197-201.

KAO, Y. K., LEI, L. et LIN, Y. S. (1997), A comparative simulation study on oxidative coupling of methane in fixed bed and membrane reactors, Ind. Eng. Chem. Res., 36, 3583-3593.

KELLER, G. E. et BHASIN, M. M. (1982), Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane: I. Determination of active catalysts, J. Catal., 73, 9-19.

KISSEL, R. (1989), Problèmes de la combustion - économies d'énergie, École Polytechnique de Montréal et Gaz Métropolitain, Tome 1, 111.

LANE, G. S. et WOLF, E. E. (1988), Methane utilization by oxidative coupling : a study of reactions in gas phase during the cofeeding of methane and oxygen, J. Catal., 133, 144-163.

LONG, R. Q., WAN, H. L. (1997), Oxidative coupling of methane over SrF<sub>2</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, Appl. Catal. A, 159, 45-58.

LUNSFORD, J. H. (1995), The catalytic oxidative coupling of methane, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 34, 970-980.

MACHOCKI, I. (1994), Oxidative coupling methane at moderate (600-650°C) temperatures, Catal. Letters, 26, 85-93.

MOLES, P. (1999), Zirconium compounds in catalysis, Scientific report, Mel-chemicals, MEI Magnesium Elektron Inc.

NIEMI, V. M. et KRAUSE, A. O. I. (1994), Methane coupling catalysis based on zirconium combined with Lanthanum, Catal. Letters, **28**, 397-408.

PANNEK, U. et MLECZKO, L. (1996), Comprehensive model of oxidative coupling of methane in fluidized-bed Reactor, Chem. Engng. Sci., **51**, 3575-3590.

REHSPRINGER, J. L., POIX, P., KADDOURI, A., ANDRIASINORO, D. et KIENNMANN, A. (1991), Methane activation over  $\text{La}_{2x}\text{Y}_{2-2x}\text{O}_3$  catalyst, Catalysis Letters, **10**, 111-120.

SOFRANKO, J. A., LEONARD, J. J., JONES, C. A., GAFFNEY, A. M. et WHITHERS, H. P. (1987), Catalytic oxidative coupling of methane over Sodium promoted Mn/SiO<sub>2</sub> and Mn/MgO, in Symposium on hydrocarbon oxidation, New Orleans meeting, August 30-September 4., 763-769.

STANSCH, Z., MLECZKO, L. et BAERNS, M. (1997), Comprehensive kinetics of oxidative coupling of methane over the  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  catalyst, Ind. Eng. Chem. Res., **36**, 2568-2579.

WOLF, E. E. (1990), Research overview in methane oxidative coupling, Dep. Chem. Engineering, University of Notre Dame, IN.

XU, Y., CAI, L., HUANG, J. et GUO, X. (1995), A study of the oxidative coupling of methane over SrO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CaO catalysts by CO<sub>2</sub> as a probe, Catal. Letters, **35**, 215-231.

YOON, K. J. et SEO, S. W. (1996), Oxidative of methane over sodium salt promoted zirconia catalyst prepared by the mixed solution method, Appl. Catalysis B: Environm., **7**, 237-250.

YOON, K. J. et SEO, S. W. (1997A), The catalyst for oxidative coupling of methane prepared from zirconyl chloride and sodium pyrophosphate, Appl. Catalysis A: General, **161**, L5-L10.

YOON, K. J. et TUNG, H. L. (1997b), Oxidative coupling of methane over Sodium-Chloride-promoted zirconia supported on Sodium-preimpregnated silica, App. Catal. A: General, **159**, 59-74.

**ANNEXE**



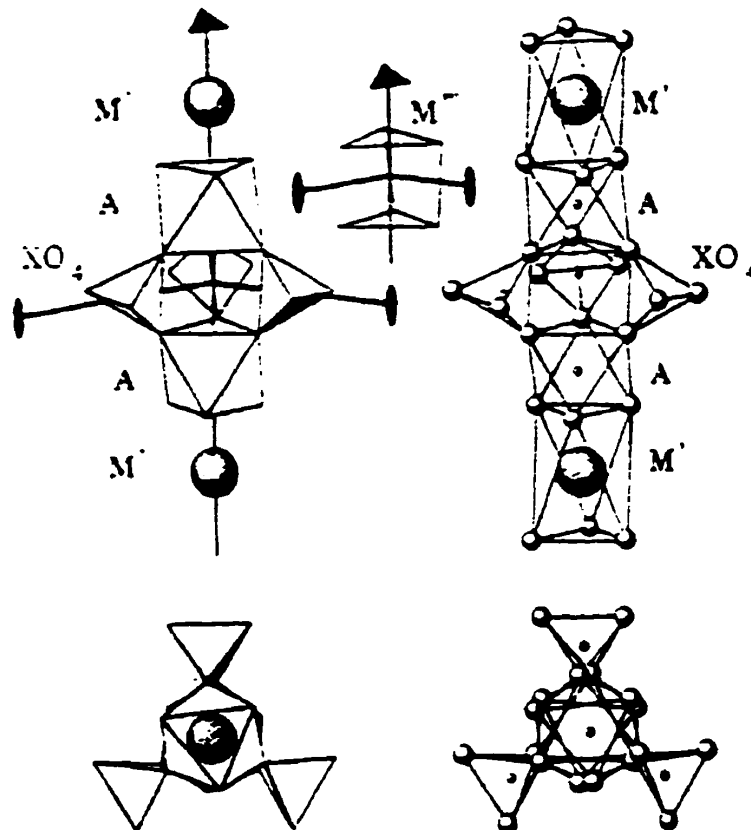


Figure 2.11.1 : Deux présentations des groupes  $A_2(XO_4)_3$  (où  $A = Zr$  et  $X = P$  dans le cas des composés zirconyles phosphates NZP).  $M$ ,  $M'$  et  $M''$  sont des métaux inclus dans cette structure : en haut : une vue de face et en bas une vue de dessus.

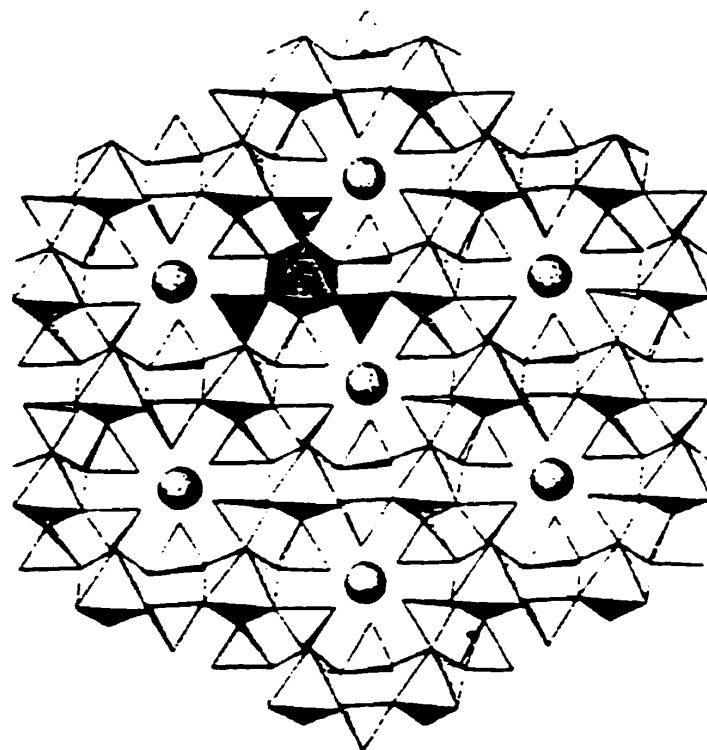


Figure 2.11.2 : Structure hexagonale des groupes  $A_2(XO_4)_3$ .

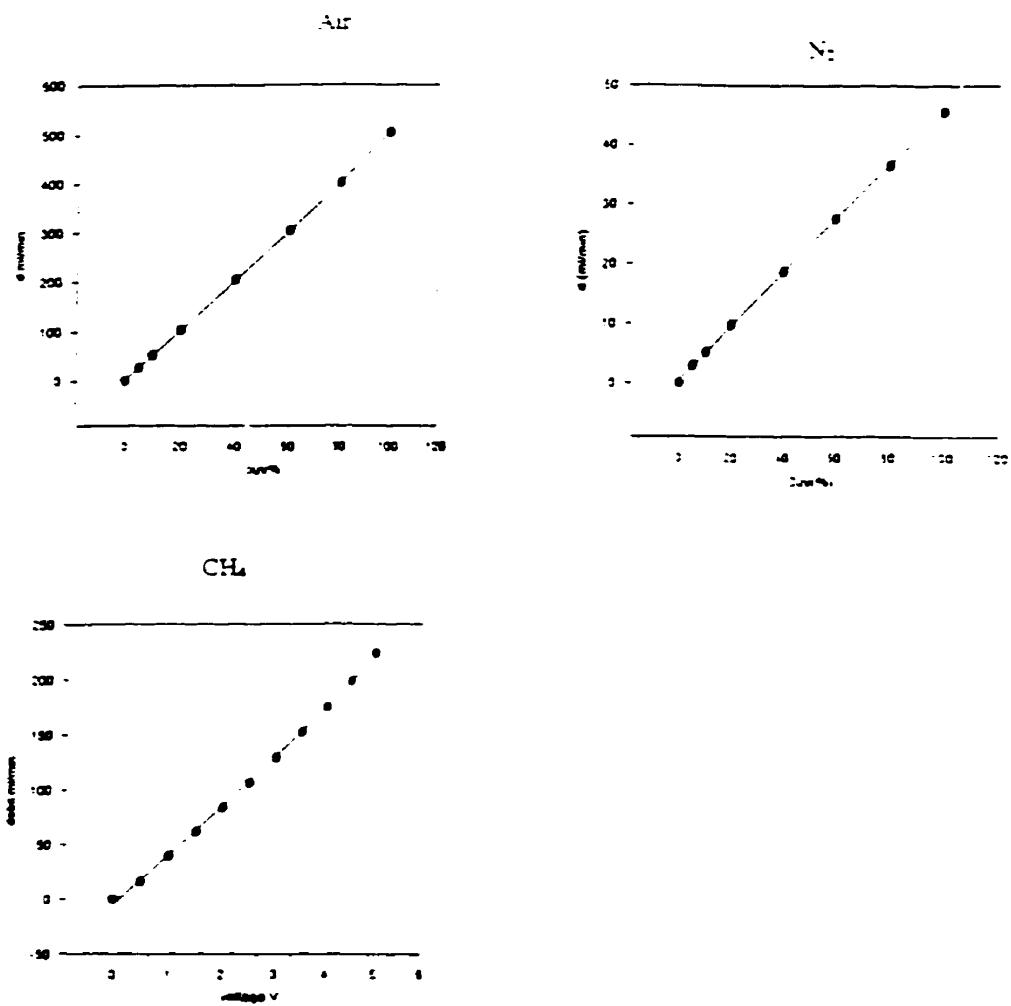
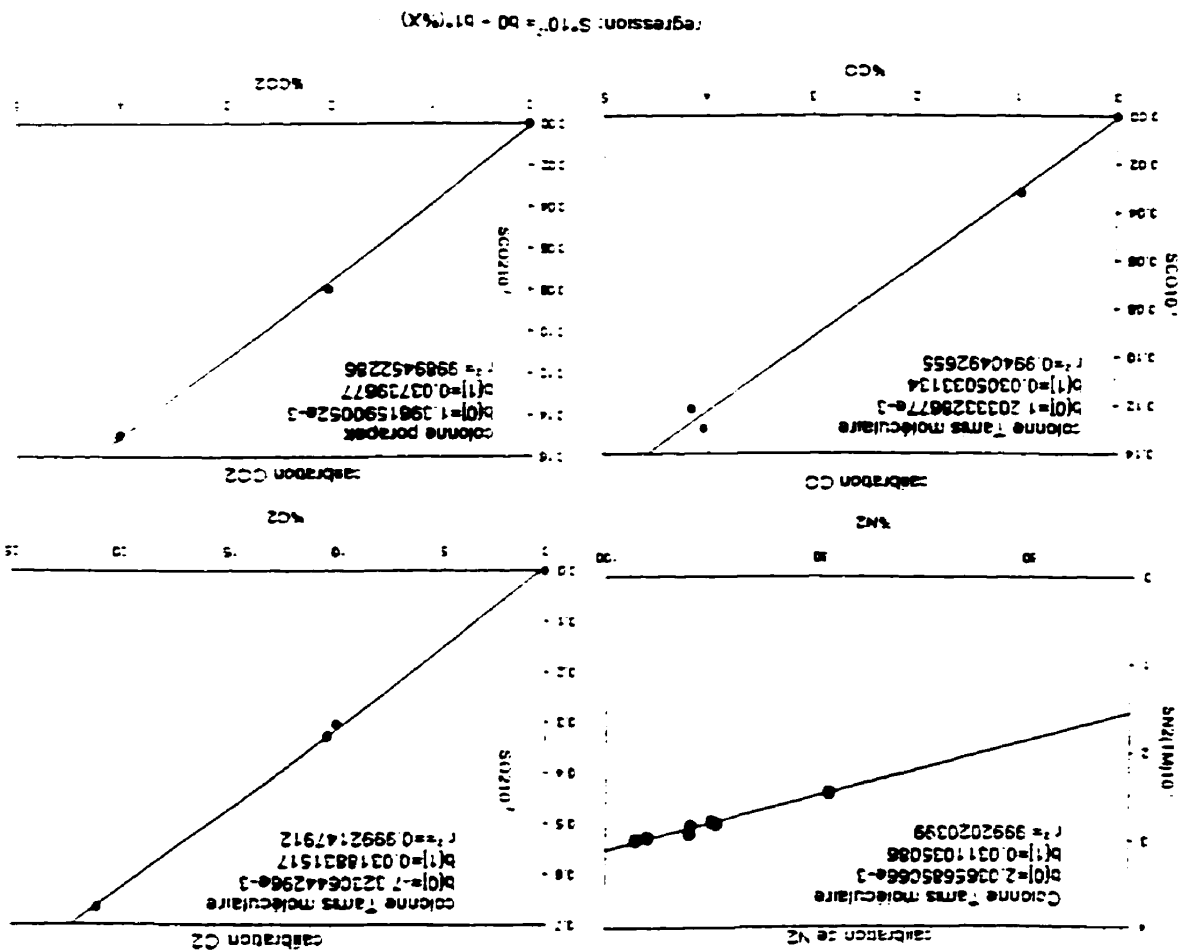


Figure 3.1.3 : Courbes de calibration des trois débitmètres pour l'air, l'azote et le méthane.

Figure 3.14 : Courbes de calibration du chromatographe pour N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO et CO<sub>2</sub>



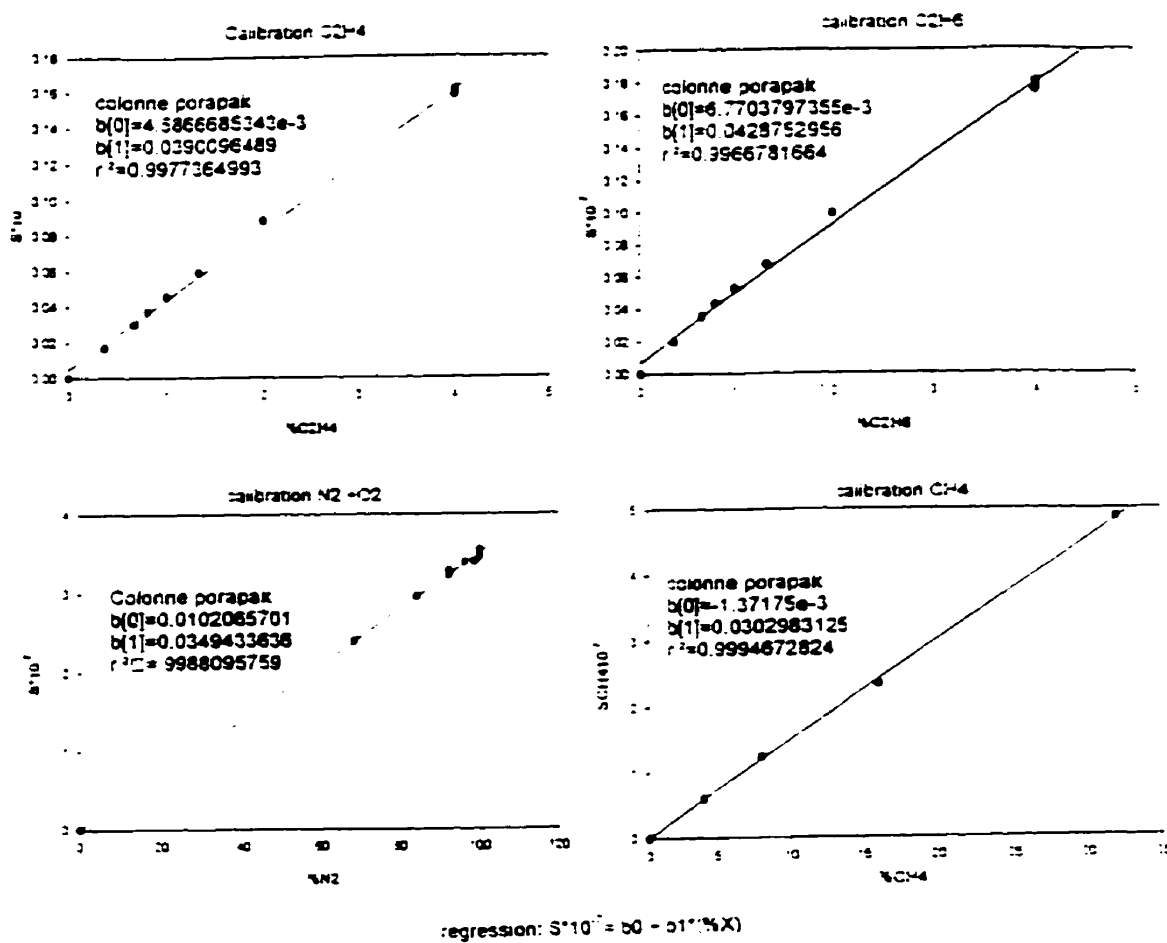


Figure 3.1.5 Courbes de calibration du chromatographe pour C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, N<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub>

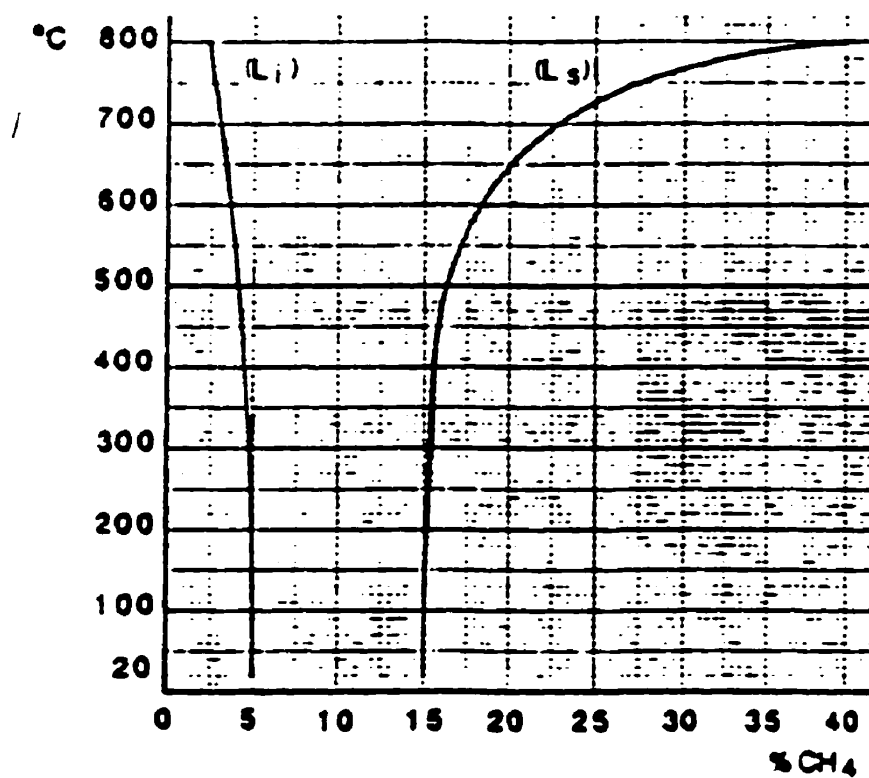


Figure 3.1.6 Courbes d'inflammabilité et d'explosivité du mélange Air/Méthane  
(Kissel, 1989)

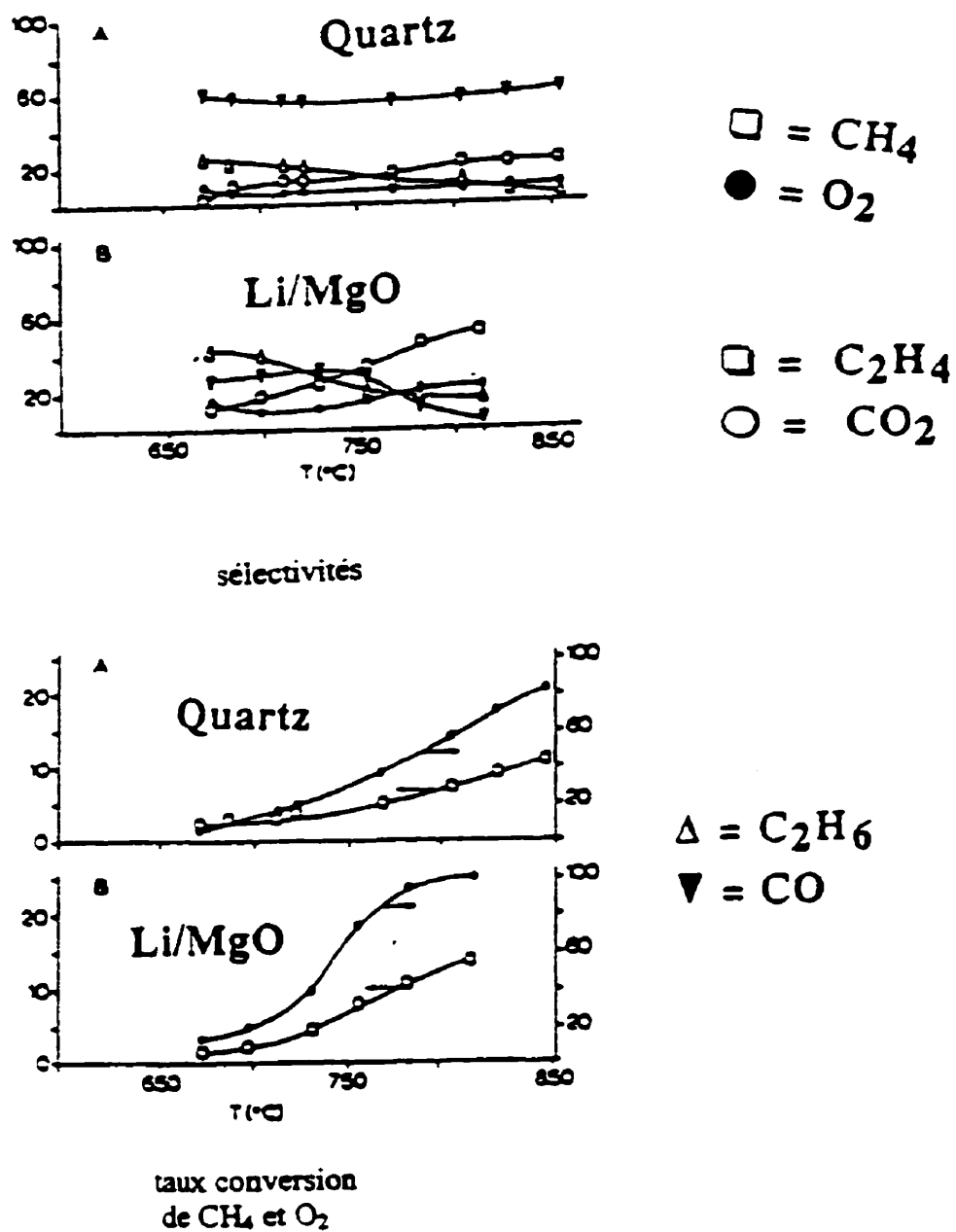


Figure 3-4.5 Tendence de l'activité et de la sélectivité dans le cas de Li/MgO (Korf et Ross cités par Wolf, 1990)