50376 311

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES

DE LILLE FLANDRES ARTOIS

Nº d'ordre 125

MEMOIRE

Présenté en vue d'obtenir le



50376

311

DIPLOME SUPERIEUR DE RECHERCHE

par

Jean-François BEZIAU

Dissociation catalytique du méthanol appliquée au démarrage à froid des moteurs fonctionnant à l'alcool pur.

Exemplaire corrige après avis du jury

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur J.M. LEROY, Directeur du Laboratoire de Chimie Analytique et Physico-chimie des Solides de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de LILLE, pour l'honneur qu'il me fait en jugeant ce travail.

J'exprime ma gratitude à Monsieur H. BAUSSART, Maître de Conférences à l'Université des Sciences et Techniques de LILLE, pour l'aide constante qu'il m'a apportée et les conseils qu'il m'a prodigués.

Je remercie la Direction de PSA/ER et particulièrement Monsieur B. LEHEUP, Chef d'unité Matériaux Organiques et Analyse du Département Assistance Technique Chimie-Métallurgie. Je voudrais lui exprimer ma reconnaissance pour m'avoir permis d'entreprendre ces travaux dans son laboratoire et pour le soutien et la confiance qu'il m'a toujours témoignés.

Mes remerciements vont également à Monsieur M. LEBRAS, Ingénieur de Recherche et à Monsieur L. LECLERC, Maître de Conférences à l'E.N.S.C.L., pour avoir consenti à faire partie du Jury.

Enfin, je tiens à témoigner mes vifs remerciements à tous mes collègues de travail, ingénieurs, techniciens et personnel des ateliers et des laboratoires des Centres d'Etudes PEUGEOT-CITROEN, dont j'ai apprécié le soutien sympathique et spontané octroyé amicalement en maintes circonstances.



I	-	INTRODUCTION	1
11	-	ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
		II.1 - Etude thermodynamique	7
		II.2 - Les catalyseurs employés	10
		II.2.1 - Catalyseurs du type oxydes métalliques	10
		II.2.2 - Catalyseurs métalliques	12
III	-	SYNTHESE DES CATALYSEURS	17
		III.1 - Caractérisation des supports	18
		III.1.1 - Etude structurale	18
		III.1.2 - Etude texturale	22
		III.2 - Imprégnation des supports	35
		III.2.1 - Imprégnation préalable des supports	3 5
		III.2.1.1 - Imprégnation préalable avec le solvant	35
		III.2.1.2 - Imprégnation préalable avec une solution acide nitrique	39
		III.2.1.3 - Imprégnation préalable avec une solution acide chlorhydrique	42
		III.2.2 - Imprégnation avec une solution chlorhydrique de palladium	46
		III.2.2.1 - Influence de la concentration en palladium	46
		III.2.2.2 - Influence de la concentration des ions chlorures	49

49

III.2.2.3 - Influence du pH	4 9
III.2.2.4 - Influence du rapport R = masse Pd/Al203	51
III.2.3 - Imprégnation avec une solution nitrique de palladium	57
III.2.4 - Imprégnation d'un support Al ₂ 0 ₃ /OeO ₂	5 8
III.3 - Localisation du palladium	59
III.4 - Conclusion	59
IV - DISSOCIATION CATALYTIQUE DU METHANOL	62
IV.1 - Dispositif expérimental de dissociation du méthanol	63
IV.1.1 - Le réacteur et son environnement	63
IV.1.2 - Analyses	67
IV.2 - Etude de la réaction	76
IV.2.1 - Dissociation en phase homogène	7 6
IV.2.2 - Performances catalytiques des supports	7 8
IV.2.2.1 - Cinétique de désactivation	7 8
IV.2.2.2 - Etude des performances de l'alumine P100	83
IV.2.2.3 - Conclusion	86
IV.2.3 - Performances catalytiques des catalyseurs palladium supporté	87
IV.2.3.1 - Cinétique de désactivation	87
IV.2.3.2 - Influence de la teneur en palladium	9 0
IV.2.3.3 - Influence de la température et de la vitesse spatiale	93
IV.2.3.4 - Influence du cérium	~ -
IV.2.3.5 - Conclusion	97 00
/	20

V - APPLICATION DE LA DISSOCIATION DU METHANOL AU DEMARRAGE A FROID D'UN VEHICULE	99
V.1 - Les paramètres de fonctionnement	100
V.1.1 - Domaine d'inflammabilité du gaz de dissociation	100
V.1.2 - Enthalpie de combustion des carburants	102
V.1.3 - Calcul du réacteur catalytique "véhicule"	103
V.1.3.1 - Dimensionnement	103
V.1.3.2 - Puissance de chauffe nécessaire	106
V.2 - Description et essai du réacteur de catalyse destiné au véhicule	108
V.2.1 - Description du réacteur	108
V.2.2 - Mesures catalytiques	113
V.3 - Essai de démarrage à froid d'un véhicule alimenté en gaz de dissociation	115
V.3.1 - Adaptation du montage sur véhicule	115
V.3.2 - Essais de démarrage à la température de + 5° C	118
V.3.3 - Essais de démarrage en chambre froide (- 15 et - 20° C)	121
V.4 - Conclusion	125
VI - <u>CONCLUSION</u>	126
BIBLIOGRAPHIE	130

Abréviations mentionnées dans le texte:

- T.T.G : Taux de transformation global
- T.T.P: Taux de transformation partiel
- V.V.H : Vitesse spatiale
- D.M.E : Diméthyléther
- V.P.T : Volume poreux total
- I.R.P.E : Infra rouge PERKIN ELMER
- C.P.G : Chromatographie en phase gazeuse
- H.P.I.C : Chromatographie ionique haute performance
- M.T.B.E : Ether méthyl tertio-butylique
- T.L.A : Acétate de tertio-butyl
- R.O.N : Indice d'octane "recherche"
- M.O.N : Indice d'octane "moteur"

INTRODUCTION I -

Depuis le début du siècle une augmentation continue de la consommation des carburants se manifeste. La part des carburants dans l'ensemble des produits pétroliers évolue toutefois nettement. Alors qu'en 1973 la part des carburants auto et du gasoil était descendue en dessous de 20 %, elle est devenue de 38,7 % en 1985 et atteindra 42 ou 47 % selon les prévisionnistes en 1990 (tableau 1)(1).

La rigidité de consommation de ce secteur s'explique par la prise en compte de nombreux facteurs socioéconomiques et technologiques : (2)

- La difficulté de changement de comportement envers les divers moyens de transport.
- L'importance du secteur de l'automobile pour l'économie française.
- La limite des progrès dans la diminution de la consommation spécifique des moteurs.

Actuellement aucune substitution notable par d'autres sources d'énergie n'est venue concurrencer le règne absolu des produits pétroliers (98,5 % des carburants utilisés en 1985 provenaient du pétrole).

Le pétrole est une ressource énergétique limitée non renouvenable et coûteuse pour les pays importateurs. En cas de crise grave d'approvisionnement, ces pays seraient contraints d'utiliser des carburants de substitution.

En France, un programme d'étude et d'expérimentation a été lancé sur les carburant_s de substitution, coordonné par le Ministère de l'Industrie, les Pétroliers et les Constructeurs Automobiles (3). Il a pour objectif essentiel de diminuer la dépendanc_e énergétique du pays vis à vis du pétrole dans le secteur des transports.

Le 7ème Symposium international sur les carburants alcoolisés tenu à Paris en Octobre 1986, a conclu sur un doute quant à l'intérêt économique à court terme de ces produits.

Mais à moyen ou long terme, une crise énergétique aiguë impliquerait la préparation de carburants très distincts des essences classiques avec un réseau de distribution spécial et des véhicules adaptés.

- 2 -

Le méthanol serait alors le produit de substitution le plus approprié en raison de ses caractéristiques intrinsèques et de ses disponibilités potentielles.

Le seul obstacle technologique véritable à son utilisation provient d'une enthalpie de vaporisation élevée (1100 KJ/Kg de méthanol contre 289 KJ/Kg pour l'essence). Cette énergie calorifique est prise à l'air d'admission d'où abaissement de la température et risque de condensation du méthanol et de givrage du carburateur ou des collecteurs d'admission. Ainsi, sans moyen de préchauffage annexe, un moteur fonctionnant au méthanol ne peut pas démarrer à des températures inférieures à 10° C (fig. 1).

Pour permettre le démarrage du moteur, il est nécessaire :

- soit d'apporter de l'énergie à l'air d'admission
- soit d'utiliser un carburant classique pendant la phase de démarrage
- soit d'utiliser un mélange de méthanol et d'additifs volatils (par exemple éthers).
- soit enfin, de transformer par voie catalytique, le méthanol en un mélange combustible et explosif avec l'air. Il y a trois méthodes pour transformer le méthanol : 1) dissociation du méthanol seul
 - 2) dissociation en présence d'eau
 - 3) combustion partielle

En dépit des inconvénients que sont une température de réaction élevée et une possibilité de production de coke, c'est la première méthode que nous avons choisie et qui fait l'objet de l'étude du présent mémoire.

- 3 -

	1973	1978	1979	1980	1981	1982	1983	1984	1985	1990		200	ю
										٨	B	٨	B
Pétrole (Nt)	111	105	105,7	98,5	87,2	81,2	7 9 , 7	76,6	74,7	70,2	68,1	62,8	64,5
Part des transports (%)	21,7	27 ,2	27,8	30	34,6	37,4	38,5	40,8	42,2	42	47,7	46,5	58,3

Tableau 1 : Consommation du marché intériour Prançais et part des Transports dans le bilan pétrolier

Prançais (Source CPDP - UCSIP) (1)

A: Croissance economique lente B: Croissance economique soutenue



II - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



.../...

- 6 -

Trois types de réactions de dissociation du méthanol sont étudiées dans la littérature :

· · · · · · · ·

•

DESHYDROGENATION - DESHYDRATATION et COMBINAISON

DESHYDROGENATION : réactions principales

....

- Dissociation du méthanol :	▲E° = 90.52 kJ.mol -1
$CH_3OH \stackrel{<}{\rightarrow} co + 2H_2$	▲G ⁰ ₂₉₈ = 24.66 kJ.mol -1
	$\Delta S_{298}^{0} = 0.221 \text{ kJ.K}^{-1}$ (1

- Pormation de l'aldéhyde :

...

.

. .

$$CH_3OH \stackrel{<}{\rightarrow} CH_2O + H_2 \tag{2}$$

$$2CH_3OH \leftarrow CH_4 + H_2O + CH_2O \tag{3}$$

DESHYDRATATION : reaction secondaire COMPETITIVE

Pormation de Diméthyléther			
2CH30H = CH3 - 0 - CH3 + H20	ΔE ⁰ ΔC ⁰ 298	-23.53 kJ.mol -1 -16.51 kJ.mol -1	(4)
3CH30H = CH3 - 0 - CH3 + 3H2 + CO2			(5)

REACTIONS DE COMEINAISON (COMPETITIVES OU CONSECUTIVES)

2CH 30H	5	CE2 = CE2 + 2E20	(6)
4 CH 30H	4	$CE_2 = CE_2 + 200_2 + 6E_2$	(7)
3CE 30E	4	2CE4 + 2E20 + CO	(8)
4 CE 30E	4	3CH4 + 2H20 + 002	(9)
2CH 30H	4	CE4 + CO2 + 2E2	(10)
CH 30H	4	C + H20 + H2	(11)
2CE 3OH	4	$C + \infty_2 + 4E_2$	(12)
SCE ² OE	4	C + CH4 + 2H20	(13)

D'autres réactions sont possibles : synthèse d'alcools supérieurs et d'acides

 $CH_{3}OH + nCO + 2nH_{2} \rightleftharpoons C_{n}H_{2n+1}CH_{2}OH + nH_{2}O \qquad (14)$ $CH_{3}OH + nCO + (2n-1)H_{2} \leftrightharpoons CnH_{2}n+1CO_{2}H + nH_{2}O \qquad (15)$

II.1 - Etude thermodynamique

La dissociation du méthanol en CO/H_2 est une réaction endothermique avec augmentation du nombre de moles. Elle est donc favorisée par une température élevée et une basse pression (principe de LE CHATELIER), contrairement à la plupart des autres réactions citées.

Le tableau 2 rassemble les valeurs des constantes d'équilibre des différentes réactions. Ces constantes d'équilibre permettent de définir les lois d'évolution du taux de conversion ($\langle \rangle$) en fonction de la température (f) (fig. 2 et 3).

A la température de 200° C et à pression atmosphérique, le taux de conversion en CO/H_2 peut donc atteindre 100 %, alors que pour la décomposition en diméthyléther le taux peut atteindre 100 % à une température de 25° C.

- 7 -

TABLEAU 2

. .

.



Constantes d'équilibres de quelques réactions envisageables lors de la dissociation du méthanol (4)

D Réactions	298	373	473	573	673	773	873
1	5,210 ⁻⁵	7,710-2	36	2,010 ³	3,210 ⁴	2,610 ⁵	1,310 ⁶
2	8,810 ⁻¹⁰	8,510 ⁻⁷	2,710-4	1,210-2	-1 1,610	1,2	5,3
3	2,810 ¹¹	2,410 ¹⁰	3,1109	8,210 ⁸	3,210	1,610 ⁸	9,4107
4	2,110 ³	2,810 ²	52	18	8,2	4,6	2,9
5	30	2,210 ²	1,210 ³	3,410 ³	7,3103	1,3104	2,0104
6	2,410	10 2,310	3,2109	8 9,010	3,610 ⁸	1,910	
7	5,410	15 1,510	1,710 ¹⁷	18 3,810	19 3,310	1,610 ²⁰	5,610 ²⁰
6	4,510 ³⁶	5,410 ³¹	4,010 ²⁷	8,310 ²⁴	1,110 ²³	4,210 21	20 3,510
9	1,210 ⁶²	4, 610 ⁵¹	8,410 42	1,710 37	1,710 33	1, 910 ³⁰	9,810 ²⁷
10	1,410 ²¹	6,710 ¹⁸	7,610 ¹⁶	4,110 ¹⁵	5,010 ¹⁴	1,210	3,610 ¹³
11	4,210 ¹¹	1,610 ¹⁰	1,010 ⁹	1,710 ⁸	4,7107	1,9107	9,110 ⁶
12	1,910 ¹²	3,910 ¹²	7,110 ¹²	1,110 ¹³	1,410 ¹³	1,710 ¹³	2,010 ¹³
13	1,210 ³²	4,310 ²⁶	1,110 ²²	1,110 ¹⁹	8,610 ¹⁶	2,410 ¹⁵	1,510 ¹⁴

- 8 -









- 9 -

II.2 - Les catalyseurs employés

Dans la littérature, deux grands types de catalyseurs sont cités :

- les catalyseurs du type oxydes métalliques

- les catalyseurs métalliques

Dans l'application au démarrage à froid d'un véhicule les auteurs recherchent des catalyseurs susceptibles :

- d'avoir une activité totale significative à basse température (si possible à 200° C).
- d'avoir une durée de vie la plus longue possible (évolution de l'activité en présence des poisons Pb, P, S).
- de ne pas favoriser les dépôts de coke
- d'avoir une bonne résistance aux chocs thermiques
- d'être sélectifs ∞ / H₂ c'est à dire de privilégier la réaction CH₃OH $\longrightarrow \infty$ + 2H₂.
- d'avoir un coût le plus faible possible.

II.2.1 - Catalyseurs du type oxydes métalliques

Le tableau 3 rassemble les différents catalyseurs de ce type.

Les catalyseurs à base de Cu0/Zn0 avec ou sans Al_2O_3 permettent la dissociation du méthanol avec un bon taux de conversion et une bonne sélectivité en CO/H_2 .

Les oxydes de terres rares sont très sélectifs en CO/H_2 par contre ils n'ont pas d'activité significative à une température inférieure à 250° C. Les autres systèmes présentent un moindre intérêt (production de produits secondaires tels que DME, CH₄, CO₂...).

- 10 -

TABLEAU 3

CATALYSEURS DU TYPE OXYDES METALLIQUES

Réf. Biblio.	Catalysours	Température • C	TTG ≸	Bélectivité CO/H ₂ mur bilan C ≸	Autres produits	vv⊞ h−1
5	2220 - OLO	300	95	93	∞ ₂ + CE ₄ + DMC = 8 \$	
	200-010/A1203	300	86	84	∞ ₂ + DNE ≥16 \$	
	B ec	550	100	93	$GE_4 + GO_2 \simeq 6$ \$	
6 .	Zm0 - Ou0/Al ₂ 03	200	12	98	∞ ₂ 1,5 ≸	1,56
	présence H ₂ 0	300	87	94	$CE_4 + CO_2 + DM2 \simeq 6 $$	
		550	100	64	$CE4 + CO_2 + E_2 O \simeq 18 $	
7	01 0 - Cr ₂ 03 C	516	87	π	$\varpi_2 \simeq 23 $	0,025
8 - 9	2 n0	300 - 400	10 1 45		4•• θ ≃ 200° C	
]			aldahyde formique	1,5 ▲ 9,4
					+ produits axygénés	
10	La ₂ Ti B10 ₆ La ₂ Ti Cu0 ₆ La ₂ Ti Zn0 ₆	250 - 310	m ² + 0	Du ² + Zn ² + (pour 'ISOFROPAFOL)		
11	Pe0 - 2n0 Te0 ₂	420*	16		aldéhyde formique	
12	T1 02	250			CEL	
	-	350 - 400			DNCZ	
13	La ₂ 0 ₃ Bd ₂ 0 ₃ Sa ₂ 0 ₃ Bo ₂ 0 ₃ Br ₂ 0 ₃ Tb ₂ 0 ₃	400 - 450		100		
14	1 10 ₂				$C_4 H_{10} - C_4 H_8$	
	En 0 ₂ /S102 Zr 0	300	100	0 & 8	суд ₈ – с ₂ д ₆ Ф ₂	1,70
15	1,02/A1 203	300	80	0	DME + H ₂ 0 = 80	660 (vapeur)
16	▲1 2 ⁰ 3	250	90	0	DNE ≃ 100 ≸	
	•	400	85	25 1 30	DNE + CE4 ≥ 70 \$	1 1
	Out0	250	60 1 70	40 à 50	Pormiate de méthyl $\simeq 10$	
	•	400	60	95	$CE_4 + CO_2 + DME \simeq 5$	1
	00 0	250	25	24	CH4 + C2H4 + C2H6	
		400	70	70 % A VVH = 10	$CH_4 + CO_2 \simeq 40 \pm 50$]
	010 -000/A1 203	250	40 1 60	40	$CH_4 + DME + CO_2$	
17 - 18	Gr 203	200	20 1 30	o	DHE $\simeq 100$	
	$Cu0 - Cr_2 03$		1	10 🛓 20	acide acétique	1

- 11 -

II.2.2 - Catalyseurs métalliques

Les métaux (Pd, Pt, Qu ou autres éléments de transition et des lanthanides) sont dispersés sur un support du type Al₂O₃, SiO₂, MgO, C et zéolithes (alumino-silicates de métaux alcalins et alcalino-terreux).

L'activité catalytique est liée au choix du support d'où l'importance de celui-ci (19 - 20). Une sélectivité (∞ , H_2) de l'ordre de 100 % peut être atteinte avec un métal dispersé sur MgO, néanmoins l'activité est relativement faible et la tenue aux chocs thermiques limitée (6). De ce fait les supports les plus employés sont l'alumine ou la silice.

Le Palladium

L'activité et la sélectivité fonction de la nature du support et de la teneur en palladium sont rapportées dans le tableau 4.

L'addition des éléments Li_20 et Ma_20 dans les catalyseurs palladium sur alumine augmente la sélectivité OO/H_2 mais diminue l'activité surtout après une élévation de température. L'addition de La_20_3 augmente la sélectivité OO/H_2 , de plus cette formule catalytique présente l'avantage de bien se comporter après une élévation de température.

TABLEAU 4

PERFORMANCES CATALYTIQUES

CATALYSEURS CONTENANT DU PALLADIUM (6)

 $(VVH = 1,56 h^{-1})$

Supports	% Palladium massique	TTG Taux de trans- formation global à 300° C en %	TTG à 300° C après élévation de température à 550° C	Sélectivité CO H2
A1203	0,5 %	79,4	73,4	86,2
A1203	3 %	98 , 7	92,8	88,1
Al ₂ 0 ₃ + Ll ₂ 0 7 %	3 %	6 5	1,7	100
Al ₂ 0 ₃ + Na ₂ 0 9 %	3 %	57,8	7,7	98,9
Al 203 + La 203 5 %	4 %	94,6	92,6	94 , 8
с	0,2 %	1,6	1,2	99,5
MgO	0,3 %	11,7	2,5	100
द्य0 ₂	0,3 4	42,7 16,3	14,5 19,3	98 99

- 13 -

•••/•••

Le Platine

A taux de dissociation de méthanol identique, le platine nécessite une température de travail beaucoup plus élevée que le palladium (5 - 22). Cependant cette différence s'atténue pour les faibles taux de dissociation (tableau 5).

Le Cuivre

Sur support MgO, le cuivre présente une faible activité par contre il est extrêmement sélectif CO/H_2 .

Sur support $Al_{2}O_{3}$, le cuivre présente un peu moins d'activité et une faible sélectivité OO/H_{2} par rapport au palladium (6).

Autres éléments du groupe VIII

Parmi les éléments actifs pour dissocier le méthanol, on cite : Fe, Co, Ni, Rh et Ru.

Le Rhodium lorsqu'il est employé seul est peu actif par contre en association avec le fer, l'activité est plus importante. Le Rhodium présente de plus une excellente sélectivité (23).

Le Cobalt et le Nickel sont plus actifs que le Rhodium mais cependant leur association avec le Rhodium ne favorise pas l'activité qui reste bien inférieure à celle du Rh - Fe (tableau 6).

Le Ruthénium présente moins d'intérêt, il privilègie la formation de méthane (24).

Parmi tous les catalyseurs recensés dans la littérature, le tableau 7 rassemble ceux qui ont la plus grande activité à 200° C pour dissocier le méthanol soient :

- 1) Cu0/ZnO avec ou sans oxydes de terres rares
- 2) Pd/Al₂0₃ avec ou sans oxydes de terres rares
- 3) Rh-Fe/SiO2 ou Al2O3

C'est plus particulièrement la formule n° 2 c'est à dire un catalyseur comportant un métal actif (Palladium) dispersé sur une alumine, avec ou sans présence d'un ou plusieurs oxydes de terres rares que nous nous proposons d'étudier.

PERFORMANCES CATALYTIQUES DES DIFFERENTS SYSTEMES

MENTIONNES DANS LA LITTERATURE

Catalyseurs	Références	TTG				
		200° C	300° C	400° C		
Platine	(5)	10	40	90		
Palladium	(22) (6)	1 ▲ 5 9,2	35 94,6	65		

TABLEAU 5

TABLEAU 6

Eléments actifs	Co	Rh	Ni	Rh-Fe	Rh-Oø	Rh-Cu	Rb-N1
TIG à 300° C 🖇	21	9,5	41	84	26	4.	26
TTG à 260° C 🛠			16,8	30,7			

TABLEAU 7

	TTG à 200° C	Sél	Sélectivité		
Catalyseur		со-н ₂	∞ ₂	DYE	
Cu 0/2n0	11,6	98,5	1,5	0	
Pd/Al ₂ 03 + Le 203	5) 9,2	99,7	0,2	-	
Rh-Fe/S102	5) 12,5 (extrapolé à partir de la courbe d'activité de cett formule catalytique)	99,5 te	0	0	

- 16 -

- 17 -III - SYNTHESE DES CATALYSEURS

Dans la littérature les protocoles de synthèse des catalyseurs Pd/Al₂O₃ sont à notre connaissance peu explicites. Parmi les nombreuses possibilités d'élaboration de catalyseurs la succession d'opérations unitaires choisie est la suivante :

- imprégnation
- séchage
- calcination
- réduction

Chacune des opérations unitaires peut faire l'objet d'une étude spécifique, nous avons limité notre étude à celle de l'imprégnation (influence du support, influence de la phase liquide ...).

Les autres opérations unitaires sont effectuées selon un seul protocole :

- Séchage dans une étuve ventilée sous air à 130° C pendant 12 heures.
- Calcination dans un four à moufle pendant 2 heures à 600° C.
- Réduction sous courant d'hydrogène avec un débit de 50 M1/h à 250° C directement dans le réacteur de catalyse pendant 2 heures.

III.1 - Caractérisation des supports

III.1.1 - Etude structurale

La diffraction X est utilisée pour la détermination des phases cristallines.

Les spectres sont enregistrés par la méthode DEBYE-SCHERRER avec un diffractomètre SIEMENS SES 200 équipé d'une anti-cathode et un filtre nickel. Le spectre de diffraction X donne les valeurs de l'angle (G) pour chaque pic de diffraction. Les distances interreticulaires (d) correspondantes sont déterminées à l'aide des tables de diffraction X. La structure de l'alumine est ensuite confirmée en comparant ces valeurs à celles répertoriées dans le fichier ASTM.

La figure 4 montre le spectre de l'alumine CRISTAL de structure type \ll (origine ALCOA).

La figure 5 donne les spectres des supports F100, F200, EC6014, R821 et CPA137. Ce sont des alumines de structure Y.

(F100, F200, CPA137 : origine ALCOA)

(EC6014 et R821 : origine RHONE POULENC).

- 19 -

- 20 -





FIG. 5 - SPECTRES DE DIFFRACTION I DES 5 ALOMINES X

- 21 -

III.1.2 - Etude texturale

Détermination des surfaces spécifiques

La méthode B.E.T. (BRUNAUER-EMMET-TELLER) (25) est utilisée pour déterminer la surface spécifique des supports d'alumine.

La mesure de la surface spécifique est réalisée de la manière suivante :

L'échantillon adsorbe de l'azote à la température de l'azote liquide. Lorsque la nacelle contenant l'échantillon est retirée de l'azote liquide, l'azote qui a été adsorbé physiquement désorbe.

Cette méthode est utilisée dans un domaine de pression correspondant à une couche monomoléculaire d'azote (pression relative P/Po comprise entre 0,05 et 0,35) ; l'adsorption varie linéairement avec la pression et est proportionnelle à la surface.

Le volume adsorbé est déterminé à partir de la formule BET suivante :

Р	1	C-1	P
Va (Po-P)	Vm.℃	v≖.c	Po

: pression à l'équilibre P

: pression à saturation Po

V_M : volume adsorbé correspondant à une couche monomoléculaire

: constante dépendant de l'énergie d'adsorption С

: volume de gaz adsorbé à la pression P ٧

A partir de cette équation, on trace la droite Y = m X + b

$$\mathbf{m} = \frac{\mathbf{O} - 1}{\mathbf{V} \mathbf{m} \cdot \mathbf{C}} \qquad \text{et} \quad \mathbf{b} = \frac{1}{\mathbf{V} \mathbf{m} \cdot \mathbf{C}}$$

On détermine ainsi : $\nabla m = \frac{1}{m + b}$

- 22 -

Connaissant la section des molécules adsorbées dans les conditions d'expérience, on en déduit la surface.

Les différentes valeurs des surfaces spécifiques sont rapportées dans le tableau 8.

Détermination de la distribution poreuse

L'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption de la technique BET, permet d'obtenir le volume poreux des alumines. Cette méthode (mise au point par BARNETT, JOYNER et HALENDA en 1952, n'est valable que pour les échantillons ayant une porosité comprise entre 5 et 300 Å. (fig. 6).

Cette méthode de calcul (méthode BJH) repose sur l'hypothèse qu'à saturation, le volume poreux des billes d'alumine est totalement rempli par l'azote liquide.

A titre d'exemple la figure 7 présente les isothermes d'adsorption désorption pour les alumines CRISTAL et P100. La figure 8 présente les isothermes d'adsorption-désorption de l'alumine P200 ; les résultats étant exploités pour obtenir sa distribution poreuse.







La porosimétrie à mercure donne la distribution poreuse des billes d'alumine de la même manière que la technique BJH, mais elle couvre une gamme de dimension de pores beaucoup plus étendue d'autre part elle nécessite des hypothèses et des développements de calculs moins complexes que l'adsorption de molécules, mais elle est limitée dans la détermination des petits pores (-30 Å de rayon).

Pour les pores dont le rayon est supérieur à 37 Å et jusqu'à 70 Am. On utilise donc cette technique qui est basée sur la pénétration du mercure dans les pores. Elle consiste à faire pénétrer sous forte pression le mercure (liquide non mouillant) à l'intérieur de la porosité du solide. Le rayon des pores est en relation avec la pression de mercure appliquée sur le solide et cette relation est donnée par la loi de WASHEURN.

 $P = \frac{-25\cos\theta}{2}$

P: Pression du mercure (Pa)
d': Tension superficielle du mercure (N/m)
O: Angle de contact entre la paroi du pore et le mercure (deg)
r: rayon du pore (Â)

Selon le type d'appareil utilisé, la pression maximale est de 2 10⁸ ou 4 10⁸ Pa , ce qui limite la détermination des rayons sux valeurs respectives 37 et 18 Å.

Octte technique est appliquée pour mesurer le volume poreux de mos échantillons macroporeux. Les essais sont effectués à l'aide d'un porosimètre à mercure CARLO ERBA. Les figures 9, 10 et 11 représentent les distributions porcuses des échantillons EC6014, E821 et CPA137. Les supports EC6014 et CPA137 ont une macroporosité dominante ; le support E821 se caractérise par l'absence de pores dont les rayons sont compris entre 4 000 et 20 000 Å.

Le tableau 8 permet de comparer les diamètres des pores des différentes alumines.











Détermination des densités et du volume poreux total

A l'aide de la Pycnométrie, les facteurs liés au volume poreux des billes d'alumine sont déterminés. - 30 -

.../...

La détermination du volume poreux total est liée à la mesure des densités de grains ($\varphi_{\rm g}$) et structurale ($\varphi_{\rm s}$) des billes d'alumine.

Le volume poreux total VPT est ainsi donné par la relation



La densité structurale est déterminée selon le protocole suivant :

- introduction des billes d'alumine dans le pycnomètre
- mise sous vide
- ajout de toluène (densité d)

La densité structurale des billes d'alumine est calculée à partir des différentes pesées (pycnomètre vide (m1), pycnomètre + alumine (m2), pycnomètre + alumine + toluène (m3), pycnomètre + toluène (m4).

qs est ainsi déterminée selon la formule :

$$Qs = \frac{m^2 - m^1}{(m^4 - m^1) - (m^3 - m^2)} \times d$$

La densité de grains peut être soit déterminée en plongeant les billes dans un liquide non mouillant comme le mercure, soit estimée en déterminant la densité de lit tassé (4t) et en appliquant la relation pratique suivante :



Les différentes grandeurs sont rapportées dans le tableau 8.
TABLEAU 8

PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DES BILLES D'ALUMINE UTILISEES

COMME SUPPORT DE CATALYSEUR POUR DISSOCIER LE METHANOL

Les caractéristiques obtenues avec les techniques précitées, pour chacune des références d'alumine sont regroupées dans le tableau suivant :

Al ₂ 03 Caractéristiques		F 100	F 200	CRISTAL	EC6014	R821	CPA137
Surface spécifique (m ² /g)		359	280	3,8	124	325	250
Volume	mesuré	0,38	0,34	0,01	0,98		
(cm ³ /g) calculé		0,39	0,34	0,078	0,92	0,91	0,57
Al ₂ 03 ty	Al ₂ 03 type		8	۵	لا	४	8
Ø billes (mm)	Ø billes (mm)		2 - 3	1 - 4	2,8 - 3,1	2 - 3	2 - 4
Densité	Structurale	3,09	2,94	3,95	3,29	3,18	3,95
	lit tassé	0,836	0,881	1,809	0,492	0,586	0,73
Porosité (Øpores) (Å)		0 - 40	0 - 40	-	> 100	40 - 80	> 100

- 31 -

Détermination de la morphologie des billes d'alumine

Les échantillons sont observés en microscopie électronique à balayage à l'aide d'un microscope JEOL JSM 35 d'une résolution de 50 Å. Les observations sont effectuées à l'aide des électrons secondaires (faible énergie) ayant une énergie comprise entre 0 à 50 eV, sur les échantillons massifs (billes d'alumine après métallisation à l'or).

Les supports sont observés et comparés entre eux avec des grossissements de 4 800 et 10 000 pour observer leur morphologie respective.

Les figures 12 et 13 montrent que les supports F100 et R821 présentent une granulométrie assez grossière (malgré une microporosité dominante) contrairement aux supports EC6014 et CPA137 qui présentent une granulométrie fine et homogène.

.../...



ALCOA

CPA





x 10 000









R821

X 10 0CO

x 110 000





÷,

III.2 - Imprégnation des supports

III.2.1 - Imprégnation préalable des supports

Pour réaliser une imprégnation diffusionnelle, la porosité du départ doit être préalablement remplie du solvant d'imprégnation.

Une imprégnation préalable des billes d'alumine avec de l'eau distillée, de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique est donc effectuée.

III.2.1.1 - Imprégnation préalable avec le solvant

D'après la loi de YOUNG-LAPIACE (1) qui exprime la différence de pression Δ P entre 2 phases séparées par une interface courbe (bulle d'air emprisonnée à l'intérieur d'un pore) et la loi de POISEUILLE (2) qui exprime le débit Q dans un tube capillaire, on peut en déduire (3) le temps t que met la solution (H₂O) pour parcourir la distance L dans un capillaire (porosité des billes d'alumine).

- (1) $\triangle P = P P' = \frac{2\chi}{r}$
- (2) $\frac{\nabla}{t} = Q = \frac{\pi r^4}{8\eta} \frac{\Delta P}{L}$
- (3) $t = \frac{4\eta L^2}{\gamma r}$

avec P : pression à l'intérieur de la bulle d'air (Pa)
P' : pression à l'extérieur de la bulle d'air (Pa)
N : viscosité dynamique (Pa. A)
V : tension superficielle (N/m)
L : longueur du capillaire (m)
T : rayon des pores (m)

.../...

Plus le rayon des pores est petit et plus le temps d'imprégnation est long. Ainsi pour imprégner complètement avec de l'eau les alumines F100 et BC6014 dont les rayons des pores les plus petits sont respectivement 10 et 40 Å, le temps minimum nécessaire selon la formule (3) serait de 221 secondes pour l'alumine F100 et 55 secondes pour l'alumine BC6014 (calcul sur la base de billes de 2 mm de diamètre avec) et j selon le tableau 9).

Tableau 9 : GRANDEURS PHYSIQUES RELATIVES AU SOLVANT D'IMPREGNATION (H20) (31)

Température •C	Viscosité dynamique N en Pa.s	Tension superficielle X en N/m
18	1,05 10 ⁻³	73,05 10 ³
20	1,005 10 ⁻³	72,75 10 ⁻³
25	0,893 10 ⁻³	71,95 10 ⁻³

Dans le cas le plus défavorable, l'imprégnation préalable des billes d'alumine devrait être terminée après quelques minutes. En réalité ce temps est beaucoup plus long et demande plusieurs heures.

En effet si l'on considère le degré d'imprégnation λ comme étant le rapport m/mf des masses d'eau adsorbées par la porosité respectivement à l'instant t et tf, la relation (3) montre que :

$$comme = \frac{m}{mf} = \frac{L}{Lf} \quad avec \ L \ et \ Lf \ l$$

$$de \ H_2 0 \ a \ l'int$$

avec L et Lf longueur de pénétration de H_20 à l'intérieur de la porosité respectivement aux instants t et tf.

on a
$$\beta^2$$
 = kt avec k = $\frac{4n}{\gamma^r}$ Lr²

La figure 14 montre que la pente de cette droite dépend du type de porosité de l'alumine (microporeuse ou macroporeuse) et qu'il existe un changement de pente attribué à la cinétique de dissolution de l'air occlus et à la diffusion vers l'extérieur de l'air dissous (26). - 36 -

De ce fait, toutes les imprégnations préalables sont effectuées sous vide. Cette technique permet d'imprégner les billes d'alumine en quelques minutes en éliminant l'air contemu dans les pores.

D'autre part pendant l'imprégnation préalable. avec H_20 , le pH de la solution augmente (fig. 15). Cette sugmentation de pH est due à l'oxyde de sodium présent dans les billes d'alumine (tableau 10).

Référence Al 203	% M a ₂ 0 massique
y 100	0,31
7 200	0,29
BC6014	0, 056
CPA137	0,34
CRISTAL	0,22
B 821	0,25

Tableau 10 : % massique d'oxyde de sodium dans les billes d'alumine. Desage effectué par spectroscopie d'absorption atomique (32)

Lors de l'imprégnation avec le chlorure de palladium et en présence d'oxyde de sodium, il peut se former l'hydrate de palladium qui se transforme en oxyde lors du séchage puis de la calcination. Oct oxyde se combine à l'alumine pour former des aluminates de palladium, cause de désactivation des catalyseurs en favorisant le frittage (27 - 28 - 29).

Par contre, l'oxyde de sodium peut contribuer à augmenter la sélectivité 00/H₂ en modifiant les propriétés acido-basiques du support (30) mais il y a une baisse de l'activité globale (6).

Pour limiter ces inconvénients, nous avons donc chercher à éliminer l'oxyde de sodium dans les billes d'alumine.

•••/•••



TIL 15 EVOLUTION DU PH LORS DE L'IMPREGNATION DE ALPOS AVEC HED



- 38 -

III.2.1.2 - Imprégnation préalable avec une solution acide nitrique

L'imprégnation préalable avec de l'acide nitrique vise à éliminer l'oxyde de sodium sans attaque du support. La figure 16 montre qu'une partie non négligeable du support est solubilisée pour des pH très acides lorsque la molarité de l'acide nitrique est de 1 mole/litre.

Pour limiter cette attaque du support par l'acide tout en éliminant l'oxyde de sodium, le prétraitement acide est donc effectué avec de l'acide nitrique \underline{N} suivant le mode opératoire suivant :

- mise sous vide de l'échantillon de billes d'alumine
- imprégnation avec de l'acide nitrique <u>N</u> et mise en contact pendant 3 heures
- filtration sur verre fritté
- rinçage avec de l'eau distillée

Dans ces conditions moins de 2 % du support est solubilisé. La figure 17 permet de comparer les deux modalités d'imprégnation celle avec l'eau distillée élimine une partie seulement de l'oxyde de sodium et c'est seulement après l'imprégnation acide nitrique qu'il ne reste pratiquement plus d'oxyde de sodium dans les supports.

.../...



- 40 -



III.2.1.3 - Imprégnation préalable avec une solution d'acide chlorhydrique

L'action d'une solution d'acide chlorhydrique est décrite dans la littérature (33).

(+) (-) (+) (-) (+) (-)- Al - O - Al - + H - Cl \longrightarrow Al - Cl + Al - OH

Cette étude est faite afin de comprendre et de maîtriser l'interaction des ions chlorures avec l'alumine, car ce phénomène intervient par la suite, lors de l'imprégnation des billes d'alumine avec la solution acide de chlorure de palladium.

L'imprégnation par l'acide chlorhydrique à différentes normalités (0,1 à 1N) est effectuée de la manière suivante :

- mise sous vide des échantillons
- imprégnation avec l'acide chlorhydrique
- temps de contact 3 heures
- filtration sur verre fritté

Les ions chlorures sont dosés avant et après immersion des billes d'alumine par chromatographie d'échange d'ions à l'aide d'un appareil DIONEX 2000i sur une colonne HPIC. La détection s'effectue par conductimétrie.

Le tableau 11 montre que les quantités d'ions chlorures retenus sur l'alumine dépendent du type d'alumine ; il semble que l'adsorption des ions chlorures soit fonction de la surface spécifique du support (fig. 18). La littérature donne un résultat analogue pour des argiles (34).

D'autre part, en milieu acide fort, le support d'alumine est attaqué. L'aluminium présent dans les solutions d'acide chlorhydrique est dosé après 3 heures d'immersion des billes dans celles-ci. Pour limiter le plus cette attaque, il est nécessaire d'avoir un pH > 1. Dans ces conditions seulement 0,09 % du support est attaqué après l'imprégnation (fig. 19). TABLEAU 11

INTERACTION ALUMINE-ACIDE CHLORHYDRIQUE

	Мавве	Cl ⁻ 1n1+1al	Cl ⁻ anrès contact				., 3+
TA C	g)3	x 10 +3 mol dans 20 cm3	x 10 + 5 mol dans 20 cm3	Cl adsorbé/g Al ₂ 0 ₃ × 10 ⁺⁵ mol	PH1	pHf	AL 10+3 mol dens 20 cm3
्	082	. 2	1,24	0,15	6,0	3,60	6040
	016	5	4,19	0,16	0,6	3,35	0,22
	9983	10	8 , 95	0,21	0,3	3,44	0,944
	0258	20	19,09	0,18	0,0	0,87	1,16
	0028	10	3,81	1,24	6,0	3,90	-
	0101	10	4,51	1,10	6,0	2,2	1,07
	0082	10	604 5	0,98	0,3	2,10	1,13
-	9871	10	2,18	1,45	0,3	3,67	0,583
	1631	10	10	ра	0,3	0,66	0,04

- 43 -

fig. 18 CORRELATION CL/SURFACE SPECIFIQUE

CL ABS= 0.004229 SURFACE _ 0.116

ir

COEFFICIENT DE REGRESSION:0.966 FOUR 6COUFLES



- 44 -



- 45 -

III.2.2 - Imprégnation avec une solution chlorhydrique de palladium

Les paramètres pouvant influencer l'imprégnation des billes avec le palladium peuvent être des paramètres liés au support proprement dit c'est à dire la structure, le volume poreux, la surface spécifique, la taille des grains ... ou bien des paramètres concernant la solution d'imprégnation tels que le volume de solution, la concentration en palladium, le pH ou encore d'autres paramètres comme par exemple le temps d'imprégnation.

Une étude des paramètres susceptibles de modifier le transfert du palladium vers l'alumine est réalisée sur le support EC6014 : concentration du palladium, influence des ions chlorures et pH de la solution.

L'influence du rapport (R) masse de palladium en solution sur la masse d'alumine est étudiée sur les 2 supports EC6014 et F100.

III.2.2.1 - Influence de la concentration en palladium

Le protocole est le suivant :

- mise sous vide des échantillons
- imprégnation avec l'acide nitrique N/10 pendant 3 heures
- filtration et rinçage avec de l'eau distillée
- imprégnation avec une solution de chlorure de palladium pendant 72 heures.
- filtration et rinçage avec H₂O distillée
- séchage, calcination puis réduction selon le protocole défini.

Le tableau 12 montre que pratiquement tout le palladium est adsorbé par l'alumine par contre la cinétique est différente selon la concentration en palladium (fig. 20).

.../...

TABLEAU 12

-

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PALLADIUM DES SOLUTIONS D'IMPREGNATION

SUR LE TAUX D'IMPREGNATION DE L'ALUMINE ECSO14

PHf	4,3	4,1	4,0	4,0	4,2	4,3
pH1		1,1	1,3	1,7	5	2,3
Rendt K massique	£ 2 ⁶ 66	66 , 75	66 °6 7	99 , 04	98 , 26	97,37
Ра * Al ₂ 03 massique	0 , 379	0,38	0 , 379	0,377	0,374	0,371
[Rd] f solution (ppm)	3,8	2,7	2,6	3,5	3,0	2,5
<pre>[Fd] 1 solution (ppm)</pre>	1904	1269	952	380 , 8	190,4	95 , 2
<pre>(c1-) x 10^{5mol/cm3}</pre>	11	7,33	5,5	2,2	1,1	0,55
Volume Bolution (cm ³)	10	15	20	50	100	200
Masse A1203 Ecc014 (g)	5,0064	4 ,9982	5,0086	5,0021	5 , 0024	4 ,9976

*Dosage Pd/Al_2O_3 effectué par spectrophotometriede fluorescence X.

- 47 -



- 48

La solution de concentration 1904 ppm de palladium (pH = 1) est donc choisie pour fabriquer les catalyseurs.

III.2.2.2 - Influence de la teneur en ions chlorures

L'acide chlorhydrique réagit avec l'alumine (voir III.2.1.2). Dans la littérature (35 - 36 - 37) l'adsorption du palladium sur l'alumine est schématisée par les équilibres suivants :

$$2 \text{ Al}^{+} - \text{Cl}^{-} + \text{Pd}\text{Cl}_{4}^{2} \stackrel{=}{=} (- \text{ Al}^{+})^{2} \text{ Pd}\text{Cl}_{4}^{2} \stackrel{=}{=} + 2 \text{ Cl}^{+}$$

$$+ \frac{1}{2} \text{ Pd}\text{Cl}_{4}^{2} \stackrel{=}{=} (\text{Al}^{-} 0 \dots \text{Pd}\text{Cl}_{3})^{2} + \text{H}^{+} \text{Cl}^{-}$$

L'adsorption du palladium s'accompagne donc d'une libération d'ions chlorures. Comme pour tout équilibre la modification de la concentration d'un des constituants déplace l'équilibre, nous avons cherché à vérifier l'influence des ions chlorures sur le rendement d'imprégnation en ajoutant des quantités croissantes de chlorure de sodium dans la solution d'imprégnation.

Le tableau 13 montre qu'effectivement le rendement d'imprégnation diminue lorsque la concentration d'ions chlorures augmente. Lors de la fabrication des catalyseurs, la solution d'imprégnation ne doit donc pas contenir d'ions chlorures en excès.

III.2.2.3 - Influence du pH

Le protocole utilisé est le suivant :

- prétraitement acide nitrique de 2 séries d'échantillons d'alumine (III.2.1.2).
- imprégnation avec la solution de chlorure de palladium (1904 ppm).
- variation du pH initial par addition soit d'acide nitrique pour la lère série, soit d'acide chlorhydrique pour la 2ème série.
- temps de contact 72 heures
- filtration, séchage, calcination et réduction selon le protocole déjà défini.

TABLEAU 13

INFLUENCE DES IONS CI- SUR LE RENDEMENT D'IMPREGNATION

$ \left(\begin{array}{c} \mathbf{M}\mathbf{a}^{+} \\ \mathbf{X} \\ \mathbf{X} \\ \mathbf{X} \\ \mathbf{10^{5} mol/cm} \end{array} \right) $	18,88	37,90	82,00	173,90
<pre>[Na+) 1 (x 10⁵mol/cm3)</pre>	19,43	37,49	83,26	174,66
2	93,9	89,2	75,0	49,4
Pd/A1203 (%)	0,357	0,339	0,285	0,188
[Pd] r (ppm)	38	02	160	320
pHf	4,6	4,7	4,9	4,6
pH1	1,58	1,58	1,49	1,32
<pre>[c1-] (x 10⁵mol/cm³)</pre>	23,16	41,09	86,86	178,31
$\left(\begin{array}{c} \mathrm{Pd} \\ \mathrm{ppm} \end{array} \right) 1$	635	635	635	635
Volume solution (cm3)	30	30	30	30
Masse Al203 EC6014 (g)	5,0086	4,9990	5,0018	5,0138



- 50 -

Les tableaux 14 et 15 montrent l'influence des paramètres pH et concentration en chlorure sur le taux d'imprégnation.

Les catalyseurs seront donc fabriqués en imprégnant avec des solutions pas trop acides (PH > 1) avec de faibles concentrations d'ions chlorures ($(5 \ 10^{-2} \text{mol}/1)$.

III.2.2.4 - Influence du rapport R = masse Pd en solution/masse Al₂03

Protocole expérimental :

- mise sous vide des échantillons EC6014 et F100
- prétraitement à l'acide nitrique selon le protocole défini en III.2.1.2.
- filtration et rinçage avec de l'eau distillée
- imprégnation avec des volumes croissants contenant 1904 ppm de Pd à $pH_i = 1$ ou 1,5 pendant 72 heures.
- filtration et rinçage avec H₂O distillée
- séchage calcination et réduction suivant protocole défini.

Il faut remarquer que pendant l'imprégnation, le pH des solutions d'imprégnation évolue de la valeur initiale vers une asymptote (fig. 21 et 22).

Le tableau 16 montre que la presque totalité du palladium en solution est adsorbé par l'alumine pour les faibles valeurs de R (γ ~100 %).

Le type d'alumine et le pH de la solution influent également sur γ (fig. 23, 24).

Les précurseurs 0,5 et 1,5 % de palladium sur les supports EC6014 et F100 sont fabriqués selon ce protocole.

.../...

Pour déposer 3 % de palladium, l'imprégnation sous vide à l'aide du rotavapeur est effectuée selon le mode opératoire suivant :

- protocole ci-dessus pour fabriquer les précurseurs jusqu'à la saturation de l'échange.
- filtration sur verre fritté
- traitement du précurseur dans un rotovapeur en présence d'une solution de chlorure de palladium à 1904 ppm. Les conditions opératoires sont les suivantes : 70° C, vide, évaporation à sec.
- séchage, calcination et réduction selon le protocole défini.

TABLEAU 14

Masse Al ₂ 03 EC6014 (g)	pHi	pHf	Pd/Al ₂ 03 (%)	ト (お)
5,0 055	1,8	4,2	0,38	100
5,0046	1,5	4,1	0,379	9 9,6
4,9980	0,6	3	0,23	60,5
4,9 930	0,35	0,8	0,065	17,1
4,9978	0	0,4	0,060	15,7

INPLUENCE DU PH DES SOLUTIONS D'IMPREGNATION

SUR LE TAUX D'IMPREGNATION (AJOUT HNO3)

TABLEAU 15

INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DES IONS CI-

ET DU PH SUR LE RENDEMENT D'IMPREGNATION (AJOUT HC1)

Masse Al ₂ 03 EC6014 (g)	Volume solution (cm ³)	(Pd) 1 (ppm)	(m ⁻) (x 10 ⁵ mol/cm ³	pHi	(ppm)	Pi/Al203 (%)	7 (%)
5,0046	30	6 35	3,6	1,5	1,8	0,379	99,6
4,9970	30	604	8,7	1,1	56,6	0,347	91,3
5,00 68	30	567	15,7	0,8	144	0,293	77,1
5 , 0038	30	570	49,0	0,3	488	0,087	22,9
5,0016	30	54 9	82,3	0,08	590	0,026	6, 8

- 53 -

.....





TABLEAU 16

INFLUENCE DU RAPPORT (R = MASSE DE PALLADIUM DANS LA SOLUTION D'IMPREGNATION/MASSE AL_2O_3) SUR LE

TAUX D'IMPREGNATION (b) des alumines

pH initial	Rapport R %	Alumine EC6014		Alumin F100	ne
		Pd/A1203	り	Pd/A12 ⁰ 3	り
	0,38	0,379 99,7		0,379	99,7
	0,51	0,50	98,0	0,498	97,6
_	0,76	0,707	93,0	0,730	96,1
1	1,14	0,85	74,56	1,10	96,5
	1,52	0,946	62,23	1,34	88,6
	1,80	0,97	53,9	1,60	* 88,8
	0,5	0,5	100	0,5	100
1,5	0,9	0,87	96,7	0,88	97,8
	1,3	1,20	92,3	1,25	96,2
	1,5	1,30	86,7	1,45	96,7
	1,75	1,50	85,7	1,55	88,6

- 55 -



.



fig. 24 TAUX D'IMPREGNATION EN FONCTION DU RAPPORT R
pE = 1,5



- 56 -

III.2.3 - Imprégnation avec une solution nitrique de palladium

Les billes d'alumine sont prétraitées avec l'acide nitrique puis rincées avec l'eau distillée selon le protocole défini en III.2.1. Elles sont ensuite mises en contact avec une solution nitrique (N/10)de nitrate de palladium.

La concentration en sel de palladium de la solution d'imprégnation reste constante.

Le pH de la solution augmentant progressivement, il y a apparition brusque d'un précipité brun rouge ($pH \approx 3$) avec disparition complète du palladium en solution.

En effet le nitrate de palladium n'est stable qu'en solution acide, il précipite sous forme d'hydroxyde de palladium pour des pH supérieurs à 3. Il n'est donc pas possible de maîtriser l'imprégnation des billes d'alumine (annexe 5).

Pour cette raison, les billes d'alumine sont imprégnées à sec selon le protocole suivant :

- prétraitement acide nitrique
- filtration sur verre fritté puis rinçage à l'eau distillée
- séchage dans une étuve pendant 12 heures
- mise sous vide des billes d'alumine
- imprégnation à l'aide de la solution N/10 de nitrate de palladium à différentes concentrations. Le volume d'imprégnation correspondant au volume de rétention des billes d'alumine.
- séchage dans une étuve sous air pendant 12 heures
- calcination puis réduction selon protocole défini.

Dans ces conditions 3 catalyseurs sont fabriqués contenant 0,5, 1,5 et 3 % de palladium/Al₂O₃.

- 57 -

•••/•••

III.2.4 - Imprégnation d'un support Al₂03/CeO2

CeO₂ est une réserve d'oxygène (38). Il empêche celui-ci de se fixer sur le palladium. Il peut donc exercer un effet promoteur sur la réduction du palladium métallique et de ce fait favoriser la dissociation sélective du méthanol en hydrogène.

Le nitrate de cérium en solution dans l'eau désionisée est utilisé de manière à obtenir un catalyseur contenant 1,65 % en masse de cérium sur l'alumine F100 microporeuse.

Le cérium est déposé sur l'alumine par évaporation sous vide dans le rotavapeur à 70° C.

Le précurseur obtenu est ensuite séché à 130° C pendant 12 heures puis calciné à 600° C pendant 2 heures.

L'imprégnation des billes Al₂O₃/CeO₂ est faite soit avec les solutions de chlorure de palladium en solution chlorhydrique (le pH évoluant des valeurs 1,7 à 4,8 en 72 h), soit avec les solutions nitrique de nitrate de palladium selon les mêmes protocoles définis lors de l'imprégnation des billes d'alumines seules.

.../...

III.3 - Localisation du palladium

Suite à la réduction, quelques billes de catalyseur sont observées selon le protocole suivant :

- prélèvement de quelques billes de catalyseur
- imprégnation à l'aide d'une résine et attente de polymérisation de celle-ci.
- polissage de l'ensemble de manière à obtenir une coupe régulière des billes de catalyseur.
- observation à l'aide d'un macroscope WILD M400 à des grossissements de l'ordre de 25.

Les figures 25 et 26 représentent les photographies de principales formules catalytiques testées dans la suite de notre étude et montrent que quelque soit l'alumine, la concentration de palladium, la présence ou non de cérium, le palladium déposé à partir de nitrate de palladium se localise en couronne alors qu'il semble réparti d'une manière homogène lorsqu'il est déposé à partir de chlorure de palladium.

III.4 - Conclusion

L'étude de l'imprégnation des supports d'alumine à l'aide de différents sels de palladium a mis en évidence deux catégories de phénomènes qui utilisent les propriétés chimiques du support.

La première est l'utilisation des propriétés acides de l'alumine qui donne lieu à des échanges ioniques. Le dépôt de palladium paraît homogène dans les billes d'alumine.

La seconde est l'utilisation des propriétés basiques de l'alumine qui donne lieu à des précipitations. Le dépôt de palladium s'effectue en couronne.

Ces résultats confirment ceux obtenus dans la littérature (39). En effet, en ce qui concerne l'échange cationique, SAMANOS proclame ce type d'interaction. Quant à l'imprégnation à l'aide d'une solution de nitrate de palladium, cet auteur observe un dépôt en couronne et montre que ce dépôt dépend essentiellement de l'acidité initiale de la solution d'imprégnation.

•••/•••



0,5 % Pd (A PARTIR DE CHLORURE)



0,5 % Pd (A PARTIR DE NITRATE)



3 % Pd (A PARTIR DE CHLORURE)



3 % Pd (A PARTIR DE CHLORURE)



1,5 % Pd/Al₂0₃ F 100 + Cerium 1,65 % (A PARTIR DE CHLORURE)



1,5 % Pd/A1₂O₃ F 100 + Cerium 1,65 % (A PARTIR DE NITRATE)

- 6ó-



F 100 (CHLORURE DE Pd)



CATALYSEURS 1,5 % Pd/A1₂0₃ MACROPOREUSE (EC 6014) ET MICROPOREUSE (F 100)

F 100 (NITRATE DE Pd)



EC 6014 (CHLORURE DE Pd)



EC 6014 (NITRATE DE Pd)

IV - DISSOCIATION CATALYTIQUE DU METHANOL

IV.1 - Dispositif expérimental de dissociation du méthanol

IV.1.1 - Le réacteur et son environnement (fig. 27)

La figure 28 décrit les éléments constitutifs du réacteur de catalyse. Ce réacteur est principalement constitué d'un tube de quartz dont la mise en température est assurée par un collier chauffant.

La régulation de température est effectuée à l'aide d'un régulateur Honeywell type TA/C et d'un thermocouple chemisé type K (chromel/Alumel soit Ni - Cr/Ni), situé dans le milieu de la paroi extérieure du réacteur. Trois autres thermocouples de même nature indiquent la température à l'entrée, à la sortie et au milieu du catalyseur.

Deux réacteurs de même longueur mais de diamètres différents sont utilisés (tableau 19).

L'injection du méthanol est effectuée à l'aide d'un injecteur BODCH piloté par un calculateur et un générateur de fréquences. Le circuit d'alimentation de l'injecteur est constitué d'une pompe à palettes (débit maximum 130 l/h) fonctionnant sous 12 volts et dont la fonction est de maintenir une pression suffisante dans le circuit d'alimentation. La régulation de pression est faite à l'aide d'un régulateur de pression à membrane (2 bars). A la sortie de la pompe le méthanol traverse un filtre qui arrête les éventuelles particules en suspension susceptibles de gêner le fonctionnement de l'injecteur. Le volume du méthanol injecté dans le réacteur est compté et enregistré à l'aide d'un compteur et d'un totalisateur BROOKS micro oval II dont les débits minimum et maximum de mesure sont 25 ml/h et 40 l/h. Le tableau 20 donne pour chaque débit de méthanol, les vitesses spatiales correspondantes.

Le méthanol est pompé dans un réservoir isolé de l'atmosphère à l'aide d'une cartouche desséchante contenant du silicagel.

.../...



Fig. 27







1: Injecteur 2: Bague porte injecteur 3: Bague de aortie 4: Bloc teflon d'entrée 5: Bloc teflon de sortie 6: Joint amiante 7: Joint amiante 6: Raccord pour reacteur de petitø 9: Tube de quartz 10: Collier chauffant 11: Support du reacteur

-65-

Réacteurs	Longueur (cm)	Diamètre intérieur (cm)	Diamètre extérieur (cm)	Volume intérieur (cm ²)
R1	15	1,98	2,45	46,19
R2	15	1,12	1,80	14,78

DIMENSIONS DES REACTEURS DE QUARTZ UTILISES

TABLEAU 20

VVH CALCULEES POUR 5 & DE CATALYSEUR ET POUR DIFFERENTS

REGLAGES D'INJECTION DE CH3OH DANS LE REACTEUR

Réglage	Q СН30Н		VVH h ⁻¹					
d'injection (ua)	ml/h	EC6014	CFA137	F100	R821	F200	Cristal	
1	34,6	3,4	5,1	5,8	4,1	6,1	12,5	
2	63,0	6,2	9,3	10,5	7,4	11,1	22,8	
3	105	10,3	15,5	17,6	12,3	18,5	38,0	
4	141	13,9	20,8	23,6	16,5	24,8	51,1	
5	172	16,9	25,3	28,8	20,2	30,3	62,3	
6	210	20,7	30,9	35,1	24,6	37,0	76,1	
7	246	24,2	36,3	41,1	28,8	43,3	89,1	

BU
Le méthanol utilisé est du méthanol RP Prolabo contenant 0,1 % d'eau.

A la sortie du réacteur, le mélange gazeux constitué des produits de la réaction de dissociation et du méthanol n'ayant pas réagi est refroidi de manière à obtenir d'une part une fraction liquide et d'autre part une fraction gazeuse.

Le volume de la fraction gazeuse est mesuré à l'aide d'un compteur à gaz Flonic Schlumberger (type compteur hydraulique de haute précision).

IV.1.2 - Analyses

La majeure partie des analyses est effectuée par chromatographie en phase gazeuse. La spectrographie IR (IRPE 1750 PERKIN ELMER) permet de compléter et de vérifier les analyses CPG.

IR :

Le gaz de dissociation circule à travers une cellule à gaz. Ce système permet très rapidement d'analyser qualitativement le gaz de dissociation. La figure 29 montre un exemple de spectre contenant du diméthyléther, du méthanol, des hydrocarbures, du ∞ à 6,8 % ainsi que du ∞_2 à 0,5 %. Il est possible d'obtenir un dosage quantitatif pour le ∞ et ∞_2 mais cette méthode ne permet pas d'effectuer un dosage quantitatif pour le diméthyléther ou le méthanol (fig. 30).

CPG :

La colonne, le gaz vecteur ainsi que le détecteur sont adaptés à la nature des espèces chimiques formées lors de la réaction de dissociation.

Dans le tableau 21 figurent les choix de colonne, de gaz vecteur et de détecteur trouvés dans la bibliographie en fonction des gaz de dissociation.

Pour notre étude, nous adoptons la détection avec un catharomètre et l'utilisation de 2 gaz vecteurs : hélium ou argon (fig. 31). En effet avec l'emploi d'un catharomètre, l'utilisation de plusieurs gaz vecteurs est possible (N_2 , He, Ar) mais la sensibilité d'un catharomètre est d'autant meilleure que le gaz à analyser à une conductibilité thermique différente de celle du gaz vecteur (40).

		5 + +		5 · · · · · · · · · · ·		t j	· ···· · · · · · · · · ·	<u>-68-</u>
2		P			• • • • • • • • • • • • • • • • • • •	<u> </u>		Ē.
				1 1 1			1 1	j -
	and the second s			<u> </u>				1
	- +							
								-0
								<u>– 8</u>
							<u> </u>	
		┫┙┯┵╍┙┯╍╶┥╼┨ ┥──╸┯╸┥┙╺╼╸┙					~ ~	
			4			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	8-	1-
							• • -	
	• • • • • • • • • • • • • •			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·				
								<u> </u>
								Ξŏ
			TT THE ANALY					<u>−</u> ₽
					Ph ,			13
								E
								E
	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·		·			and the second second	£	<u> </u>
							· • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	12
								=
								1-
								F
								=
								_
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
		· • • • • • • • • • • • •						<u>-</u> 8
								<u> </u>
	7	 						2
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					-
	5							
	and a second contract of the second							
				*****				L IT
))
на н								00
								2000
								2000
								2000
		0 0 0 0						2000
								2000
								2000 2000
		0						2000 2000
								2000 2000
								2000
								2000 2000
								00 2000 2000
								3000 2000 2000 2000
								3000 2000 2000 2000
								3000 2000 2000 2000
								3000 2000 2000 2000 2000
								3000 2000 2000 2000 2000
								3000 2000 2000 2000 2000 2000
								81111111111111111111111111111111111111
								3000 2000 2000 2000 2000 2000
								3000 2000 2000 2000 2000 2000
								- - - - - - - - - - - - - - - - - - -
								3000 2000 2000 2000
								M⁻¹ 2000 2000 2000 2000
								CM ⁻¹ 2000 2000 2000 2000
								CM ⁻¹ 2000 2000 2000 2000
								ct2014.1.1010.0010.000 3000 2000 2000 2000
								ULTULATION AND AND AND AND AND AND AND AND AND AN

SPECTROSCOPIE IR fig. 30 ۵ co2 DME /сн₄

1

DENSITE OPTIQUE

ļ

COURBES D'ETALONNAGE



Tableau 21 : REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ET CONDITIONS

DES ANALYSES RESPECTIVES

Réf.	Colonne	Gaz vecteur	Détection catharemètre	Détection ionisation	0° C four
16	CARBOWAX 20M + PORAPAE Q	Яе	00 - 00 ₂ recette liquide		126
				CH ₄ - C ₂ H ₄ - C ₂ H ₆ C ₃ +, C ₄ +, DME CH ₃ OH - CH ₃ OCOH	80
	TAMIS 5 Å	År	H2		20
30	CARBOWAX 20M + PORAPAK Q	He	$00 - CH_4 - C_2H_6$ $H_20 - CO_2 - DME$ CH 30H		130
	PORAPAK 🔉	He		CE4 -C2E6 - C2E4	80
				С ₃ н ₈ - С3н ₆ - С4н ₁₀ С4н ₈ - Сн ₃ он - Іме	
	PORAPAK Q	N 2	Praction liquide		180
	VIDE + POBAPAK G	He	$B_2 - \infty - CB_4 - \infty_2$ $B_2 \circ$		
	TANIS 5 1	He	σο - ο ₂		
4	VIDE + CARBOWAX	He		$C_1 \ge C_5$, DMB $C_2 = CH=0H$	I
	FORAPAK T	He		$CH_4 - C_2H_2 - C_2H_4$ $C_3H_6 - C_3H_6 - DME$ $C_4 - CH_3OH - CH_4O$ $C_5 - C_6$	

- 70 -



fig. 31 Chromatographe à détection catharomètre

- 71 -

L'hélium permet d'obtenir la plus grande sensibilité pour doser les gaz tels que CO, CO₂, O₂, N₂ mais ne convient pas pour l'hydrogène. L'argon, par contre, convient parfaitement pour le dosage de celui-ci.

Détection par catharomètre sous courant vecteur He :

Nous utilisons une colonne de 5 m de longueur constituée de Porapak 90 % et de 10 % Carbowax 20M • Cette colonne permet la séparation suivante :

Produits	Temps de rétention mn
* AIR	0 , 8
Monoxyde de carbone	1,02
Méthane	1,12
Dioxyde de carbone	1,23
Ethylène	1 , 45
Ethane	2,0
Propylène	3,5
Propane	4,3
H ₂ 0	5,17
Diméthyléther	6,5
Méthanol	8,25
Formaldéhyde	10,5

* Le pic de l'air correspond à une fuite ou bien à une mauvaise purge du circuit réactionnel. D'autre part, ce pic étant proche de celui du CO, il suffit que le débit du gaz vecteur soit légèrement différent de celui fixé dans les conditions opératoires initiales pour qu'il y ait addition avec le pic du CO.

- 72 -

Détection par catharomètre sous courant vecteur Argon

La colonne utilisée est une colonne de tamis moléculaire. Cette colonne retient le CO_2 ; elle a l'avantage de séparer l'oxygène de l'azote.

Ses caractéristiques de séparation sont les suivantes :

Produits	Temps de rétention mn
. H ₂	0,6
0 ₂	0,9
N ₂	1,73
CH4	2,1
00	6,6

Les analyses liquides sont effectuées par chromatographie en phase gazeuse ; deux types de détection sont utilisés :

Détection par ionisation de flamme

L'analyse a été effectuée en injectant les échantillons sur une colonne capillaire OV3 en utilisant une programmation de température de 15° C/mn entre 37° C et 230° C. De cette manière on sépare le méthanol et les alcools secondaires qui sont éventuellement formés selon la réaction 14. Cette analyse permet les détections suivantes :

- 73 -

Produits	Temps de rétention mn
Méthanol	4
Ethanol	4,5
Isopropanol	4 ,8
Butanol 3	5,2
Propanol	5,8
Butanol 2	6,8
Isobutanol	8,0
Amylol 3	8,5
Butanol 1	9,5
Amylol 2	11,0
Isoamylol	12,3

Détection par catharonètre

Cette analyse complète l'analyse en DIF notamment pour le dosage de l'eau. Une colonne Porapak Q montée sur un chromatographe VARIAN est utilisée ; ce système permet la détection suivante :

Produits	Temps de rétention mn
Eau	2,2
Diméthyléther	3,5
Méthanol	5,1
Formaldéhyde	5,4
Ethanol	8,7
Propanol	18,8

- 74 -

Le tableau 21 regroupe les principaux produits swec leurs points d'ébulition respectifs et les colonnes utilisées.

	Point		Colonn	es CFG	
Produits	d'ébullition • C	<u>Temis</u>	Carbosiève	Porapak + Carbowax	073
B 2	- 252	I	X	r	-
œ	- 190	I	X	X	-
∞ ₂	- 78,5	nd	X	X	-
0 ₂	- 183	x	I	I	-
J 2		I	I	I	1
Œ	- 161	I	I	I	1
C₂Ħ6	- 88	1		X	1
C2H4	- 104	1		I	1
с ₃ н ₈	- 42	1	ns	ns I	
с ₃ н _б	- 47	1		I	1
C ₄ E ₁₀	0	1		I	1
CH20	- 21	-		I	1
(сн ₃) ₂ 0	- 24	1	D.5	X	X
CH 30H	+ 64	1		I	I
H ₂ 0	+ 100	1	nd	I	nd

Résumé des moyens d'analyse CPG utilisés :

Colomne capillaire servant surtout à doser les alcools dans la phase liquide

ns : non séparé

nd : non déterminé - par ex. ∞_2 est arrêté sur le tamis moléculaire.

- 75 -

IV.2.1 - Dissociation en phase homogène

Le réacteur est constitué d'un tube de quartz, ce matériau choisi en raison de son comportement "neutre" vis à vis du méthanol ne compte pas a priori de site acide ou basique pouvant intervenir dans la réaction catalytique.

En réalité, lors du passage du méthanol dans le réacteur vide (ne contenant pas de billes d'alumine) une très légère activité est constatée (fig. 32, 33).

Dans les conditions proches des valeurs extrêmes de la catalyse (50 ml/h et 280° C), le produit de dissociation est principalement du diméthyléther. Une dissociation thermique spontannée peut expliquer cette réactivité du réacteur vide.

D'autre part, l'analyse du matériau constituant l'enveloppe du réacteur montre qu'il est constitué à 99,8 % de silice et d'impuretés qui sont principalement l'aluminium et le titane (respectivement 380 et 200 ppm) puis le fer et le calcium (100 ppm chacun) - (tableau 22).

Il est possible que la faible réactivité de l'enveloppe du réacteur soit liée à la présence des oxydes Al_2O_3 et TiO_2 qui constituent les principales impuretés du réacteur car ces 2 oxydes sont connus pour être actifs lors de la dissociation du méthanol en donnant d'une manière sélective du diméthyléther (41).

Eléments	Al	Ti	Fe	Ca	Na	K	Pb	Ii	Ng
Concentrations en ppm	3 80	200	100	100	50	40	25	10	10

<u>Tableau 22</u> : Analyse par spectroscopie d'absorption atomique des impuretés contenues dans le matériau constituant l'enveloppe du réacteur. Réaction en phase homogène TTG et Selectivité





1

IV.2.2 - Performances catalytiques des supports

IV.2.2.1 - Cinétique de désactivation

Les activités de 4 alumines (F100, EC6014, R821 et CPA137) sont suivies pendant 72 heures.

La vitesse spatiale et la température sont maintenues constantes à 2,8 h^{-1} et 280° C.

Pour des raisons de sécurité le fonctionnement est séquentiel : régime catalytique - régime inerte (balayage sous He) etc

La figure 34 montre :

d'une part une baisse régulière de TTG au cours du temps. Un ajustement à une régression linéaire donne les équations et les coéfficients de corrélations suivants :

CPA137 : TTG = 37,48 - 0,22 T r = -0,98EC6014 : TTG = 44,20 - 0,29 T r = -0,90R821 : TTG = 46,75 - 0,25 T r = -0,99F100 : TTG = 58,71 - 0,31 T r = -0,96

d'autre part, des TTG différents selon le type d'alumine. Le carbone qui se dépose sur les billes d'alumine pendant la dissociation est dosé par coulométrie pour tenter de lui attribuer la perte d'activité des alumines. Le taux d'hydratation de chaque alumine est mesuré pour essayer de corréler celui-ci aux TTG.

La figure 35 montre que le carbone ne se forme pratiquement pas sur les billes d'alumine se trouvant à la sortie du réacteur (teneur en carbone = 0,025 % en masse) alors que le taux de carbone des billes d'alumine se trouvant à l'entrée du réacteur augmente fortement à partir de 250° C (température du réacteur) pour atteindre pratiquement 1 % de carbone en masse après 2 heures de dissociation à 280° C.

D'autre part, pour des vitesses spatiales plus élevées, le pourcentage de carbone déposé sur les billes d'alumine après 2 heures de dissociation à 280° C n'est pas proportionnel au volume de méthanol injecté $(7,6 10^{-4} \%$ de carbone par ml de CH₃OH injecté à VVH = 2,8 h⁻¹ contre 4,6 10⁻⁴ % de carbone par ml de CH₃OH injecté à VVH = 9,3 h⁻¹). Ceci s'explique par l'influence de la vitesse spatiale sur le taux de transformation global. En effet la figure 36 montre, sur 2 alumines seulement (EC6014 et F100), que le TTG diminue lorsque la vitesse spatiale augmente (le TTG est mesuré 30 minutes après le début d'injection du méthanol dans le réacteur). Les produits de dissociation sont principalement du diméthyléther (95 %), du monoxyde de carbone (3 à 4 %) et des traces de méthane ((0,5 %)). Lors des essais avec ces 2 alumines aucune différence de composition des effluents gazeux n'est notée.

La perte d'activité des supports peut être attribuée à ce dépôt carbone. Celui-ci provient, selon BARRERA (16), de la réaction de dismutation du CO, lui même issu de la transformation partielle du diméthyléther. FUJITA et IMAI (42) expliquent la formation de carbone par la réaction entre le méthanol et le support du catalyseur ou l'enveloppe du réacteur. Ils préconisent donc d'utiliser le titane ou un alliage de titane qui selon eux élimine cette formation de carbone.

• 79 •

Dissociation sur Al_2O_3 support scul TTG = (temps) et % carbone déposé sur Al_2O_3





Fig. 36

- 81 -

Le taux d'hydratation de chaque alumine est mesuré en effectuant une analyse thermogravimétrique. La perte de masse est mesurée entre la température ambiante et 800° C. Cette perte est attribuée à la vaporisation de molécules d'eau soit d'adsorption jusqu'à 150° C environ puis de constitution jusqu'à 800° C. A l'aide de cette analyse il est possible de calculer le nombre de moles d'eau liées à 1 mole d'alumine pour chaque échantillon.

Le tableau 23 montre que les alumines ayant les plus forts taux d'hydratation donnent les plus forts TTG.

Ces résultats semblent en accord avec la bibliographie. En effet selon TRAMBOUZE à un maximum de surface spécifique correspond un maximum d'acidité de LEWIS et cette propriété selon LEPAGE (44) est directement liée à l'activité du support.

	Alumine			
Référence	Surface spécifique m ² /g	Volume poreux cm ³ /g	TTG K	Al ₂ 03 nH ₂ 0 n
F100	359	0,38	61	0,68
F 200	280	0,34	69	0,50
R821	325	0,71	48	0,69
CPA137	250	0,57	39	0,20
EC6014	124	0,98	42	0,34
CRISTAL	3 , 8	0,07	2,8	0,03

Tableau 23 : TTG en relation avec le taux d'hydratation des alumines.

 $(\text{température} = 280^\circ \text{ C et VVH} = 2,8 \text{ h}^{-1})$

- 82 -

•••/•••

IV.2.2.2 - Etude des performances de l'alumine F100

L'alumine F100 présente un des plus forts TTG, elle est donc choisie pour étudier l'influence de la température sur le TTG et la sélectivité.

Le protocole d'expérience est le suivant :

- affichage de la température considérée et attente de sa stabilité.
- injection du méthanol en respectant un VVH constant de 2,8 h⁻¹
- mesure du TTG et des produits de dissociation 30 minutes après le début d'injection du méthanol.

La figure 37 montre que le taux de transformation augmente avec la température et que celle-ci a une influence sur les produits de dissociation. Plus la température croît et plus la formation de CO est privilégiée au détriment de celle du diméthyléther qui est le produit principal de la dissociation. Pour des températures inférieures à 250° C, il se forme en effet 97 % de diméthyléther et seulement 2 à 3 % de CO avec des traces de CH₄ (fig. 38).

Dans la littérature, RYDDIN, HICKS et BELL comparent des oxydes et montrent que la formation du DME est plus importante avec Al_2O_3 et TiO₂ qu'avec MgO ou ZrO₂ (45). La formation du DME est attribuée aux sites acides des supports (6) schématisés selon HINDIN et WELLER (46) de la manière auivante :



Le mécanisme de formation du DME est expliqué par le passage d'un intermédiaire qui serait un groupe méthoxy (voie $(1) \rightarrow (2) \rightarrow (8)$ fig. 39) et BARRERA explique la formation du CO par la décomposition du DME (16).



Fig. 39 d'après (16)

SCHEMA ENVISAGEABLE POUR LA DECOMPOSITION DU METHANOL



- 85 -

IV.2.2.3 - Conclusion

L'étude préliminaire de la dissociation du méthanol nous a permis de montrer que :

- en phase homogène une faible réactivité due à la dissociation thermique du méthanol est notable.
- le principal produit de dissociation du méthanol sur les billes d'alumine est constitué de diméthyléther (97 % à 280° C).
- la dissociation du méthanol sur les billes d'alumine provoque une formation de carbone ; la teneur en carbone des billes est d'autant plus forte que la température est plus élevée.
- le dépôt de carbone semble dépendre du type d'alumine : les alumines microporeuses sont moins sensibles que les alumines macroporeuses.
- les TTG sont plus élevées pour les alumines microporeuses ayant des surfaces spécifiques élevés et des taux d'hydratation élevés.
- le TTG est favorisé par une vitesse spatiale faible (22 h⁻¹) et une température élevée (2300° C).

Il est donc possible de classer ces supports en 3 groupes :

- F100 F200 R821 Ce groupe est constitué d'alumines microporeuses, à taux d'hydratation élevé, peu sensibles au dépôt de carbone et donnant des TTG importants.
- EC6014 et CPA137 Ce deuxième groupe caractérise les alumines macroporeuses donnant des TTG plus faibles.
- CRISTAL Cette alumine sans porosité ne provoque pratiquement pa de dissociation du méthanol.

Dans l'étude de la dissociation du méthanol sur des catalyseurs au palladium nous nous sommes limités à des essais sur 2 alumines issues des 2 premiers groupes : soit les alumines F100 (ALCOA) et EC6014 (RHONE POULENC).

•••/•••

IV.2.3 - Performances catalytiques des catalyseurs palladium supportés

IV.2.3.1 - Cinétique de désactivation

L'étude est effectuée sur 2 types de catalyseurs (alumine : EC6C14 et F1OC) contenant 1,5 % en masse de palladium déposé soit par échange ionique de l'ion PdCl4²⁻ avec l'ion CL⁻, soit par imprégnation avec une solution de nitrate de palladium.

L'activité des catalyseurs est suivie pendant 12 heures avec une vitesse spatiale de 2 h^{-1} et une température de 300° C.

La figure 40 montre que les catalyseurs ayant comme support l'alumine macroporeuse (réf. EC6014 Rhône Poulenc), perdent de l'activité au cours du temps (1,3 % par heure et 2 % par heure respectivement pour les catalyseurs préparés à partir de nitrate ou chlorure de palladium).

En ce qui concerne les catalyseurs ayant comme support l'alumine microporeuse (réf. F100 ALCOA) (fig. 41), la perte de TTG est sensiblement régulière au cours du temps et moins élevée que celle concernant les catalyseurs précédents.

La décroissance du TTG du catalyseur préparé à partir du chlorure est plus importante que celle observée avec le catalyseur préparé à partir du nitrate (respectivement 0.8 % et 0.4 % par heure).

Ces essais nous permettent de dire qu'à 300° C et pour un VVH = 2 h⁻¹ :

- les catalyseurs préparés à partir du nitrate de palladium sont plus actifs que ceux préparés à partir du chlorure.
- avec le support microporeux, les TTG sont plus importants qu'avec le support macroporeux.

Le support F100 microporeux est donc choisi pour la suite de l'étude.

TTG=F(TEMPS)

SUPPORT MACROPOREUX EC6014



TTG EN X

TEMPS EN HEURES



TEMPS EN HEURES

Fig. 41

- 89 -

- 90 -

IV.2.3.2 - Influence de la teneur en palladium

Les essais sont effectués sur 2 séries de catalyseurs au palladium supporté sur alumine microporeuse F100 (ALCOA) contenant chacun 0,5, 1,5 et 3 % de palladium.

Les deux séries sont préparées l'une par imprégnation à partir du chlorure de palladium, l'autre par imprégnation à partir du nitrate de palladium.

La dissociation du méthanol est effectuée à 300° C avec une vitesse spatiale de 2 h⁻¹. Les mesures sont effectuées sur les 2 premières heures de dissociation. La première injection chromatographique ayant été effectuée 30 minutes après le début de l'injection du méthanol dans le réacteur.

Les résultats sont regroupés dans le tableau 24 et sont présentés sur les figures 42, 43 et 44.

Ces catalyseurs ne sont pas très sélectifs pour (CO/H₂) notamment ceux contenant 0,5 % de palladium produisent beaucoup de diméthyléther.

D'autre part, les 3 catalyseurs préparés à partir de nitrate de palladium sont plus actifs et sélectifs pour (CO/H₂) que ceux préparés à partir de chlorure de palladium.

Les TTG s'accroissent faiblement avec la teneur en palladium. La différence d'activité entre les 2 séries de catalyseurs peut être attribuée aux ions chlorures. En effet, dans la littérature, l'effet négatif des ions chlorures sur l'activité des catalyseurs est souvent mentionné (47 - 48 - 49).

Quant aux mesures de TTG, les résultats sont en accord avec la littérature qui montre que pour un même support (Al₂O₃) l'activité est dépendante de la teneur en palladium avec néanmoins des taux de dissociation un peu plus élevés que dans notre cas d'étude (6).

Fd/A1.03	Sel de			Produtt	ts de dis	sociatio	on % molat	Ire		TTG
% masse	dépôt	H2	8	DNE	CH4	c02	H ₂ 0	сн₃он	C	сн₃он
0,5	ысл ₂	14,6	6,1	18,0	4,0	2,6	23,2	29,8	1,7	63,0
	Pd (NO ₃) ₂	43,3	18,6	9,8	9*0	0,7	12,4	12,1	2,5	72,5
1,5	MCI 2	37,4	14,4	6,0	4,5	3,5	10,7	20,1	3,4	65,3
	Pd (NO ₃) ₂	48,6	22,3	4,5	3,1	2,1	6,4	11,9	1,1	73,4
ĸ	нсі ₂	38,5	17,0	4,1	5,0	3,7	10,7	17,5	3,5	68,1
	Pd (NO ₃) ₂	49,8	22,4	3,8	3,1	2,4	5,6	11,5	1,4	73,8

Tableau 24 : Produits de dissociation du méthanol sur catalyseur au palladium supporté sur Al₂03 F100 microporeuse

() = 300° C

 $\text{VVH} = 2 \text{ h}^{-1}$



- 91 -



IV.2.3.3 - Influence de la température et de la vitesse spatiale

Cette étude est effectuée sur une seule formule catalytique contenant 3 % de palladium déposé sur Al₂O₃ F100 microporeuse.

Le protocole est le suivant :

- affichage de la température
- injection du méthanol à une vitesse spatiale définie
- attente de la stabilisation de la température pendant 30 minutes
- mesure du TTG et des effluents gazeux entre 1 h et 2 h après le début de la manipulation.

Le tableau 25 et la figure 45 montrent qu'une augmentation de température favorise la production d'hydrogène à partir de 200° C et améliore le taux de dissociation.

Cette remarque va dans le sens prévisible par la thermodynamique. En effet la réaction de dissociation du méthanol est endothermique, elle est donc favorisée par une augmentation de température.

Température		P	roduits d	le dissoc	iation %	6 molaire	÷		TTG
en °C	CO	H ₂	DME	CH4	co ₂		сн ₃ он	С	en %
200	1,0	0,0	4,0	2,0	-	5 , 8	87,2	-	11
250	11,2	24,7	4,0	3,2	1,4	8,7	41,5	2,4	43
275	15	26,6	5,6	2,9	-	12	34,2	2,7	50
300	17	38 , 5	4,1	5,0	3,7	10,7	17,5	3,5	68,1

<u>Tableau 25</u> : Influence de la température sur les produits de dissociation.

 $VVH = 2 h^{-1} - Al_2 0_3 F100 microporeuse (3 \% Pd/Al_2 0_3).$



- 94-

La figure 46 montre que plus la vitesse spatiale augmente c'est à dire plus le temps de contact du méthanol sur le catalyseur diminue, plus le taux de dissociation diminue.

En ce qui concerne les produits de dissociation la production d'hydrogène et de monoxyde de carbone est quasiment constante lorsque la vitesse spatiale passe de 2 h^{-1} à 8 h^{-1} alors que celle de carbone, de dioxyde de carbone, d'eau et de diméthyléther diminue (tableau 26).

VVH .		P	roduits	de diss	ociation	% molair	e		TTG
en h	00	H ₂	DME	CH ₄	∞ ₂	H20	сн ₃ он	С	en %
2	17	38 , 5	4,1	5,0	3 , 7	10,7	17,5	3,5	68 , 1
5,4	20 ,7	40,0	3 , 5	5,0	-	5,2	23,5	2,0	59,2
8	19,8	40,5	1,5	3,5	-	3,5	29 ,7	1,5	47,0

<u>Tableau 26</u> : Influence du VVH sur les produits de dissociation $\mathcal{O} = 300^{\circ} \text{ C} - \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ F100 microporeuse } (3 \% \text{Pd/Al}_2\text{O}_3).$



IV.2.3.4 - Influence du Cérium

Les essais sont effectués sur des catalyseurs à 1,5 % de palladiu sur l'alumine F100 contenant 1,65 % de cérium.

Le protocole d'expérience est le suivant :

- affichage de la température à 300° C et attente de la stabilisation.
- injection du méthanol en respectant une vitesse spatiale de 2 h
- mesure du TTG et des produits de dissociation 30 minutes après le début d'injection du méthanol.

Le tableau 27 montre que l'addition de cérium n'augmente pas la sélectivité CO/H₂ ni d'ailleurs le taux de transformation global.

Ce résultat ne semble pas en accord avec la littérature car les oxydes de lanthauides et en particulier le cérium sont souvent cités pour avoir une influence positive sur la sélectivité OO/H_2 . Celle-ci est accrue dans le cas des catalyseurs au palladium supportés sur l'alumine contenant des oxydes de lanthane (6) mais aussi sur des catalyseurs à base d'oxydes de cuivre, zinc, aluminium contenant ces mêmes terres rares (50). La sélectivité pour OO/H_2 atteint même 100 % par dissociation du méthanol sur les oxydes de lanthanides seuls (La₂O₃, Nd₂O₃, Sm₂O₃) (13)

Type de	Sel de	Produits de dissociation 🗲 molaire							TTG	
catalyseurs	dépôt	co	н ₂	DME	CH4	∞ ₂	H ₂ 0	н ₂ 0 сн ₃ 0н	С	en %
Al203 + 1,5 % Pd	Pd Cl ₂	14,4	37,4	6,0	4,5	3,5	10,7	20,1	3,4	65, 3
A1 ₂ 0 ₃ + 1,5 % Pd + 1,65 % Ce	$\frac{\text{Pd Cl}_2}{\text{+ Ce (NO_3)}_3}$	13,6	27,3	6,5	5,4		19,5	19,8	5,0	69
Al203 + 1,5 % Pd	Pd $(NO_3)_2$	22,3	48,6	4,5	3,1	2,1	6,4	11,9	1,1	73,4
Al ₂ 0 ₃ + 1,5 % Pd + 1,65 % Ce	Pd $(NO_3)_2$ + Ce $(NO_3)_3$	18,8	43,1	3,9	4,8	5,4	8,1	15,5	2,9	70,2

<u>Tubleau 27</u> : Produits de dissociation du méthanol sur catalyseurs contenant 1,5 % de palludium avec ou sans présence de Cérium.

IV.2.3.5 - Conclusion

Le taux de transformation global du méthanol sur des catalyseurs au palladium supporté sur l'alumine est favorisé par de faibles vitesses spatiales ($\simeq 2 h^{-1}$) et des températures élevées ($\simeq 300^{\circ}$ C). Ces conditions favorisent aussi un dépôt de carbone sur les supports. Celui-ci étant moins important sur les supports microporeux, ce phénomène est peut être à l'origine de la désactivation des catalyseurs

Les catalyseurs préparés à partir de nitrate de palladium sont plus actifs que ceux préparés à partir de chlorure de palladium. Cette perte d'activité est certainement due à l'effet négatif des ions chlorures.

Enfin, la présence de cérium dans ces catalyseurs ne contribue pas dans nos conditions d'expérience, à augmenter la sélectivité CO/H₂.

•••/•••



V - APPLICATION DE LA DISSOCIATION DU METHANOL AU DEMARRAGE A FROID D'UN VEHICULE

- 100 -

Dans le but de faire démarrer à basse température (- 20° C) une voiture alimentée au méthanol pur, le catalyseur contenant 1,5 % de palladium F100 microporeux est sélectionné.

En effet ce catalyseur présente l'avantage d'être l'un des plus actifs en étant le moins sensible au dépôt de carbone. D'autre part sa concentration de métal actif sur l'alumine permet de réduire considérablement le coût de la cartouche catalytique implantée sur le véhicule.

V.1 - Les paramètres de fonctionnement

V.1.1 - Domaine d'inflammabilité du gaz de dissociation

Une des premières nécessités pour faire fonctionner un moteur est qu'il soit alimenté par un mélange gazeux inflammable.

Le tableau 28 donne des indications concernant la combustion et les limites d'inflammabilité des gaz susceptibles de se former lors de la dissociation du méthanol.

Ce tableau montre que les limites inférieures et supérieures d'inflammabilité de la plupart des produits sont situées largement de part et d'autre de la composition stoechiométrique (richesse = 1), ce qui autorise donc le fonctionnement du moteur dans un domaine très large de richesse. Par exemple, en ce qui concerne le méthanol ce domaine de richesse est de 0,48 à 2,5 (51).

Tableau 28 : DONNEES RELATIVES A L'INFLAMMABILITE DANS L'AIR ET A LA COMBUSTION DES GAZ COMBUSTIBLES (51)

Gaz	Formule	Chaleur molaire		Pourcentage dans	Limite infl	ammabilité	Temporotune	
		Pression constante	Volume constant J./mol	le mélange à richesse 1 % volumique	dans 1 % volumique	'air ⊙= 25° C	auto- inflammabilité °C	
		J./mol			P = 1 atm. inférieure	supérieure		
Hydrogène	H ₂	0	0	29,53	4,0	75	450	
Méthane	CH4	74195	71770	9,48	5,0	15	550	
Propane	C3H8	104082	96976	4,02	2,1	9,5	480	
Butane	С ₄ н ₁₀	124982	115368	3,12	1,8	8,4	420	
Formaldéhyde	H₂∞	114950	112860	20 , 95	-		-	
Diméthyléther	CH3-0-CH3	181412	175142	6,53	3,4	27,3	350	
Monoxyde de carbone	00	110432	111648	29,53	12,5	74	650	
Méthanol (vapeur)	сн30н	-	193116	12,25	6,7	36	385	

V.1.2 - Enthalpie de combustion des carburants

Le tableau 29 donne les enthalpies de combustion du supercarburant, du méthanol, de l'hydrogène et du mélange CO/H₂ ainsi que le rapport massique AIR/carburant à la richesse 1 de ces carburants.

L'hydrogène mis à part, enthalpie volumique de combustion (dans les conditions stoechiométriques) de ces carburants est assez proche quel que soit le carburant.

	Supercarburant	Méthanol	Hydrogène	Méthanol dissocié (CO + 2H ₂)
Enthalpie de combustion (kJ/kg)	43 000	19 937	120 154	23 970
Rapport massique Air/carburant à richesse = 1 (kg/kg)	14,5	6,45	34,3	6,45
Enthalpie de combustion du mélange carburé ₃ (kJ/m ³)	3 450	3 300	3 730	3 368

Tableau 29 : Propriétés comparées de 4 carburants.
V.1.3 - Calcul du réacteur catalytique "véhicule"

V.1.3.1 - Dimensionnement

Les résultats de calcul sont regroupés dans le tableau 30. Connaissant la cylindrée V du moteur (les essais ont été effectués sur un véhicule CITROEN BX 19 TRS de 1,9 l de cylindrée), le régime N du moteur au démarrage (100 à 300 tr/mn) ou au ralenti (1 000 tr/mn) ainsi que le taux de remplissage T des chambres de combustion, le débit gazeux nécessaire au moteur est égal à :

$$Q_c = \frac{\underline{V} \times \underline{N} \times \underline{T}}{60}$$

Qc en 1/S de gaz carburé

Le rapport volumique $\frac{AIR}{CARBURANT}$ = 2,387 est donné à l'aide de l'équation de combustion suivante :

 $\infty + 2H_2 + 1,5 \ 0_2 + (3,774 \times 1,5) \ M_2 \longrightarrow \infty_2 + 2H_2 0 + (3,774 \times 1,5) \ M_2$

A la stoechiométrie (richesse = 1), on peut en déduire le débit de gaz dissocié QG nécessaire au moteur :

 $QG = \frac{QC}{3,387}$ QG en 1/S gaz dissocié

A l'aide du débitQG précité, on calcul le débit de méthanol nécessaire pour 2 TTG différents (70 et 100 %).

$$Q CH_3 OH = \frac{Q G \times 3600}{3 \times 22,4 \times \tau}$$
 Q CH₃OH en 1/h de méthanol

En respectant une vitesse spatiale de l'ordre de 2 h⁻¹ on peut donc estimer le volume de catalyseur nécessaire.

.../...

Dans ces conditions, le moteur fonctionnant au ralenti a besoin de 2 à 2,8 litres de catalyseur.

La réalisation d'un réacteur d'environ 2 litres de volume utile posant de gros problèmes (quantité de catalyseur nécessaire, énergie électrique de chauffage trop importante, implantation sous capot difficile) nous avons pris la décision de fabriquer un réacteur contenant environ 100 cm³ de catalyseur.

En réduisant le volume de catalyseur à une aussi faible valeur, le débit de gaz dissocié n'est plus suffisant pour alimenter le moteur en continu.

Cependant, l'utilisation d'un réservoir tampon placé entre le réacteur de catalyse et la tubulure d'admission, peut permettre de procéder aux essais de démarrage après le remplissage de celui-ci par le gaz de dissociation.

DONNEES RELATIVES AU FONCTIONNEMENT D'UN MOTEUR DE CITROEN BX 19 TRS

		Démarrage	à froid	Fonctionnement au ralenti			
Cylindrée du moteur V en l		1,9	1,9	1,9			
Nb tours/moteur tr/mn		100	300	1 000			
Taux de remplissage * du moteur T		1	1	0,2			
Débit du mélange carburé en $1/S$ Qc = $\frac{N \times T \times V}{60}$		3,16	9,5	6,33			
Débit du gaz dissocié en $1/S$ QG = $\frac{Qc}{3,387}$		0,93	2,8	1 , 87			
Débit du méthanol l/h	TTG 100 %	2,02	6,03	4,02			
$Q_{CH_3OH} = \frac{QG \times 3600}{3 \times 22,4 \times \tau}$	TTG 70 %	2,88	8,61	5,74			
Volume du catalyseur en 1	TTG 100 %	1,01	3,02	2,01			
$V \text{ cata} = \frac{QCH_3OH}{VVH}$	TTG 70 %	1,44	4,3	2,87			

* Le taux de remplissage est de 1 au démarrage (contre 0,2 au ralenti) en raison d'une part de la faible vitesse de rotation du moteur (meilleur remplissage) et d'autre part de la plus grande ouverture du papillon des gaz.

- 105 -

•••/•••

V.1.3.2 - Puissance de chauffe nécessaire

Ayant défini le volume de catalyseur et le débit de méthanol correspondant, il suffit maintenant de calculer la puissance à fournir au réacteur pour :

- élever la température du catalyseur de l'ambiante à la température de réaction (de - 20° C à 300° C environ).
- apporter l'énergie nécessaire à la vaporisation et à la dissociation du méthanol.

Quantité de chaleur pour la mise en température du catalyseur

m С

A condition de négliger la quantité de chaleur à apporter au réacteur, la quantité de chaleur pour la mise en température du catalyseur s'exprime de la manière suivante :

$$Q = \mathbf{m} \cdot \mathbf{C} \quad (O_2 - O_1)$$

: masse Al₂03 en g : capacité thermique massique de Al₂03 en cal/g. °C $O_2 - O_1$: différence de température

soit $Q = 100 \times 0,18 \times 320$ Q = 5,76 Kcal (24,076 KJ)

Sachant que le réacteur doit pouvoir être à température au bout d'un temps d'environ 20 secondes, il est donc nécessaire de disposer d'une puissance de 1 200 watts.

.../...

- Quantité de chaleur nécessaire à la réaction de dissociation

On peut exprimer la puissance nécessaire de la manière suivante :

$$P = \frac{dm}{dt} C \left(\theta_2 - \Theta_1\right) + \frac{dm}{dt} \frac{1}{M} \Delta H_v + \frac{dm}{dt} \frac{1}{M} \Delta H_r + q$$

P : puissance en watt (W)

dm : débit du méthanol (g/S) 0,058 g/S

C : Capacité thermique massique du méthanol 0,566 cal/g. °C

∆H_ : Enthalpie de vaporisation du méthanol

∆H_ : Enthalpie de réaction (dissociation)

9,842 Kcal/mol △H°298 = 21,66 Kcal/mol ¹⁰ 400 = 22,63 ¹¹ ¹¹ 600 = 24,01 ¹¹ ¹¹ 700 = 24,47 ¹¹

97 : température initiale - 20° C

Q. : température de réaction 300° C

q : puissance dissipée par pertes thermiques avec l'extérieur (q = 0 si le réacteur est parfaitement isolé).

 $P = (0,058 \times 0,566 \times 320) + \frac{0,058 \times 9842,5}{32} + \frac{0,058 \times 24 \times 10^3}{32}$ $P = 71,84 \text{ cal/s} \quad (300 \text{ W})$

Suite à ces calculs, un réacteur de catalyse auquel une puissance de chauffe de 1 500 W est à fournir, est conçu.

D'autre part, pour équiper le véhicule d'un dispositif de dissociation du méthanol il faut en plus du réacteur de catalyse concevoir :

- une alimentation pour tous les organes (pompe du méthanol, système de chauffag du réacteur, électrovannes) à partir de la batterie du véhicule.
- un système d'alimentation du réacteur en méthanol (pompe électrique, injecteur, boîtier de commande de l'injecteur).

V.2 - Description et essai du réacteur de catalyse destiné au véhicule

V.2.1 - Description du réacteur

Les figures 47 et 48 montrent d'une part une coupe du réacteur réalisé et d'autre part une vue d'ensemble. Le matériau constituant le réacteur est du quartz dans la partie centrale et de l'acier inoxydable aux extrémités.

L'application sur véhicule de la dissociation catalytique du méthanol pour le démarrage à froid exigeant que le délai de préchauffage du réacteur soit le plus court possible, un système de chauffage placé dans la masse du catalyseur est donc utilisé. (contrairement au système utilisé lors de l'étude de laboratoire où le réacteur était chauffé à l'aide d'un collier chauffant placé sur la paroi extérieure du réacteur).

Les bougies de préchauffage diesel sont inopérantes : fusion des bougies due à une dissipation thermique insuffisante dans le catalyseur.

Des fils résistifs noyés dans le catalyseur sont donc utilisés Les caractéristiques de ce fil résistif sont les suivantes : Fil tréfilé à froid de KANTHAL A1 (alliage Cr, Al, Fe, Ni) Section : 1,3 mm² Résistance par unité de longueur à 20° C : 1,09 J/m Point de fusion : 1 500° C

La résistivité de cet alliage nécessite l'utilisation de 4 fils de 31,5 cm de longueur placés parallèlement à l'axe du réacteur et qui fournissent une puissance d'un peu plus de 1 500 W sous 12 volts d'alimentation.





FIG 48 : REACTEUR DE CATALYSE "VEHICULE"

Pour relier en parallèle les 4 fils de KANTAL A1 constituant la résistance chauffante, 2 flasques en acier inoxydable sont conçues et elles sont adaptées à chaque extrémité du réacteur de quartz.

Le quartz étant un isolant électrique chaque flasque est reliée directement aux bornes de la batterie du véhicule pour mettre sous tension les fils résistifs et chauffer le catalyseur.

Les figures 49 et 50 donnent le plan des flasques dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

flasque d'entrée :: - support d'injecteur

- chambre de vaporisation du méthanol
- connexion de sortie pour la purge de l'ensemble
- connexion de 4 fils de KANTAL reliés à la borne (+) de la batterie.
- flasque de sortie : passage de sortie du gaz dissocié
 - emplacement pour thermocouple
 - connexion de 4 fils de KANTAL reliés à la borne (-) de la batterie.

L'étanchéité de l'ensemble est assurée par trois joints en élastomère fluorocarboné entre le réacteur et chaque ^{flasque}, et entre l'injecteur de méthanol et le flasque d'entrée.

La capacité du système à permettre la montée et le maintien en température du catalyseur est montrée par la figure 51.

Pratiquement, pour une température initiale de - 20° C, le passage dans la résistance chauffante d'un courant de 110 ampères sous 12 volts pendant 24 secondes suffit pour que les 122 cm³ de catalyseur soient portés à 310° C (température atteinte 10 secondes après la coupure de l'alimentation électrique).

Compte-tenu de l'inertie du système et des pertes thermiques le relais se déclenche 1 minute après le début de l'essai pour appeler de nouveau le courant de batterie pendant 10 secondes et maintenir le catalyseur à 300° C.

De nombreux essais de mise en température du catalyseur ont été effectués de manière à tester la fiabilité du système de chauffage.

- 110 -

- 111 -







Fig 50 : Flasque de sortie du réacteur

CHAUFFAGE DU CATALYSEUR

P-1588V AVEC RECULATEUR



TEMPS (S)

-112-

V.2.2 - Mesures catalytiques

Le réacteur est testé sur le banc de catalyse ayant servi à l'étude laboratoire des différentes formules catalytiques examinées dans le chapitre IV.

Le réacteur "véhicule" est rempli de 122 cm³ de catalyseur constitué de 1,5 % de palladium sur de l'alumine F100 microporeuse.

Outre le réacteur, ce banc de catalyse présente cependant 2 particularités par rapport à celui décrit dans le chapitre IV :

- le chauffage et la régulation de température (régulateur THERMEL) du réacteur ont été alimentés avec une batterie (12 V, 200A, 42A/h).
- le débit de méthanol est réglé à l'aide d'un générateur de fréquences (alimenté sous 12 volts) qui pilote l'injecteur de marque BOSCH type EN5L (monté en série sur les véhicules CX injection).

Sous une pression de 2,5 bars dans le circuit d'alimentation cet injecteur peut délivrer un débit maximum de 10 l/h mais pour respecter une vitesse spatiale de l'ordre de 2 h⁻¹, le débit du méthanol est fixé à 264 cm³/h, ce qui correspond à un VVH = 2,16 h⁻¹.

Etant donné l'inertie du système (réacteur de quartz + catalyseur) la dissociation est effectuée entre 280 et 310° C.

Les résultats de l'essai sont regroupés dans le tableau 30.

-	1	1	4	-
---	---	---	---	---

.../...

Produits de dissociation	œ	H 2	DME	CH ₄	c0 ₂	∄ ₂ 0	сн ₃ он	с	TIG %
% molaire	21,8	52 , 0	2,1	1,8	2,8	3,0	14,5	2,0	69,1

<u>Tableau 30</u> : Produits de dissociation du méthanol sur catalyseur 1,5 % Pd/Al₂0₃ microporeuse - VVH = 2,16 h⁻¹ - 280 $\langle c^2 \langle 310^\circ C \rangle$

> Ce tableau fait apparaître un TTG de 69,1 % avec un dépôt de carbone sur le catalyseur.

Cette formation de carbone est muisible car elle empoisonne le catalyseur et est responsable de la perte d'activité dans le temps.

Les caractéristiques de fonctionnement du réacteur catalytique "véhicule" ayant été définies puis vérifiées, la dernière étape de cette étude : démarrage à froid d'un véhicule équipé de ce réacteur est envisageable.

V.3 - Essai de démarrage à froid d'un véhicule alimenté en gaz de dissociation

V.3.1 - Adaptation du montage sur véhicule

L'essai est effectué sur un véhicule CITROEN EX 19 TRS. Le montage sur véhicule (fig. 52) est différent du montage laboratoire sur 2 aspects principaux :

La présence d'un réservoir tampon d'une capacité de 3,9 l équipé d'un manomètre de contrôle (0 - 3 bars) permettant de suivre l'évolution de la pression du gaz dissocié provenant du réacteur de catalyse.

Après avoir effectué le remplissage du réservoir tampon avec le gaz dissocié (32 secondes théoriquement pour un débit de 264 cm³/h de méthanol et un taux de dissociation voisin de 100 %) simultanément une électrovanne BENDIX permettant d'injecter le gaz dissocié dans la tubulure d'admission, et le démarreur sont déclenchés pour faire exploser le mélange.

 L'alimentation électrique générale du montage est assurée par la batterie du véhicule (12 V). Lors des essais, les seuls instruments alimentés sur le secteur (220 V) sont des appareils de mesure et d'enregistrement : intensité, température, régime moteur et débit du méthanol.

La figure 53 montre deux photographies de la mise au point du montage sur véhicule. La photographie du haut montre une vue d'ensemble du véhicule équipé. La photographie du bas montre au premier plan le système d'alimentation en méthanol avec le manomètre de contrôle sur le circuit et permet de distinguer le réacteur en position transversale ainsi que le réservoir tampon à l'arrière plan.

A l'extérieur, des essais préliminaires sont effectués pour vérifier l'absence de fuite et le bon fonctionnement du moteur au démarrage (absence d'explosion ou de retour de flamme dans le réservoir tampon).





FIG. 53 : MISE AU POINT DU MONTAGE SUR VEHICUIE



.../...

V.3.2 - Essais de démarrage à la température de + 5° C

Les essais extérieurs sont effectués à une température de + 5° C environ selon le protocole suivant :

- débranchement de la tubulure d'arrivée d'essence sur le carburateur
- démarrage du véhicule ; l'essence se trouvant dans le carburateur est alors consommée, jusqu'à l'arrêt du moteur. Le démarrage est alors impossible, le carburateur étant exempt de toute trace de carburant.
- débranchement au niveau du cache-culbuteurs, du tuyau caoutchouc véhiculant les gaz de carter et effectuant la liaison du cacheculbuteurs au conduit d'admission.
- connexion de l'électrovanne située à la sortie du réservoir tampon sur le tuyau caoutchouc cité ci-dessus ;
- purge de l'ensemble du réacteur et du réservoir tampon avec de l'azot par l'intermédiaire du robinet de purge à l'entrée du réacteur. La purge permet d'une part de vérifier l'étanchéité de l'ensemble du montage et d'autre part d'éliminer toutes traces d'air pouvant entraîner une explosion avec l'hydrogène, lors de la dissociation. Les détails du montage sur le moteur sont donnés sur la figure 54.

L'essai de démarrage est effectué de la manière suivante :

 chauffage du réacteur pendant 15 secondes pour obtenir une température de 300° C puis alimentation du réacteur de catalyse avec le méthanol. La pression du réservoir tampon augmente régulièrement.
Dès que la pression du réservoir tampon atteint 0,5 bar, l'électrovanne permettant l'alimentation du moteur est ouverte et le démarreur actionné.

3 essais sont effectués en dissociant à chaque fois 10 ml de méthanol au bout d'environ 2 minutes. Le démarrage est immédiat, sans retour de flamme ; le moteur tourne pendant 10 secondes à 15 secondes environ avant de s'arrêter, le réservoir tampon ne contenant plus de gaz de dissociation.

A la suite de ces essais positifs, des essais en chambre froide à - 20° C sont engagés.



FIG. 54 : DETAILS DU MONTAGE SUR VEHICULE

V.3.3 - Essais de démarrage en chambre froide (- 15° C, - 20° C)

Les essais à l'extérieur ont permis de vérifier la fiabilité de l'ensemble du montage de dissociation, ainsi que la facilité de démarrage du moteur et ceci sans retour de flamme dans le réservoir tampon et le réacteur, la voiture est donc transportée en chambre froide pour y effectuer des essais à basse température (- 15° C et - 20° C).

Tous les éléments du montage de dissociation sont positionnés sur le véhicule avant qu'il ne soit enfermé dans la chambre froide.

Les indications des appareils de contrôle (débit méthanol, température, "laché" de démarreur, courant batterie et vitesse de rotation du moteur) sont relevées sur des enregistreurs situés à l'extérieur de la chambre froide.

La figure 55 montre la situation du véhicule en essai dans la chambre froide.

Les essais se sont déroulés de manière identique à ceux effectués à l'extérieur (à température ambiante). La seule différence réside dans le fait que le véhicule et son équipement sont introduits dans la chambre froide régulée à - 15 ou à - 20° C au minimum 16 heures avant le début des essais.

La figure 56 donne l'allure de la régulation de température du catalyseur pour une température extérieure de - 20° C. Les fils résistifs étant en contact direct avec le catalyseur la température n'a pu être régulée de manière très précise. (La température du catalyseur oscille entre 280° et 310° C). Le réacteur atteint 300° C environ 30 secondes après la mise en fonction du chauffage et l'injection du méthanol est alors effectuée.

.../...

and the second second





FIG. 55 : MISE AU POINT EN CHAMBRE FROIDE

TEMPERATURE DU CATALYSEUR ET SOLLICITATION DE LA BATTERIE EN FONCTION •• Fig. 56

DU TEMPS POUR UN DEBIT DE METHANOL DE 264 CM3/h

 $VVH = 2,16 h^{-1}$



Pour un débit de méthanol de 264 cm³/h, l'électrovanne permettant l'alimentation du moteur et le démarreur sont actionnés environ 2 minutes après le début de l'injection du méthanol dans le réacteur de dissociation.

Dans ces conditions, 1 essai à - 15° C et 2 essais à - 20° C sont effectués :

Essai nº 1 :

L'essai est effectué à - 15° C • Le démarreur est actionné 1,5 minute après la mise en route du chauffage. La surpression du gaz de dissociation dans le réservoir tampon ayant atteint la valeur de 1 bar, le moteur tourne (200 tr/mn) pendant 5 secondes environ.

Un deuxième démarrage est tenté 1 minute après le premier. Cette fois ci le moteur tourne au ralenti pendant 7 secondes. La vitesse de rotation atteinte est de 375 tr/mn.

Essai nº 2 :

Il concerne un essai de démarrage à - 20° C. Comme pour l'essai précédent, le démarreur est actionné 1,5 minute après la mise en route du chauffage - Une faible explosion se produit dans le moteur. Deux autres tentatives sont effectuées la première sans succès après 1 minute, l'autre après 2 minutes : le moteur tourne à faible vitesse de rotation.

Essai nº 3 :

C'est un essai de démarrage à - 20° C après que la pression du réservoir tampon ait atteint 1,5 bars en 2 minutes environ.

Le démarreur est alors actionné. Le moteur démarre franchement et tourne un instant très court (24 secondes) à haut régime (1 500 t/mn).

Un autre essai positif est effectué 2 minutes après le premier, le moteur atteint un régime de 375 t/mn pendant plusieurs secondes.

La figure 57 montre l'enregistrement de la vitesse de rotation en fonction du temps pour chacun des essais précités. L'origine du temps est prise au moment de la mise en route du chauffage.

•••/•••

B

Fig. 57 Démarrage à froid - 15 et - 20° C

Nb tours moteur en fonction du temps et de la pression du réservoir tampon.

TEMPS	(MN)	3	5			:	3		16	2	5			-	2			1	5]	MN
[]	=.	758		· ·			=		13				=	=		=				•
		455								R						=				
4					1	==		-ES	SAT N	-1 -	- 15				=	=				
															=	==				
				···						2					_					
1				1	1		=]==								=-			
				=		=			-1		==							1		
							=	-=-	FA		==							$\pm \equiv$	1	
							·	-=-	71						:=			.=	=	
[=			_		-		A		
				=		1 =	=	1	=		=	==						1	1	
1	-		2	1	-	12	-	-	1	Lio		1			1	1	_			1
1	1							SSAI.	Nº_2	·	20.0							1	1	
	• • • •									=										
	-	~]					P	nan	<u> </u>	B						-	2		
TEMPS	(MN)	3	5			3				3	5			1	2			1	,5	
	1		-								-					1				
$\pm =$						-		ESSA	-Nº -	3	20.	c							T	MN
1 =		12	ΞΞ			==	==	====	-P =	no_=	1.5	B			=					4
										=										
			=								=							=		1500
			=					<u></u>	1	=						1		=		1
			-=-						-=	=					=			-		
1 -	===		Ξ			==				=	=			==	E		=	=		
					9					=						1	-0	\equiv		1
			Ξ						==:		=			=-	=	<u>i —</u>	Ξ.			
		-	-													+==	=			1
				7.27	>		·			=						===	= 2	-		1000
			=			:								-		=-				
			-									3						-		
	_::		=								=					1	-			-
<u></u>																1		-		The .
+ - 1								=			-=-				-		-	=+		
			=	1					=	1-==					:= .					
12:			-								=		-	-		[2		-	500
+			Ξ						===			===								
			=								=	==			=					1.1
1.	=		=					==	= =	1: =	=				1.2			i=F		in the
			=		===				. :						E			T		
	==		E			=	=	-=			=	==_							-	
17			=					1 -=	-	-	:=-							1	1	
TEMPE	MN	-		<u> ·</u>	1-								<u> </u>				-0		12	
·		CONTRACTOR OF								100 Mar 1	3								-	

TEMPS(MN) 4

- 124 -

V.4 - Conclusion

L'application sur véhicule de la dissociation catalytique du méthanol a permis de concevoir un nouveau réacteur de catalyse.

Son adaptation sur un moteur nécessite la conception d'un montage spécifique comportant d'une part un réservoir tampon et d'autre part un système électrique. Celui-ci est alimenté sous 12 volts et pilote à la fois l'ensemble des commandes électriques du montage et le chauffage du réacteur de catalyse.

Dans ces conditions une voiture placée en chambre froide à - 20° C et alimentée au méthanol pur, démarre en 2 minutes sans difficulté.

Ces essais confirment l'excellente aptitude de combustion du gaz dissocié dans un large domaine d'inflammabilité (pas de réglage particulier de richesse) et sont en accord sur ce point avec la littérature (52, 53).

Par contre ces résultats ne sont pas en accord avec ceux annoncés par PETTERSSON et SJOSTROM (54). En effet ces auteurs affirment que l'énergie issue d'une batterie classique de véhicule n'est pas suffisante pour faire démarrer une voiture alimentée au méthanol à basse température. Notre système, par la réduction du réacteur de catalyse et par l'addition d'un réservoir tampon permet de le faire.



En matière d'énergie existent de nombreuses possibilités de substitution dans la plupart des secteurs sauf dans le domaine des transports où pour d'évidentes raisons de distribution et de définition technique des principaux moyens de locomotions il faut leur conserver des carburants sous forme liquide.

Le méthanol est alors le seul carburant envisagé avec comme principaux avantages :

- un rendement et une puissance plus élevés que le supercarburant classique
- une pollution à l'échappement réduite,

mais comme inconvénients :

- des moteurs spécifiques

- des problèmes de démarrage à froid.

Notre étude nous a permis de conclure que ce dernier inconvénient pouvait facilement être résolu en dissociant, par un procédé de catalyse hétérogène, le méthanol en OO/H_2 .

L'énergie nécessaire au procédé étant fournie par la batterie du véhicule en utilisant un système spécifique de matériel (injecteur, réacteur de catalyse, réservoir tampon ...).

Dans la première partie de notre travail, nous avons à la suite de l'étude bibliographique, isolé 3 types de catalyseur susceptibles de dissocier le méthanol : CuO/ZnO, Pd/Al_2O_3 et Rh-Fe/SiO₂ ou Al_2O_3 .

Parmi ces 3 formules nous avons choisi de travailler sur des catalyseurs supportés sur billes d'alumine.

La synthèse de 2 types de catalyseurs au palladium : ceux préparés à partir de chlorure ou de mousse de palladium (échange ionique de l'ion PdCl₄²⁻) et ceux préparés à partir de nitrate de palladium (précipitation de l'hydroxyde de palladium) a été réalisée.

Le choix des supports s'est porté sur des billes d'alumine microporeuses.

· 127 ·

Les performances catalytiques de ces catalyseurs du point de vue de la dissociation du méthanol montrent que les catalyseurs préparés à partir de nitrate de palladium sur alumine microporeuse sont plus actifs que les catalyseurs préparés à partir des chlorures et que si l'augmentation de la teneur en palladium favorise la conversion, l'ajout d'une terre rare se montre sans intérêt.

L'étude ne nous a toutefois pas permis d'obtenir des sélectivités CO/H₂ proches de 100 % relatées dans la littérature.

La dernière partie de notre étude concrétise les travaux précédents par la réalisation du réacteur de catalyse sur véhicule qui permet le démarrage d'un moteur fonctionnant au méthanol pur $a = 20^\circ$ C.

Cette étude pourrait être poursuivie dans 3 directions :

- essai de démarrage avec du diméthyléther (absence de métaux nobles, l'alumine suffirait).
- essai de fonctionnement sur véhicule avec des VVH plus élevées (10 h⁻¹ alors que nos essais ont été effectués à VVH 2 h⁻¹).
- Recherche de catalyseurs plus actifs et plus sélectifs CO/H2.

DEFINITIONS

Vitesse spatiale (VVH), correspond au débit de méthanol rapporté au volume de catalyseur

$$VVH = \frac{ml}{h}$$
 (CH₃OH) x $\frac{1}{ml}$ (catalyseur)

Taux de transformation global (TTG), est le rapport du nombre de moles CH₂OH disparues au nombre de moles CH₂OH introduites.

Taux de transformation partiel (TTP) en produit P, est le rapport du nombre de moles de CH₃OH ayant servi à former P, au nombre de moles de CH₃OH introduites.

Activité spécifique (AS), est la vitesse de réaction c'est à dire le nombre de moles de CH₃OH converties par heure, rapportée à l'unité de masse du catalyseur.

Selectivité (S) est le rapport entre le nombre de moles de méthanol ayant servi à former un produit P sur le nombre de moles de méthanol disparue.

ou encore

TTP $S = \frac{1}{TTG}$

* Dans le texte et dans la litterature activité peut parfois signifier taux de conversion. - 129 -

BIBLIOGRAPHIE

- 1 J.C. GUIBET, Rev. Inst. Français du Pétrole, 1985, 40.
- 2 J. FLORENTIN, Thèse docteur Ingenieur, Grignon, Mars 1985.
- 3 J.C. GUIBET, Journées du groupement Français de Coordination, Rueil Malmaison 6-7 Octobre 1982.
- 4 J. CLEMENCON, Nemoire Ingenieur CNAM Paris, 1982.
- 5 T.HIROTA, JSAE review, Mars 1981, 4.
- 6 S.W. COWLEY et S.C. GEBHARD, Colorado School of Mines, 1983.
- 7 T.A. BRABBS, NASA, Technical paper June 1978, 1247.
- 8 K. TAWARA, DOE IOWA State University, July 1982.
- 9 F. MORELLI, M. GIORGINI, R. GUERINI and R. TARTERELLI, J. catal., 1972, 27, 471.
- 10 K.V. RANANVJACHARY, D.K. GOWRI, R. RADHA and C.S. SWA, Indian J. chem., Mars 1982, 21 A.
- 11 Brevet Europeen 033 880. 24 Janvier 1981
- 12 I. CARRIZOSA , G. MUNEURA and G. CASTANAR, J. Catal., 1977, 49, 265.
- 13 L.G. GANICHENKO, Kinetika I Kataliz, Juillet 19678, 4, 924.
- 14 Brevet Européen 0100604. 01 Juillet 1983
- 15 Brevet Européen 0169953. 02 Août 1984
- 16 J. BARRERA, Thèse E.N. S.P.M., Rueil Malmaison 1983.
- 17 A. INURA, Y. INOUE and I. YASUMORI, Bull. chem. Soc. Japan, 1983, <u>56</u>, 2203.
- 18 E. DRUET, Thèse E.N.S.P.N, Rueil Malmaison 1983.
- 19 V.V. VESLOV and R.S. PHILIPENKO, Kinteka Kataliz 1971, 12, 4, 1507.
- 20 E. RAMAROSON, R.KIEFFER et A. KIENNESMAWN, J. Chem. Phys., 1982, 10, 79.

21 - Brevet 74 37 892, 10 Janvier 1974

22 - K. KOREMATSU, I. JAIKA and M. GABE SAE Paper 83 1298.

-130-

23 - W.J. BALL and D.G. STEWART, Brevet 78 18919, 23 juin 1978

24 - D.W. MCKEE, Faraday Soc., 1968, <u>64</u>, 8, 2200.

25 - J.Am. Chem. Soc. 60, 309, 1938. BRUNAUER, EMMET et TELLER

26 - V.V. VESELOV, G.A. CHERNAJA and T.A. LAVANJUK, Kat. i. Kat., 1982, 20, 83.

27 - P.PASCAL., Nouveau traité de chimie Minérale, Masson Ed. 1958, XIX, 577.

28 - Brevet Européen 74 00 803, 10 Janvier 1974.

29 - J. CAILLOD., Journées Pots catalytiques ISF/AFITE, Paris, 24 Janvier 1985.

30 - E. DRUET., Thèse E.N.S.P.N, Rueil Malmaison 1983, 144.

31 - Hand book of Chemistry and Physics, 41ème Ed, 2036.

32 - T.THOMPSON and C. DANCHIK., Analytical letters, 1975, 8, 10, 699.

33 - J.F. LEPAGE., Catalyse de contact, editions Technip, Paris, 1978, 598.

- 34 C .A. JOUENNE., Traité de Céramique et materiaux minéraux, Septima Ed. Paris, 1984.
- 35 C. MARCILLY et J.P. FRANCK, Rev. Inst. Français du Pétrole, 1984, 39, 13.

36 - J.C. SUMMERS and A.S. AUSEN, J. Catal., 1978, 52, 445.

37 _ J.P. BOITIAUX, J. COSYNS and S. VASUDEVAN, Elsevier Scientific Ed., Amsterdam 198

- 38 Société PSA, rapport interne.
- 39 B. SAMANOS, Thèse docteur Es. Sciences Physiques, Paris, 1971.

40 - J. TRANCHANT, Manuel de chromatographie, Masson Ed. Paris, 1963.

41 - Brevet Européen 0169953, 05 Février 1986.

42 - H. FUJITA et T. IMAI, Brevet Japonais 59 203 703, 6 Mai 1983.

43 - P. PASCAL, Nouveau traité de Chimie Minérale, Masson Ed., 1961, VI, 477.

- 44 J.F. LEPAGE, Catalyse de contact, TECHNIP Ed. Paris, 1978, 271.
- 45 Y. RYDDIN, R. HICKS and A. BELL, J. Catal., 1981, 70, 287.
- 46 S.E. HINDIN and S.W.WELLER, J. Phys. Chem., 1956, <u>60</u>, 1561.
- 47 H. YOON, M.R. STOUFFER, P.J. DUDT, F.B. BURKE and G.P. CURREAU "Symposium on Méthanol : Energing Fuel and Chemical Feedstock" AICHE 1984.
- 48 Brevet Européen 0133 778 27 Juillet 1984.
- 49 Y. TOKORO, K. HORI, T. NAGIRA, T. UCHIJIMA and YO YONEDA J. Chem. Soc. Japan, 1979, <u>12</u>, 1649.
- 50 Brevet Européen 0155 868, 20 Février 1985.

51 - J. WEISMANN, Publication de l'Inst. Français du Pétrole, TECHNIP Ed., Paris, 1970.

52 - N.D. BRINKMAN and R.F. STEBAR, SAE paper 850217.

53 - A. KONIG, K.W. ELLINGER and K. KORBEL, SAE paper 850573.

54 - L. PETTERSSON and K. SJOSTROM, VII Symp. Carburants alcoolisés, Paris, Oct 86, 57.