Université Lille1
Sciences et Technologies

N° d'ordre : 41343

Université de Lille 1, Sciences et Technologies

HABILITATION A DIRIGER DES RECHERCHES

Approche intégrée catalyseurs/réacteurs pour une amélioration des performances en oxydation sélective des alcanes

Axel LÖFBERG

Chargé de Recherche CNRS

Soutenue le 19 décembre 2013

Jury :
Rapporteurs :
Dr Christian GUIZARD, Directeur de Recherche CNRS, Institut Européen des Membranes, Montpellier
Dr Claude MIRODATOS, Directeur de Recherche CNRS, Ircelyon, Villeurbanne
Dr Cuong PHAM-HUU, Directeur de Recherche CNRS, Institut de Chimie et Procédés pour l'Energie l'Environnement et la Santé, Strasbourg
Membres :
Pr. Elisabeth BORDES-RICHARD, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Villeneuve d'Ascq
Pr. Franck DUMEIGNIL, Professeur, Université de Lille 1, Villeneuve d'Ascq
Pr. Rose-Noëlle VANNIER, Professeur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Villeneuve d'Ascq

© 2014 Tous droits réservés.

Table des matières

Curriculum Vitae 5
Activités professionnelles 5
Etudes 5
Enseignement/encadrement 6
Animation et management de la recherche 7
Transfert technologique, relations industrielles et valorisation 9
I – Introduction générale 10
I.1 Intensification des procédés 12
I.2 Application à l'oxydation sélective 15
I.2.1 Introduction au découplage rédox 16
I.2.2 Introduction aux réacteurs structurés 18
II – Réacteur Catalytique à Membrane dense 19
II.1 Introduction 19
II.2 BIMEVOX 22
II.2.1 Perméation et réactivité de membranes polies 23
II.2.2 Comportement transitoire en RCMD, réactivité de membranes dépolies 28
II.2.3 Matériaux composites 36
II.3 BIMO 37
II.3.1 Réactivité des systèmes BiMo en RCMD, oxydation du propène 40
II.4 Conclusions et perspectives 45
III – Réacteurs structurés 46
III.1 Introduction : microréacteurs et réacteurs structurés 46
III.1.1 Mise en œuvre de réacteurs à revêtement catalytique 49
III.1.2 Revêtements catalytiques, approche méthodologique 51
III.2 ODH du propane sur VO_x/TiO_2 55
III.3 Dépôt contrôlé de VO_x / TiO_2 57
III.4 Dépôt du support TiO_2 59
III.4.1 Dépôts de couches par voie sol-gel sur plaques d'aluminium, ... 59
III.4.2 Dépôt sur inox à partir de suspensions 61

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

III.5 Elaboration d'une couche primaire de protection.....63
III.6 Propriétés catalytiques des systèmes structurés.....66
III.6.1 Plaques VO_x/TiO_2/Inox.....66
III.6.2 Mousses catalytiques.....70
III.7 Conclusions et perspectives.....73
IV – Reformage sec du méthane.....75
IV.1 Introduction.....75
IV.1.1 Résultats.....76
IV.2 Reformage sec en régime périodique.....79
V – Conclusion générale.....82
Production scientifique.....84

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

CURRICULUM VITAE

LÖFBERG, Axel Kaj Johan

Né le 22 juin 1967 à Stockholm (Suède)
Double nationalité française et suédoise, marié, sans enfant.

Activités professionnelles

01/2006: Chargé de Recherche 1ère Classe au CNRS affecté à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UMR 8181), issue de la fusion des UMR 8010 et 8012.

10/2001: Chargé de Recherche 1ère Classe au CNRS affecté au Laboratoire de Catalyse de Lille (UMR CNRS 8010) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

10/1997: Chargé de Recherche 2nde Classe au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) affecté au Laboratoire de Catalyse de Lille (UPRESA CNRS 8010) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille

11/1996-10/97: Post-doctorat au Laboratoire de Catalyse (URA CNRS 402) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille dans le cadre d'un projet de collaboration avec FINA Research S.A. (Groupe PetroFina).

Etudes

1990-96 **Doctorat en Sciences (chimiques)** Université Libre de Bruxelles - 3 octobre 1996
Grade obtenu avec *La Plus Grande Distinction*
Thèse principale: "Le carbure de tungstène en catalyse: Etude de la préparation de catalyseurs massiques et de leurs propriétés pour les réactions alcane-deutérium"
Thèse annexe: "Une étude microscopique et spectroscopique en chimie des surfaces permettrait d'élucider l'état chimique de l'oxygène contenu dans le volume du catalyseur lors de la réaction de réduction du NO en régime cinétique oscillatoire."
Directeur de thèse: Professeur A. Frennet
Lauréat du Prix Stas de l'Académie royale des Sciences, Lettres et Beaux-Arts de Belgique (Décembre 1996)
Boursier de la Fondation Universitaire D. et A. Van Buuren (ULB).

1989 **Licence en Sciences chimiques** Université Libre de Bruxelles
Grade obtenu avec *Distinction*
Mémoire: "Analyse du sens thermodynamique des notions d'hydrogène "réversible" et "irréversible", utilisées lors de la caractérisation de catalyseurs métalliques par chimisorption de H_2"

1985 **Baccalauréat européen** Ecole européenne (Bruxelles I), Section francophone - options scientifiques

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

Enseignement/encadrement

Mes activités d'enseignement et de formation concernent essentiellement l'encadrement d'étudiants en thèse, en stage post-doctoral ou en stage de formation (DEA, Masters, …).

Thèses

- Thierry GIORNELLI (Bourse UTC, 2001-2004, soutenue le 29/11/04) : « Optimisation et caractérisation de dépôts de catalyseurs VO_x/TiO_2 sur parois métalliques pour réacteurs structurés. Application à l'oxydation déshydrogénante du propane », Dir. E. BORDES-RICHARD
- Hervé BODET***** (Bourse MERT 2004-2007, soutenue le 13/12/2007) : « Céramiques denses comme réacteur membranaire pour l'oxydation ménagée des hydrocarbures », Dir. E. BORDES-RICHARD
- Chanapa KONGMARK***** (Bourse d'Etat thaïlandais, 2006-2009, soutenue le 7/5/2010) : « Nouvelles céramiques conductrices par ions oxyde pour pile à combustible ou réacteur catalytique à membrane dense », Dir. E . BORDES-RICHARD & R.N. VANNIER
- Adil ESSAKHI (ANR « Millicat », 2007-2010, soutenue le 13/02/2012) : « Réacteurs structurés pour la catalyse. », Dir. E. BORDES-RICHARD et A. LÖFBERG
- Jesus GUERRERO (Bourse MERT Univ. Lille1, 2012-2015) : « Valorisation du méthane par reformage sec en régime non-stationnaire, application du réacteur à alimentation périodique » Dir. L. JALOWIECKI-DUHAMEL et A. LÖFBERG

Post-doctorants

- Philippe MALFOY (1997-1998) post-doctorat, contrat industriel PétroFina
- Hui LU (2005-2006), "Bismuth-based ionic conductors and their applications as membrane reactors for propane conversion"
- Svetlana HEYTE (2009-2010) post-doctorat, contrat industriel Adisseo.
- Stéphane HONNART (2011-2012), contrat industriel Dexera.
- Alexey TYUNYAEV (2012-2013) post-doctorat, contrat industriel Adisseo.

Stages de formation

- Anne-Sophie MAMEDE (DEA, USTL 2000)
- Fabien NEGRIER (Thèse, Univ. Paris VI, 6 mois, 2001)
- Samir BENAISSA (DEA, UTC, 2002)
- Mohamed TAOUTI (Thèse, Univ. de Laghout - Algérie, 3 mois, 2002)

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

- Salaheddine BOUJMIAI (DEA, USTL, 2003)
- Siham BARAMA (Thèse, USTBH – Algérie, 1 an, 2006/7)
- Alin-Alexandru PARASCHIVU (Erasmus-ENSCL, 6 mois, 2010)
- Rafik BENRABAA (Thèse, USTBH – Algérie, 6 mois, 2011)
- Liu CHANG (Master 2, Univ. Lille1, 2011)
- Gaëtan PERRUSSEL (Master 2, Ecole Centrale Lille, 2012)

Animation et management de la recherche

Activités internes à l'UCCS

Depuis 1998 : gestion informatisée des gaz dans le Laboratoire (équipe Catalyse Hétérogène)

1999-2008 : gestion du site web du Laboratoire

1999-2008 : gestion des ressources bibliographiques du laboratoire, correspondant PubliCNRS puis HAL.

2001-2005 : membre du Conseil de Laboratoire

2001-2008 : correspondant formation du Laboratoire

Activités externes à l'UCCS

Membre extérieur de la **commission de spécialistes de la section 31**, Université des Sciences et Technologies, de 2001 à 2004 puis de 2007 à 2009.

Membre extérieur de la **commission unique de spécialistes** de l'Ecole Centrale de Lille de 2007 à 2009.

Membre élu (SNCS-FSU) de la **section 14 « Chimie de coordination, catalyse, interfaces et procédés » du Comité national (CoNRS)** depuis septembre 2012, mandat 2012-2016.

Membre élu (SNCS-FSU) de la **CID 50 « Gestion de la Recherche » du Comité national (CoNRS)** depuis février 2013, mandat 2012-2016.

Depuis juin 2012, **correspondant scientifique** pour le compte de l'Institut de Chimie du CNRS auprès de l'ERA-Net « CAPITA - Catalytic Processes for Innovative Technology Applications » [1].

Membre du **Conseil de Développement de Lille Métropole** au titre du SNCS-FSU (collège économique) depuis 2010 (mandat 2010-2014); co-pilote du groupe de travail

1 - http://www.era-capita.eu/

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

« Intersyndicats » du Conseil de Développement, membre du Conseil de Gouvernance du Plan Métropolitain de Développement Economique (2010-2012).

Organisation de manifestations scientifiques

J'ai assuré le *Secrétariat général* du Comité d'organisation et du Comité scientifique du **6th World Congress on Oxidation Catalysis**. Ce congrès s'est tenu à Lille en juillet 2009 [2] (500 participants). Il a été organisé conjointement par l'UCCS (E. Bordes-Richard, co-chairperson) et le Laboratoire de Catalyse de l'Université catholique de Louvain (P. Ruiz, co-chairperson). Après la tenue du congrès une centaine de communications ont été sélectionnées et invitées à soumettre un manuscrit pour publication dans un volume spécial de la revue Catalysis Today dont je suis co-éditeur (avec E. Bordes-Richard, E. Gaigneaux, E. Payen, P. Ruiz). Au terme de la procédure habituelle d'examen, 78 articles ont été retenus dans ce volume spécial [3].

J'ai également participé au *Comité d'organisation* de la seconde édition de la Conférence Internationale **« A Greener Chemistry for Industry » (GCI 2011)** qui s'est tenue à Villeneuve d'Ascq du 10 au 14 Décembre 2012 [4].

L'UCCS a organisé à Munich (Allemagne) en juillet 2012 un symposium international intitulé **Synfuel2012** [5] comme colloque « satellite » à l'International Congress on Catalysis (ICC) qui se tenait dans cette même ville les jours suivants. J'ai activement contribué à l'*organisation* de cette manifestation qui a obtenu un grand succès (210 participants, 53 communications orales donc 5 conférences invitées et 10 keynotes, 100 posters).

J'ai également participé au *comité d'organisation* du XIème Symposium International sur « Environnement, Catalyse et Génie des Procédés » (**ECGP'11**) qui a réuni à Villeneuve d'Ascq près de 120 participants les 26, 27 et 28 Juin 2013 [6].

Enfin, j'ai coordonné la préparation de la candidature de la Section régionale de la Société Chimique de France pour l'organisation du **congrès SCF'2015**, candidature qui a été retenue par le bureau du Conseil d'Administration de la SCF. Je suis donc membre du *Comité d'organisation* de SCF'15.

2 - http://www.6wcoc.org
3 - "Towards an integrated approach in innovation and development" , Proceedings of the 6th World Congress on Oxidation Catalysis Lille, France, 5-10 July 2009,
Catal Today, Volume 157, Vol. 1-4, pages 1-466 (2010)
Edited by Elisabeth Bordes-Richard, Eric M. Gaigneaux, Axel Löfberg, Edmond Payen and Patricio Ruiz
4 - http://www.ensc-lille.fr/actu/GCI2011/index_fr.html
5 - http://www.synfuel2012.org/
6 - http://www.amcemorocco.ma/ECGP11/FR/

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

Transfert technologique, relations industrielles et valorisation

- Projet de recherche industriel tripartite (Adisseo, UCCS, LGPC-Villeurbanne)

En 2009, nous avions effectué une étude exploratoire de faisabilité de dépôts de matériaux catalytique sur des parois métalliques. Ces travaux ont permis de définir les conditions de prétraitement des matériaux substrats (plaques et mousses) afin de stabiliser la phase active. Des essais comparatifs ont été réalisés afin de déterminer le gain potentiel offert par la structuration du réacteur catalytique. Interrompu en 2011 en attente de évaluation économique effectuée par le partenaire industriel, ce projet a été repris en 2012 afin d'apporter des données complémentaires, avant d'engager une étude plus approfondie du système (Adisseo, UCCS).

- Projet de développement d'un catalyseur (DEXERA)

Depuis 2011, je suis responsable d'un projet de développement d'un catalyseur d'oxydation sélective d'un composé aromatique substitué, intermédiaire de fabrication d'un polymère. Cette collaboration comporte la mise à disposition d'un test catalytique et l'assistance dans la mise au point du catalyseur industriel ainsi que celle des conditions opératoires. Cette collaboration a été renouvelée jusqu'en mai 2013 (Convention DEXERA - Univ. Lille1), et fait actuellement l'objet d'une évaluation pour un projet de plus grande envergure.

- Demande de brevet

Un brevet est en cours d'évaluation auprès de la SATT Nord pour la valorisation des travaux réalisés par M. J. Guerrero (Thèse en cours) sur le reformage sec du méthane.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

I – INTRODUCTION GENERALE

Depuis quelques décennies, on assiste à une progressive prise de conscience des limites d'un développement économique basé exclusivement sur l'utilisation de ressources non renouvelables, que ce soit en matières premières qu'en énergie, et sans considération sur l'impact environnemental et sociétal d'un procédé de transformation.

Le plus souvent, les solutions restent toutefois basées sur des solutions « end of pipe » visant à corriger l'impact du procédé de manière ponctuelle. Au mieux, les procédés sont adaptés pour réduire certains impacts à la source.

Une approche holistique de cette question a été proposée à la fin des années 80, en particulier par Frosch et Gallopoulos [7], développée par la suite notamment par Allenby [8], et reprise dans l'ouvrage de Erckman [9]. Cette approche consiste à ne pas considérer un processus industriel comme cloisonné mais comme un véritable écosystème dont les flux de matière et d'énergies sont comparables à ceux d'un écosystème biologique, d'où la terminologie *d'écologie industrielle*. Ainsi, les systèmes industriels actuels peuvent être décrits par un écosystème de type I (Figure 1) dans lequel ressources et déchets sont illimités. En revanche, un système biologique se caractérise par un écosystème de type III, dans lequel seule une source d'énergie extérieure (typiquement l'énergie solaire) est nécessaire pour alimenter un écosystème dans lequel les déchets des uns sont les matières premières des autres. Si un processus industriel peut difficilement aboutir à un écosystème parfait de type III, il peut néanmoins s'approcher de celui de type II moyennant une interaction forte entre les différents intervenants de ce processus, depuis le producteur de ressources premières aux consommateurs en passant par les processeurs de déchets et des matériaux.

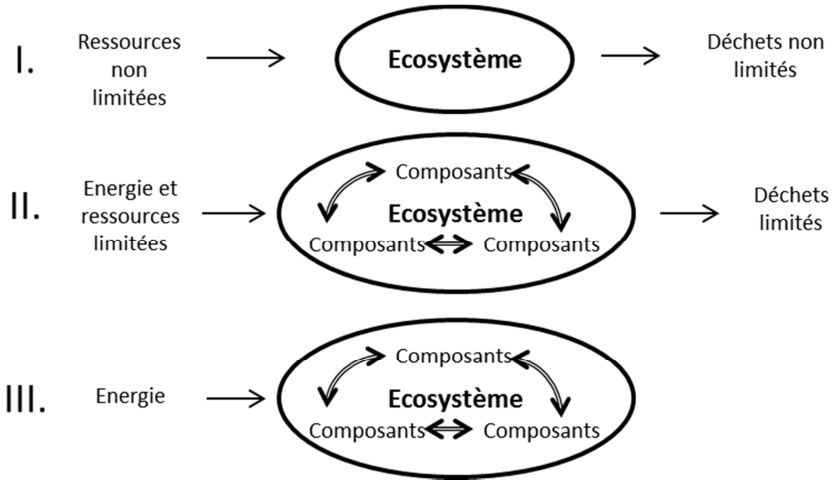

Figure 1 - Différents types d'écosystèmes d'après Erckman et Allenby [9]

7 - R.A. Frosch, N. E.Gallopoulos, «Strategies for Manufacturing», Scientific American, vol. 261, n°3, (1989) 94
8 - B. Allenby, Progress in Industrial Ecology - An International Journal, Vol. 3, Nos 1/2 (2006) 28
9 - S. Erckman, *Vers une écologie industrielle*, Editions-Diffusion Charles Léopold Mayer, Paris (2004)

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

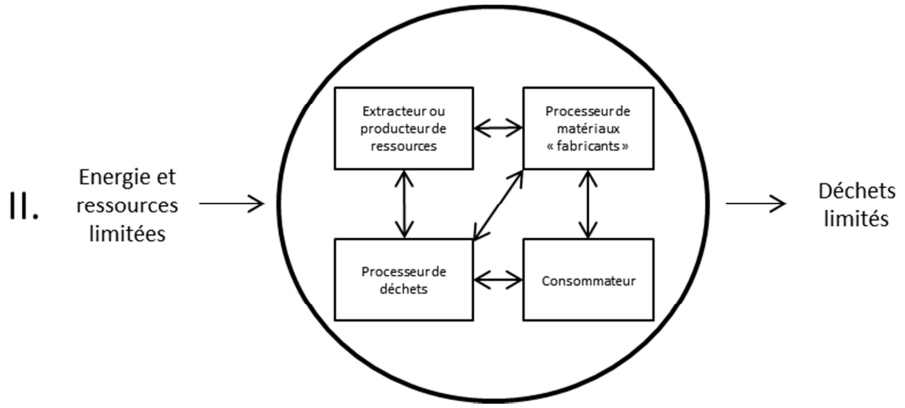

Figure 2 – Ecosystème industriel idéal d'après Erckman et Allenby [9]

Cette vision basée sur l'interaction des différents intervenants, définie ensuite comme « symbiose industrielle », a été mise en pratique bien avant qu'elle ne soit conceptualisée. La ville de Kalundborg au Danemark constitue l'exemple type de cette démarche d'écologie industrielle.

Au-delà de cet exemple pratique, la notion d'écologie industrielle peut paraître très conceptuelle. On constate néanmoins qu'une telle approche holistique est de plus en plus en vogue, notamment dans des études émanant des milieux industriels. Ainsi, le CEFIC (Conseil Européen des Industries Chimiques) a produit en 2011 un rapport intitulé *« The chemical industry in Europe: Towards Sustainability* » [10] qui base le futur développement de l'industrie chimique sur trois piliers, celui de la « planète », donc sur des considérations environnementales, celui des « gens » avec des considérations sociétales et enfin celui du « profit » avec des enjeux purement économiques.

L'association SPIRE (Sustainable Process Industry through Resource and energy Efficiency) qui regroupe les plus grands industriels européens, notamment de la chimie, ainsi que des centres de recherche a également produit très récemment [11] une « feuille de route » particulièrement intéressante en identifiant les grands défis que l'industrie de transformation en général devra relever dans un avenir très proche. Sans jamais citer l'écologie industrielle proprement dite – dont la terminologie a sans doute une connotation devenue entretemps trop « politique » – ce rapport inclut nommément la symbiose industrielle comme un des éléments clés du futur développement de cette industrie.

De fait, cette feuille de route revendique une véritable vision holistique et intersectorielle sur la manière de surmonter ces défis sociétaux en considérant notamment les producteurs de ressources, les aspects logistiques, le recyclage des déchets ainsi que le

10 - http://www.cefic.org/Documents/Learn%20and%20Share/Cefic_Sutainability_Report2011-2012.pdf
11 - http://www.spire2030.eu/uploads/Modules/Documents/spire-roadmap_september_2013_pbp_03.pdf

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

comportement des consommateurs en plus des aspects plus traditionnels du développement industriel.

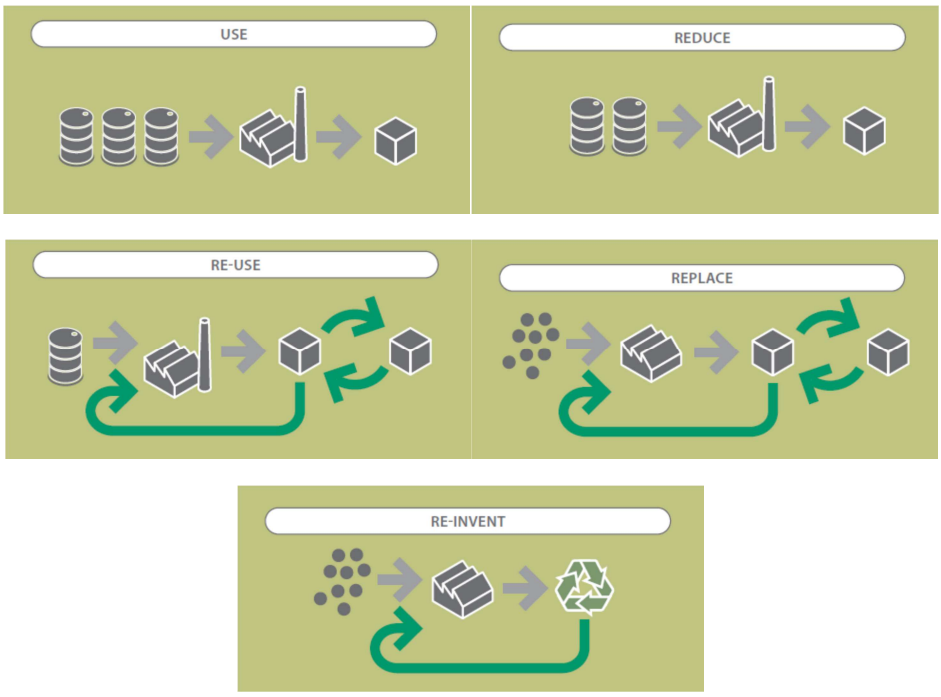

Figure 3 – Vision de l'évolution de l'industrie de transformation (SPIRE Roadmap [11])

De manière plus concrète, elle décrit une évolution de l'industrie de transformation (Figure 3) impliquant une réduction progressive des ressources employées (REDUCE), le recyclage croissant (RE-USE), le remplacement progressif des ressources (REPLACE), notamment pétrolières, vers des ressources renouvelables. Mais plus important, elle postule la nécessité aussi de « réinventer » les procédés existant par le développement de nouveaux matériaux et de nouvelles technologies de transformation de ceux-ci (RE-INVENT).

Evidemment, l'industrie chimique n'aura pas attendu ce rapport pour réinventer des procédés afin de les rendre, notamment, plus efficaces, plus sûrs et plus économes en ressources. Si l'approche est souvent plus pragmatique et moins globale elle se base entre autres sur un concept qui s'en approche sur de nombreux aspects : l'*intensification des procédés*.

I.1 Intensification des procédés

Le développement d'un procédé chimique industriel débute en général par la mise au point d'une nouvelle réaction qui, par la matière première mise en œuvre, ou le produit formé, présente un avantage par rapport à un procédé existant ou répond à un nouveau besoin/marché. Souvent cette réaction est *mise au point à l'échelle du laboratoire* dans un premier temps. Il s'en suit une étape *d'up-scaling vers une production à l'échelle industrielle* faisant intervenir tout le savoir-faire en génie chimique et catalytique pour faire face aux

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

conditions de transferts de matière et de chaleur souvent drastiquement différents en comparant les réacteurs de laboratoire et ceux de production.

Lorsqu'un procédé aboutit à la phase d'exploitation industrielle et commerciale, le développement peut se poursuivre en vue d'une amélioration de la productivité. Elle peut être obtenue en intervenant sur la chimie de la réaction, et notamment par le développement de nouveaux catalyseurs, ou sur le procédé industriel, ces deux aspects étant évidemment très étroitement liés. Toutefois, une fois le procédé opérationnel, le type de réacteur employé est rarement remis en cause car cela reviendrait à développer un tout nouveau procédé. Les marges de manœuvre sont donc limitées.

Il est toutefois possible d'envisager cette démarche autrement, en *considérant la façon de mettre en œuvre des réactions à l'échelle industrielle dès l'étape des recherches en laboratoire*. Cette approche permet d'intégrer le réacteur chimique dans un ensemble plus vaste de contraintes concernant l'ensemble du procédé. Celui-ci n'est plus vu comme une somme d'opérations unitaires ayant chacune son efficacité ou sa productivité mais comme un tout. C'est le sens général du concept *d'intensification des procédés*. Bien que n'étant pas nouveau en soi – les bases de cette démarche ont été posées à partir des années 80 – il prend tout son sens si l'on considère les préoccupations actuelles pour une utilisation rationnelle de l'espace, pour un environnement plus sain et pour une croissance économique forte et durable.

On peut résumer le concept en se référant à la définition donnée par Stankiewicz et al. [12] : « L'intensification d'un procédé consiste à développer des appareils et des techniques innovantes qui, comparés à ceux utilisés de manière courante de nos jours, sont susceptibles d'apporter des améliorations substantielles dans la fabrication et le fonctionnement des installations. Il s'agit notamment de diminuer fortement le rapport entre la taille des équipements et les capacités de production, et de diminuer également la consommation d'énergie ainsi que la quantité de déchets produits afin, à terme, de résulter en une technologie plus économique et plus durable ».

L'intensification des procédés vise donc à assurer le développement de procédés **plus efficaces, plus sûrs** et **moins coûteux en énergie comme en atomes**.

Il s'agit d'une démarche complexe qui doit prendre en considération l'ensemble du procédé lui-même mais aussi tout son environnement économique, écologique et social et s'inscrit donc parfaitement dans la notion de symbiose industrielle décrite plus haut à une échelle plus globale. Elle nécessite donc une forte multidisciplinarité et donne une vision plus générale du concept que celle, initiale, qui visait plus spécifiquement la miniaturisation des procédés et des réacteurs [13, 14].

12 - A.I. Stankiewicz, J.A. Moulijn, Chem. Eng. Prog. Vol. 96/1 (2000) 22
13 - J.R. Burns, C. Ramshaw, Trans. IchemE, 77 (1999) 206
14 - C. Ramshaw, Green Chem. 1 (1999) 15

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

D'autres définitions de l'intensification des procédés existent [15,16] mais toutes ont en commun les mots-clés : *innovation* et *substantiel.* D'une part il doit se distinguer d'une approche conventionnelle de génie chimique pour l'optimisation et la conception du procédé (innovation) et, d'autre part, l'objectif n'est pas d'obtenir une amélioration de quelques pourcents de rendement mais un véritable saut qualitatif et quantitatif dans la gestion et l'optimisation d'une unité industrielle (substantiel).

Si on décline ces principes pour un procédé chimique, on peut développer ces différents aspects de la manière suivante :

Efficacité : Elle est directement liée à un meilleur contrôle de l'environnement de la réaction, en particulier des transferts de chaleur et de matière et donc de la température, permettant de meilleurs rendements, conversions et sélectivités. Les pertes de matières premières et la consommation d'énergie doivent être limitées ainsi que les besoins de purification et de gestion des déchets.

Sécurité : La sécurité des procédés chimiques peut être considérablement améliorée dans le cas d'utilisation de réacteurs de plus petite taille. Le meilleur contrôle de la température doit permettre de limiter les risques d'emballement de la réaction et donc d'explosion dans le cas de réactions fortement exothermiques. En cas d'incident, les conséquences peuvent également être réduites par la mise en œuvre de quantités de matières inférieures. Ainsi, il a été calculé [17] que l'application des principes de miniaturisation et d'intensification des procédés auraient permis de faire fonctionner l'usine de fabrication de pesticides de Bhopal en Inde avec la même productivité et, à tout instant, un stock de seulement 10 kg d'isocyanate de méthyle, à comparer aux 40 tonnes libérées lors de la catastrophe de 1984 !

Coûts : L'objectif ici est d'assurer une optimisation des coûts sur l'ensemble du procédé depuis celui des terrains nécessaires (surfaces au sol), des investissements en matériel et de la maintenance du système, sans oublier le coût de la matière première, de l'énergie consommée et de la gestion des déchets nécessaires à son fonctionnement.

En pratique, l'intensification des procédés peut se concrétiser essentiellement [18] de deux manières. D'une part par l'intégration fonctionnelle, à savoir la combinaison de plusieurs opérations (mélange, séparation, échange de chaleur, …) au sein d'une seule unité avec, par exemple, des réacteurs-échangeurs [19] ou des réacteurs permettant l'apport contrôlé des réactifs ou la séparation d'un produit (réacteurs à membrane catalytique [20],

15 - A.I. Stankiewicz, J.A. Moulijn, Process intensification, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 1920-1924
16 - T. Van Gerven, A. Stankiewicz, Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 2465
17 - D.C. Hendershot, Chem. Eng. Prog. Vol. 96/1 (2000) 35
18 - P. Lutze, R. Gani, J.M. Woodley, Chem. Eng. Process. 49 (2010) 547
19 - Z. Anxionnaz, M. Cabassud, C. Gourdon, P. Tochon, Heat exchanger/reactors (HEX reactors): Concepts, technologies: State-of-the-art, Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 47 (2008), 2029.
20 - Exemples: "Catalysis in membrane reactors. Proceedings of the 9th International Conference on Catalysis in Membrane Reactors." (France), 2009, A. Giroir-Fendler, N. Guilhaume, J.-A. Dalmon, D. Farrusseng and M. Pera-Titus Eds, Catalysis Today 156 3-4 (2010)

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

...). L'autre approche est la réduction drastique de la taille des réacteurs (microréacteurs). Souvent ces deux approches sont effectuées simultanément (microéchangeurs [21], micromélangeurs, …).

I.2 Application à l'oxydation sélective

Depuis 50 ans la catalyse d'oxydation sélective des hydrocarbures (C_1-C_8) représente environ 25 % des procédés catalytiques en pétrochimie et chimie de base. Elle intervient dans notamment dans la synthèse de monomères et d'intermédiaires chimiques destinés à l'industrie des polymères.

A noter que l'on utilise la terminologie d'oxydation « sélective » par opposition à l'oxydation totale en CO_x (CO_2 et/ou CO). Toutefois plusieurs autres terminologies sont utilisées dans ce domaine en particulier celles d'*oxydation partielle* et d'*oxydation ménagée*. D'autres réactions entrant dans cette catégorie des oxydations sélectives ont une appellation plus spécifique en fonction du type de produit obtenu : *époxydation*, *oxydation déshydrogénante*, *ammoxydation* (insertion de N), *oxychlorination* (insertion de Cl). Enfin, le *couplage oxydant* se caractérise par une augmentation du nombre de carbone dans le produit hydrocarbure par formation de liaisons C-C.

Plus récemment, les alcanes (C_1-C_4), obtenus lors du raffinage du pétrole, ont fait l'objet d'études poussées dans le but de les substituer aux alcènes correspondant. Mais cela demeure encore aujourd'hui un défi. A ce jour, seul quelques exemples de développement industriels ont vu le jour. L'oxydation du n-butane en anhydride maléique constitue sans aucun doute le plus bel exemple. L'oxydation du propane en acide acrylique [22] connait de ce point de vue un intérêt croissant de même que celle de l'éthane en acide acétique puisqu'elles ont atteint le stade pilote [23].

Le couplage oxydant du méthane en éthane et éthylène, comme l'oxydation déshydrogénante (ODH) des C_2-C_4 ne sont pas industrialisés car les catalyseurs ne sont pas assez performants. Pourtant les réactions d'ODH présentent l'avantage d'être exothermiques et directes comparées aux déshydrogénations simples (endothermiques et équilibrées).

La principale difficulté des réactions d'oxydation sélective est la réactivité importante des produits de réaction, souvent supérieure à celle des réactifs de départ. L'oxydation totale en CO_x, notamment lorsque O_2 est utilisé comme oxydant, est souvent favorisée et il en découle que, typiquement, la sélectivité diminue avec l'augmentation du degré de conversion du réactif. Les meilleurs rendements en produits sont donc rarement obtenus à fort taux de conversion.

21 - J.J. Brandner, L. Bohn, T. Henning, U. Schygulla, K. Schubert, Heat Transfer Engineering, 28:8-9 (2007), 761
22 - A. Godefroy, G.S. Patience, T. Tzakova, D. Garrait, J.-L. Dubois, Chem. Eng. Technol., 32 No. 3 (2009) 373–379
23 - E. Bordes-Richard, J. Védrine, Techniques de l'Ingénieur, Catalyse et procédés catalytiques, J1215 (2013)

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

C'est donc dans le domaine des réactions d'oxydation sélective que des avancées majeures peuvent être attendues en modifiant le procédé, tant en terme d'augmentation de productivité pour des réactions existantes qu'en terme d'évolution des sources de carbone pour, entre autres, la pétrochimie.

Plusieurs pistes peuvent être explorées. D'une part, la voie « traditionnelle » consiste à améliorer les formulations des catalyseurs utilisés dans des réacteurs catalytiques habituels (lit fixes ou fluidisés). L'autre voie, répondant au concept d'intensification des procédés, consiste à explorer d'autres façon de mettre en œuvre la réaction catalytique afin d'optimiser, voire de supprimer, certaines contraintes néfastes à la productivité du système.

Cette approche nécessite d'intégrer le mode de mise en contact du catalyseur dans le réacteur dès la conception, que ce soit à l'échelle du laboratoire ou à celle du développement industriel.

C'est cette approche intégrée catalyseur-réacteur qui est au cœur de ma démarche scientifique.

Elle sera illustrée dans la suite de ce manuscrit de deux façon : par le *découplage rédox* et par l'utilisation de *réacteurs structurés*.

I.2.1 Introduction au découplage rédox

La plupart des réactions d'oxydation sélective obéissent au mécanisme redox de Mars et Van Krevelen [24]:

$HC + KO \rightarrow PO + K (+ H_2O)$ $k_1, V_{red\text{-}K}$ (1)

$K + O (air) \rightarrow KO$ $k_2, V_{ox\text{-}K}$ (2)

où KO et K représentent les formes respectivement oxydée et réduite du catalyseur, HC l'hydrocarbure et PO le produit d'oxydation ménagée.

Dans un réacteur traditionnel co-alimenté en oxygène et en hydrocarbure, ces deux étapes ont lieu simultanément, et à l'état stationnaire le catalyseur (volume et surface) se trouve dans un état plus ou moins réduit en fonction des conditions opératoires. Compte tenu des limites d'explosibilité des mélanges, les marges de travail sont étroites et conditionnent de manière importante l'activité et, surtout, la sélectivité et la productivité en PO des catalyseurs.

L'espèce oxygène réputée sélective est l'oxygène nucléophile (O^{2-}) provenant du réseau du catalyseur. Par opposition, les espèces électrophiles (O_2^-, O_2^{2-}, O^-) adsorbées à la surface du catalyseur conduisent en règle générale à la formation de CO et CO_2 [25].

24 - P. Mars, D.W. van Krevelen, Chem. Eng. Sci. 3 (1954) 41–59
25 - J. Haber, in *Perspectives in Catalysis*, J.M. Thomas, K.I. Zamaraev (Eds.), Blacwell Science Publishers, Oxford (1992)

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

Le **découplage rédox** consiste à dissocier les deux étapes du mécanisme, et présente des avantages importants compte tenu de l'absence d'oxygène gazeux lors de la mise en contact du catalyseur avec l'hydrocarbure :

- la teneur en hydrocarbure n'est plus limitée par l'explosibilité du mélange,
- l'hydrocarbure non converti est plus facilement recyclé,
- la sélectivité peut être améliorée en contrôlant la quantité et la qualité (plus ou moins nucléophile) de l'oxygène à la surface du solide.

Ce découplage peut être réalisé de plusieurs manières :

- *Découplage spatial* : les deux réactions sont mises en œuvre dans des réacteurs différents et le catalyseur est transporté d'un réacteur à l'autre (réacteur à lit circulant, RLC). Il s'agit du seul cas de découplage rédox ayant à ce jour connu un développement industriel, qui a malheureusement été interrompu faute de rentabilité économique (oxydation du n-butane en anhydride maléique par DuPont de Nemours) [26, 27].
- *Découplage temporel* : Plus abordable à l'échelle du laboratoire, cette méthode consiste à alimenter un réacteur à lit fixe (ou fluidisé) de manière périodique en alternant les flux réducteurs et oxydants. Difficilement réalisable à l'échelle industrielle, ce type de découplage permet néanmoins d'étudier les catalyseurs utilisés en lit circulant.
- *Découplage en continu* : Le catalyseur, sous forme de membrane dense, fait office de séparateur entre deux compartiments du réacteur, l'un alimenté avec l'hydrocarbure, l'autre avec l'oxygène. Ce dernier est dissocié par le catalyseur, diffuse sous forme ionique (O^{2-}) au travers de la membrane et réagit sur la face opposée.

Dans les deux premiers cas le catalyseur fonctionne **en régime transitoire ou transitoire forcé**. Une bonne compréhension des mécanismes d'oxydo-réduction des matériaux catalytiques est donc primordiale afin d'éviter une réduction ou une oxydation trop importante pouvant irréversiblement altérer le solide et les performances du système. Par ailleurs, le solide étant continuellement recyclé et régénéré, de nouveaux matériaux peuvent être considérés puisqu'un des critères majeurs de sélection en régime stationnaire, la stabilité dans le temps, n'est pas primordial dans un système découplé. Ainsi, des solides qui présentent des propriétés catalytiques intéressantes mais qui seraient écartés parce que trop "instables" peuvent donc être considérés. Par contre, de nouvelles contraintes apparaissent au niveau du choix du catalyseur. Il doit être capable de céder une partie de l'oxygène du réseau superficiel de manière sélective et réversible. Dans le cas du RLC il doit de plus présenter une bonne résistance à l'attrition permettant sa circulation entre les réacteurs. La reproductibilité de son comportement est essentielle. La notion de reproductibilité, voire de répétabilité, se substitue à celle de stabilité.

26 - R.M. Contractor, A.W Sleight, Catal. Today 3 (1988) 175
27 - E. Bordes, R.M. Contractor, Topics in Catalysis 3 (1996) 365

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

D'autres contraintes existent pour l'utilisation d'un réacteur à membrane dense mais seront développés dans le Chapitre II de ce manuscrit consacré à ce sujet. En effet, *le découplage au moyen d'une membrane dense a été l'objet d'un long travail mené en collaboration avec l'équipe animée par Rose-Noëlle VANNIER au sein de l'UCCS.*

L'utilisation d'un *réacteur à alimentation périodique* sera évoquée dans le cadre du reformage sec du méthane dans le Chapitre IV.

I.2.2 Introduction aux réacteurs structurés

Une des caractéristiques communes à toutes les réactions d'oxydation sélective est leur exothermicité. Qui plus est, ces réactions sont toujours accompagnées d'oxydation totale, encore plus exothermique.

Il en résulte que la maîtrise du comportement thermique du réacteur est cruciale dans l'étude et surtout le développement de ce type de réaction. Les réacteurs traditionnels présentent en général des profils/gradients de température plus ou moins importants le long du lit catalytique ou de manière radiale entre le cœur du réacteur et le bord en contact avec les parois. Typiquement, les solutions pour éviter ces gradients consistent à effectuer des remplissages sélectifs du réacteur avec, par exemple des concentrations de catalyseurs différentes le long du lit catalytique, ou à optimiser les échanges thermiques en réduisant le diamètre des tubes.

Une mauvaise maîtrise de cet aspect peut conduire à la formation de points chauds au sein du lit catalytique avec des conséquences néfastes. Du fait de la température élevée, le catalyseur à cet endroit est très actif pouvant conduire localement à de très fortes conversions du réactif et donc à de plus faibles sélectivités en produit d'oxydation sélective. Cette suractivité peut même conduire à un emballement proprement dit de la réaction avec des conséquences en termes de sécurité du procédé. D'autre part les conditions particulières de fonctionnement dans ces points chauds peuvent entraîner la désactivation du catalyseur.

Les catalyseurs d'oxydation sélective sont pour la plupart des oxydes, donc typiquement des matériaux réfractaires, ce qui ne contribue pas à améliorer les propriétés de transfert thermique du lit catalytique. Une solution, qui consiste à diluer le catalyseur avec un autre matériau inerte mais bon conducteur de chaleur, est régulièrement utilisée pour tenter de pallier ces difficultés. Toutefois, dans ce genre de système le matériau catalytique n'est pas en contact « intime » avec le diluant, ce dernier n'étant pas lui-même en contact « intime » avec les surfaces du réacteur par lequel les échanges de chaleur avec l'extérieur peuvent être optimisés. De fait, les transferts de chaleurs doivent systématiquement passer par la phase gaz.

L'utilisation de réacteurs structurés dans lesquels le catalyseur est déposé sous forme de revêtement sur des substrats conducteurs de chaleur constitue une option possible pour améliorer les performances catalytiques en oxydation sélective. Mes travaux dans ce domaine sont décrits dans le Chapitre III de ce manuscrit.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

II – REACTEUR CATALYTIQUE A MEMBRANE DENSE

II.1 Introduction

Ainsi qu'il a été dit dans l'introduction, **le découplage rédox peut être réalisé à l'aide d'un réacteur catalytique à membrane** dans lequel le catalyseur sous forme de membrane dense fait office de séparateur entre deux compartiments du réacteur, l'un alimenté avec l'hydrocarbure, l'autre avec l'oxygène (Figure 4). Ce dernier est dissocié par le catalyseur, diffuse sous forme ionique (O^{2-}) au travers de la membrane et réagit sur la face opposée. La force motrice de cette diffusion est la différence de pression partielle en oxygène entre les deux compartiments. Dans une configuration idéale, la membrane est à la fois le séparateur des compartiments mais aussi le catalyseur. Il est donc constitué d'un matériau unique qui doit présenter simultanément un ensemble de caractéristiques fondamentales :

- être un *bon catalyseur* d'oxydation sélective (tant du point de vue de l'activité que de la sélectivité),
- être un *bon conducteur ionique* par O^{2-} afin d'assurer le transfert de l'oxygène d'un compartiment à l'autre
- être suffisamment *conducteur électronique* afin d'assurer la migration en sens inverse des électrons en l'absence d'un circuit électrique extérieur
- enfin, être *mécaniquement et chimiquement stable* malgré l'exposition des deux faces à des atmosphères très différentes.

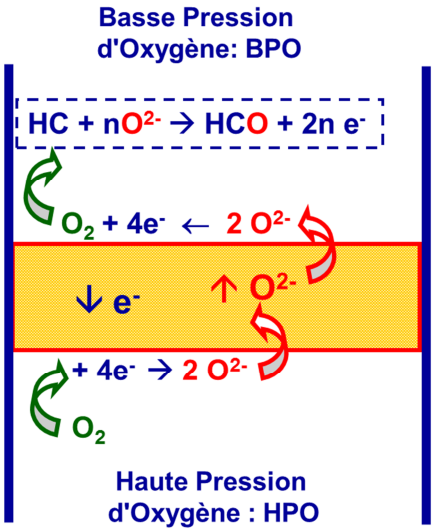

Figure 4 - Schéma de principe d'un RCMD

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

Il faut noter que dans un RCMD, l'objectif est la réaction entre l'oxygène de réseau superficiel avec l'hydrocarbure et non la recombinaison et la formation de O_2 dans le compartiment basse pression oxygène. Si cela était le cas, la membrane se comporterait comme un diffuseur d'oxygène moléculaire à l'instar des membranes poreuses, par exemple. Si ce mode d'alimentation contrôlée, ou étagée, en oxygène peut conduire à une amélioration de la sélectivité pour certaines réactions d'oxydation sélective, il n'est aucunement basé sur le principe de découplage rédox proprement dit.

Les premiers travaux présentant un réacteur à membrane dense avec diffusion ionique de l'oxygène remontent au début des années 80 par Stoukides et al [28, 29] à la nuance près que ces travaux faisaient usage de matériaux conducteurs purement ioniques, d'où la nécessité d'ajouter un circuit électrique extérieur pour le transfert des électrons d'une face à l'autre de la membrane. D'une manière générale, l'utilisation d'un circuit extérieur permet soit d'aider le transfert d'O^{2-} en imposant un courant électronique de manière similaire à une pompe électrochimique, ou de récolter le courant issu de cette migration d'ions, à l'instar d'une pile à combustible. Les systèmes sont dans ce cas plus complexes car ils nécessitent d'intégrer des électrodes afin de collecter les électrons aux deux faces de la membrane. Ces électrodes doivent donc être constituées de matériaux conducteurs mixtes ionique et électronique.

La première publication posant le principe du RCMD au sens strict est celle de Di Cosimo et al [30] en 1986 qui proposaient de réaliser la déshydromérisation oxidante du propène en hexadiène et benzène avec une membrane de Bi_2O_2-La_2O_3 faisant office de séparateur des compartiments (conducteur mixte) et de catalyseur pour la réaction.

Depuis, de nombreux travaux ont été réalisés dans ce domaine et d'excellentes revues ont été publiées. On notera, entre-autres, celles de Bouwmeester et al, qui abordent la question de manière plus théorique notamment sur la chimie du solide des catalyseurs d'oxydation et plus particulièrement dans les réacteurs à membrane dense [31, 32]. Parmi les autres revues intéressantes on notera celles de Sundmacher [33] et de Julbe et al [34]. Très récemment, Wei et al ont également proposé une revue utile dans le domaine [35]. Même s'ils ne sont pas exclusivement consacrés au RCMD, les recueils des publications aux différents congrès internationaux de catalyse par les membranes (ICCMR) constituent une source documentaire intéressante [36].

28 - M. Stoukides, C.G. Vayenas J. Catal. 82 (1983) 45
29 - M. Stoukides, C.G. Vayenas J. Catal. 70 (1981) 137
30 - R. Di Cosimo, J.D. Burrington, R.K. Grasselli, J. Cat. 102 (1986) 234
31 - H.J.M. Bouwmeester, Catal. Today 82 (2003) 141
32 - P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester Catal. Today 58 (2000) 1
33 - K. Sundmacher, L.K. Rihko-Struckmann, V. Galvita, Catal. Today 104 (2005) 185
34 - A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, Catal. Today 104 (2005) 102
35 - Y Wei, W. Yang, J. Caro, H. Wang, Chem. Eng. J. 220 (2013) 185
36 - International Conferences on Catalysis in Membrane Reactors, Cat Today, volumes 104 (2005), 118 (2006), 156 (2010), 193 (2012)

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

Sans refaire une bibliographie exhaustive du sujet, il convient de souligner que les travaux sur l'utilisation de réacteurs à membrane dense en oxydation sélective peuvent être classés en deux groupes, ceux visant à la valorisation du méthane et ceux concernant des hydrocarbures plus complexes.

En effet, en raison des températures de fonctionnement plutôt élevées nécessaires pour obtenir une conductivité ionique suffisante, beaucoup de travaux se sont focalisés sur la réactivité du méthane. Ainsi, le reformage oxydant du méthane en gaz de synthèse CO + H_2 a été étudié notamment par Balachandran et al [37] depuis le milieu des années 90. Il a depuis été l'objet de nombreux travaux en particulier en vue de l'intégration de cette réaction comme source d'hydrogène pour des piles à combustible (internal reforming). L'utilisation du CO_2 comme oxydant (reformage sec) a également été envisagé plus récemment, par exemple par Slade et al [38]. Il convient toutefois d'être vigilant car compte tenu des températures en jeu (>800~1000°C) et de la thermodynamique des réactions de reformage, il n'est pas évident que l'on soit réellement en présence de découplage rédox au sens strict. En effet, l'oxydation totale du méthane dans le compartiment à basse pression partielle d'oxygène produit CO_2 et H_2O qui peuvent être responsables du reformage sec et/ou du vaporeformage du méthane non réagi. D'ailleurs, Cheng et al [39] proposent un procédé dans lequel ces deux étapes sont explicitement exploités.

Le couplage oxydant constitue la seconde voie de valorisation du méthane envisageable dans un RCMD qui a été explorée notamment par Van Veen et al [40, 41] ainsi que Zeng et al [42], et Bhatia et al [43], par exemple. La principale difficulté de cette réaction réside dans le délicat compromis à trouver entre les vitesses de transfert d'oxygène au travers de la membrane, les réactions de surface et les réactions radicalaires afin d'obtenir une réactivité suffisante sans désactivation notamment par cokage.

A noter également que faisant suite aux développements des piles à combustible, des procédés originaux combinant une valorisation du méthane (par exemple par reformage) et la production d'énergie par courant électrique ont également été proposés, par exemple par Semin et al [44].

C'est dans la transformation d'hydrocarbures plus longs que l'application du principe de découplage rédox du mécanisme de Van Krevelen a son plus fort potentiel, suite aux premiers travaux de Grasseli et al [30]. Wang et al ont comparé les performances d'un réacteur à membrane dense à base de $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) et celles de réacteurs

37 - U. Balachandran, J.T. Dusek, R.L. Mieville, R.B. Poeppel, M.S. Kleefisch, S. Pei, T.P. Kobylinski, C.A. Udovich, A.C. Bose, Appl. Catal. A 133 (1995) 19
38 - D.A. Slade, Q. Jiang, K.J. Nordheden, S.M. Stagg-Williams, Catal. Today 148 (2009) 290
39 - C.-S. Chen, S.-J. Feng, S. Ran, D.-C. Zhu, W. Liu, H.J.M. Bouwmeester, Angew. Chem. Int. Ed. 2003, 42, 5196
40 - S. Haag, A.C. van Veen, C. Mirodatos, Catal. Today 127 (2007) 157
41 - L. Olivier, S. Haag, C. Mirodatos, A.C. van Veen, Catal. Today 142 (2009) 34
42 - Y. Zeng, Y. S. Lin, J. Catal. 193 (2000) 58
43 - S. Bhatia, C. Yen Thien, A.R. Mohamed, Chem. Eng. J. 148 (2009) 525
44 - G.L. Semin, V.D. Belyaev, A.K. Demin, V.A. Sobyanin, Appl. Catal. A: Gen. 181 (1999) 131

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

co-alimenté et pulsés pour la réaction de déshydrogénation oxydante (ODH) de l'éthane [45, 46] et du propane [47] et ont ainsi démontré l'intérêt du RCMD pour cette réaction. Rebeillau et al ont également étudié la réaction d'ODH de l'éthane sur des matériaux de membrane similaire, mais leur approche diffère dans la mesure où la face en contact avec l'hydrocarbure est modifiée par l'ajour d'un catalyseur (cluster de Pd ou V/MgO) [48, 49]. Si la présence d'un catalyseur améliore effectivement les performances d'un tel système, la question demeure de savoir si les espèces oxygènes responsables de l'ODH proviennent effectivement du transfert des espèces O^{2-} depuis la membrane vers la phase active ou si une étape de recombinaison en O_2 suivie de la réadsorption sur la surface du catalyseur a lieu. Dans le second cas, on assisterait plutôt à une distribution contrôlée de O_2 moléculaire qu'à un véritable découplage rédox. Une autre possibilité à envisager serait que la réaction procède par une déshydrogénation simple dont l'équilibre serait favorisé par l'oxydation de H_2 en H_2O successivement comme l'ont proposé Czuprat et al [50].

Notre approche RCMD a consisté avant tout à privilégier dans un premier temps des systèmes utilisant le matériau de membrane directement comme catalyseur. Ensuite nous avons développé des systèmes composites comportant des surfaces poreuses mais composées du même matériau que la membrane dense afin de favoriser la migration de l'oxygène ionique vers la surface du catalyseur.

Ces travaux ont été réalisés sur deux familles de matériaux, les BIMEVOX et les BIMO, et sont décrits dans la suite de ce chapitre.

II.2 BIMEVOX

De nombreux conducteurs par ions oxyde ont été découverts et étudiés au sein de l'équipe « Chimie du Solide » de l'UCCS (anciennement Laboratoire de Cristallochimie et Physicochimie du Solide, LCPS). A la fin des années 80, une nouvelle famille présentant d'excellentes propriétés de conduction ionique par oxygène à basse température, les BIMEVOX [51, 52], a été mise en évidence.

Ces matériaux dérivent du composé parent $Bi_4V_2O_{11}$ (Figure 5a). Ils sont obtenus par substitution partielle du vanadium par un métal. On obtient donc des composés de formule $Bi_2V_{1-x}Me_xO_y$. BICUVOX.10 par exemple est l'acronyme correspondant au remplacement de 10% de vanadium par du cuivre (+II) dans la structure, soit $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$. Cette phase présente à 300°C une conductivité comparable à celle de la zircone à 700°C. Ces matériaux

45 - H.H. Wang, Y. Cong, W.S. Yang, Chem. Comm. 14 (2002) 1468
46 - H.H. Wang, Y. Cong, W.S. Yang, Catal. Lett. 84 (2002) 101
47 - H.H. Wang, Y. Cong, X.F. Zhu, W.S. Yang, React. Kinet. Catal. Lett. 79 (2003) 351
48 - M. Rebeilleau, A.C. van Veen, D. Farrusseng, J. Rousset, C. Mirodatos, Z.P. Shao, G.X. Xiong, Stud. Surf. Sci. Catal. 147 (2004) 655
49 - M. Rebeilleau, S. Rosini, A.C. van Veen, D. Farrusseng, C. Mirodatos, Catal. Today 104 (2005) 131
50 - O. Czuprat, S. Werth, T. Schiestel, J. Caro, AIChE J. 56 (2010) 2390
51 - F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, Solid State Ionics 40/41(1991) 934
52 - J.C Boivin, G. Mairesse, Chem. Mater. 10 (1998) 2870

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

sont encore reconnus comme les meilleurs conducteurs par ions oxyde à température modérée 300-600°C, et leur découverte a contribué à la reconnaissance internationale du LCPS.

La structure cristalline des BIMEVOX est isotype de celle de γ-$Bi_4V_2O_{11}$. Elle repose sur des feuillets bismuthyles $Bi_2O_2^{2+}$, qui alternent avec des couches d'octaèdre $VO_{3,5}^{2-}$ lacunaires en oxygène. La présence des lacunes d'oxygène dans les feuillets permet la diffusion des ions oxyde et la conductivité qui en résulte est bidimensionnelle.

Les BIMEVOX sont des conducteurs essentiellement ioniques mais certains présentent également une faible conductivité électronique de type p (par exemple BICOVOX) ou n (BICUVOX).

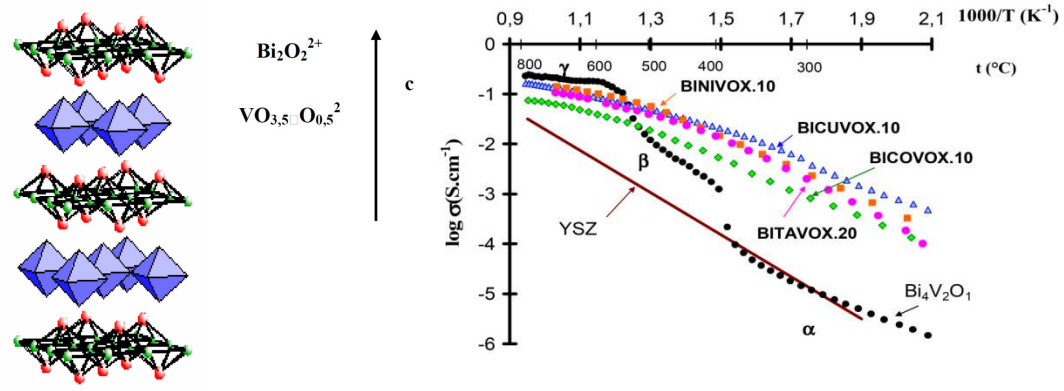

Figure 5 – Conductivités des BIMEVOX comparées à celles de $Bi_4V_2O_{11}$ et de YSZ (zircone dopée à l'yttrium)

Leurs conductivités sont comparées à celle du composé parent, $Bi_4V_2O_{11}$ et à celle de la zircone stabilisée à l'yttrium (Figure 5b). Les propriétés de BICOVOX et BITAVOX sont comparables et ils sont cent fois plus conducteurs que la zircone yttriée à 600°C (matériaux de référence dans les piles à combustibles). BICUVOX présente des propriétés de conduction encore meilleures que les autres.

Leurs propriétés catalytiques en tant que matériaux pulvérulents pour l'oxydation du propène en réacteur traditionnel ont fait l'objet d'une thèse de doctorat à l'Université des Technologies de Compiègne (A. Chetouani – 2003 – UTC).

II.2.1 Perméation et réactivité de membranes polies

Les premiers travaux au Laboratoire sur l'utilisation de ces matériaux remontent à 2002, époque où un nouveau réacteur catalytique a été conçu et élaboré dans le cadre du DEA de Samir Benaissa [53]. Celui-ci permettait de mesurer les caractéristiques de semiperméabilité à l'oxygène sur des membranes denses au moyen d'une jauge électrochimique à oxygène ainsi que l'activité catalytique pour la conversion du propène par analyse en ligne par spectrométrie de masse quadripolaire. Outre la mise au point de

53 - S. Benaissa – DEA UTC Septembre 2002

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

l'appareillage, M. Benaissa a comparé le comportement de membranes de type $BiCoVO_x$, avec celles composéés d'oxydes mixtes de bismuth et d'erbium (Bi_2O_3-Er_2O_3) et de cermet (Bi_2O_3-Er_2O_3 avec ajout de 40% d'Ag).

Des améliorations de l'installation ont été ensuite réalisées lors du stage de DEA de M. Salaheddine Boujmiai [54] en 2003 avec, notamment, l'ajout de l 'équipement nécessaire au suivi de la polarisation de la surface sous l'effet des différentes atmosphères en contact avec les deux faces de la membrane (Figure 6).

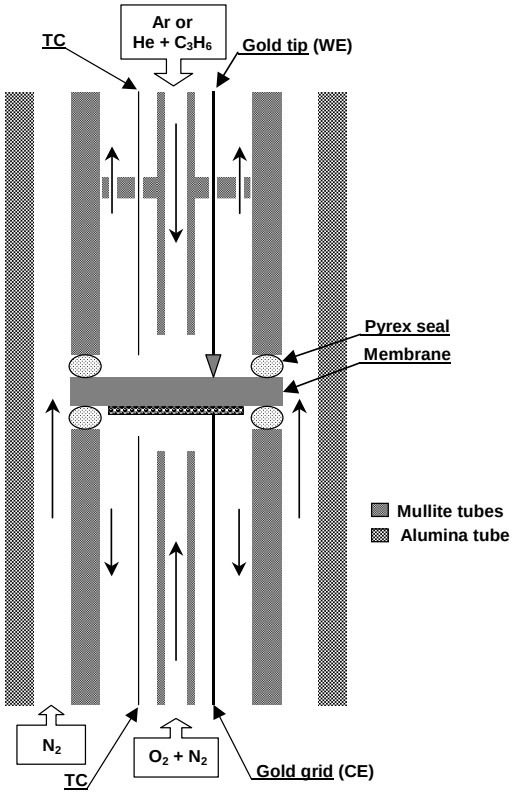

Figure 6 - Schéma de principe du réacteur catalytique à membrane dense.

Malgré leurs propriétés conductrices par ion O^{2-} exceptionnelles, les flux de perméation de O_2 sont très faibles sur les matériaux BiMeVOx (Me = Cu ou Co). Des travaux effectués au LCPS par échange isotopique $^{18}O/^{16}O$ couplé à la spectroscopie SIMS ont montré [55] que l'étape de recombinaison des ions O^{2-} en O_2 ($2O^{2-} \rightarrow O_2 + 2e^-$) du côté basse pression d'oxygène (BPO) de la membrane est l'étape limitante du processus de perméation.

54 - S. Boujmiai – DEA USTL Juillet 2003
55 - R.N. Vannier, S.J. Skinner, R.J. Chater, J.A. Kilner, G. Mairesse, Solid State Ion. 160 (2003) 85

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

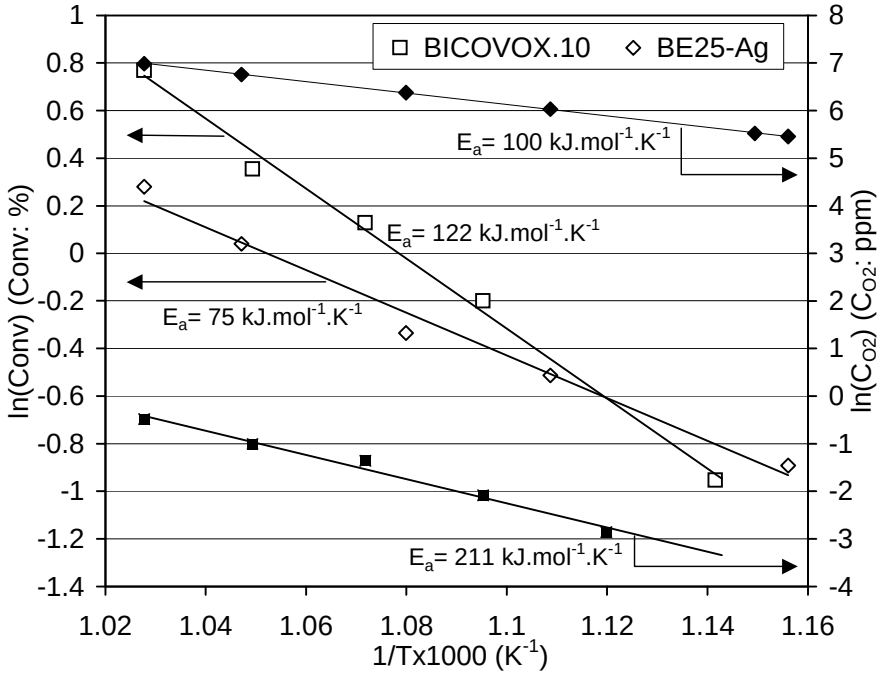

Figure 7 - Conversion du propène et flux de perméation de O_2 sur BiCoVOx et Bi_2O_3-Er_2O_3 40% Ag (BE25-Ag). « HPO » : air ; « BPO » : 1% C_3H_6 dans He (100cc/min) [56]

Avec BiCoVOx et BiCuVOx, les conversions sont de l'ordre de 1 à 2 % dans le domaine de température exploré (600-700°C). Ces valeurs sont évidemment très faibles mais résultent du polissage « miroir » de la membrane qui limite le nombre de site actifs. Ce polissage (effectué au papier SiC "4000") était, à ce stade, nécessaire à une bonne caractérisation de la perméabilité et de la polarisation des membranes. Néanmoins, dans les conditions opératoires utilisées, une conversion de 1 % du propène (soit 100 ppm) nécessite une quantité d'oxygène équivalant à 300 ppm de O_2 (pour une transformation en 3CO + 3H_2O). Or, dans les mêmes conditions mais en absence de propène, la concentration de O_2 dans le compartiment BPO résultant de la perméation est inférieure à 10 ppm. D'ailleurs, les conversions de propène mesurées pour des membranes présentant des flux de perméation élevés (Cermet Bi_2O_3-Er_2O_3 / Ag, noté BE25-Ag) sont du même ordre de grandeur que pour BiCuVOx ou BiCoVOx (Figure 7).

Il apparait donc clairement que la réaction avec l'hydrocarbure fournit une voie alternative à l'extraction d'O^{2-} de la surface du catalyseur, et que le flux global de O^{2-} diffusant au travers de la membrane est accéléré en présence de propène. **De bonnes performances en termes de perméation de O_2 ne sont donc pas requises pour une utilisation du matériau pour la catalyse pourvu que cette perméation soit limitée par des phénomènes de surface et non par la diffusion ionique dans le solide.**

56 - A. Löfberg, S. Boujmiai, E. Capoen, M.C. Steil, C. Pirovano, R.N. Vannier, G. Mairesse, E. Bordes-Richard, Catal. Today 91-92 (2004) 79

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

D'ailleurs, lors du suivi de la polarisation de la membrane au cours du test catalytique (Figure 8) on constate que la différence de potentiel (ΔE) mesurée entre les deux faces de la membrane est faible en absence de propène. La relation de Nernst permet de calculer le ΔE théorique que l'on devrait mesurer compte tenu des pressions partielles d'oxygène auxquelles sont exposées les deux faces de la membrane :

$$\Delta E = \frac{R.T}{4.F} \ln\left(\frac{p_{O_2}^{BPO}}{p_{O_2}^{HPO}}\right)$$

Avec le compartiment haute pression d'oxygène (HPO) alimenté avec de l'oxygène pur et le compartiment BPO contenant environ 3ppm de O_2, le ΔE théorique est de -295.5 mV. Ceci indique donc que, dans les conditions utilisées, la surface de la membrane du côté BPO est loin d'être en équilibre avec la phase gazeuse environnante. Inversement, avec cette même équation de Nernst, nous pouvons calculer l'activité thermodynamique de l'oxygène du côté BPO correspondante aux polarisations mesurées. Exprimée en terme de pression de O_2, une différence de potentiel de –9.5 mV correspondrait à une pression d'équilibre de O_2 de 0.6 atm. Cette valeur est proche de la pression appliquée du côté HPO (1 atm) et reflète l'important déséquilibre de la face BPO avec l'atmosphère environnante due au blocage de l'oxygène à la surface (surtension).

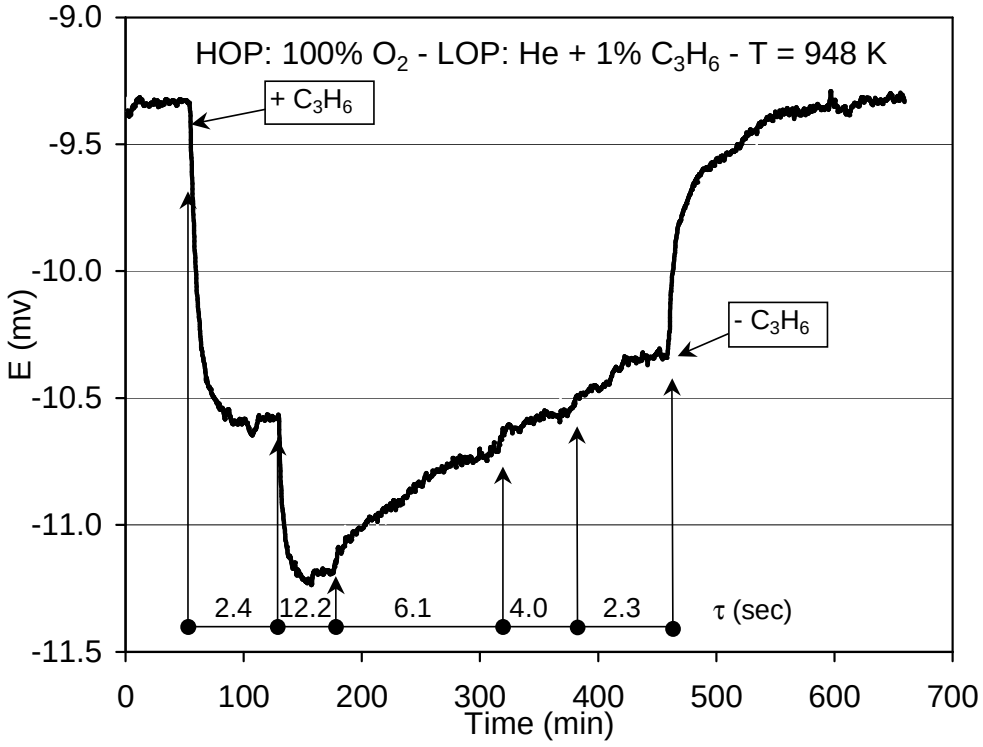

Figure 8 – Evolution de la différence de potentiel mesurée entre les deux faces de la membrane BiCoVOx en absence, puis en présence de propène, ainsi qu'au cours de la variation du temps de contact [56].

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

La différence de potentiel diminue (ainsi que la polarisation) lorsque le propène est introduit. Ce phénomène est accentué si l'on diminue le débit de gaz dans le compartiment BPO, et donc en augmentant le temps de séjour et la conversion du propène. Inversement, la diminution du temps de séjour conduit à une augmentation de ΔE. Enfin, le phénomène est parfaitement réversible puisque les valeurs initiales de polarisation sont retrouvées lorsque l'on arrête le flux de réactif.

Les mesures de polarisation montrent que l'activité thermodynamique de l'oxygène à la surface BPO est proche de celle de la face HPO à cause de la limitation cinétique de la recombinaison de O^{2-} en O_2. Il en découle qu'en faisant varier la pression partielle de O_2 dans le compartiment HPO on peut modifier l'activité de l'oxygène du côté de la réaction catalytique, et donc espérer modifier les propriétés catalytiques du matériau notamment du point de vue de la sélectivité. De fait, la Figure 9 montre qu'en baissant la pression de O_2 dans le comportement HPO, la sélectivité en produits d'oxydation partielle est effectivement améliorée au détriment de la production de CO.

Les conversions obtenues sont faibles (de l'ordre de 1-3%) à cause du polissage de la membrane, et les sélectivités restent largement en faveur de l'oxydation totale. Néanmoins, **l'utilisation de ces matériaux catalytiques dans un réacteur à membrane est envisageable puisque, contrairement à ce qui pouvait être craint, leur forte polarisation empêche leur réduction au contact de l'hydrocarbure. La perspective de pouvoir modifier l'activité thermodynamique d'un des réactifs à la surface du catalyseur, pratiquement en absence de ce réactif dans la phase gazeuse, est également particulièrement intéressante.**

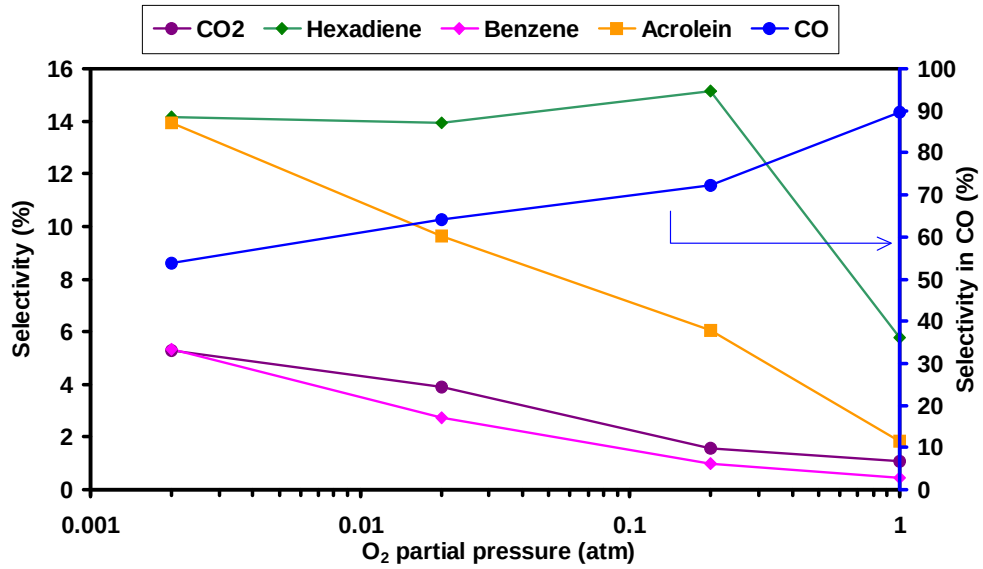

Figure 9 - Evolution de la sélectivité pour l'oxydation du propène en fonction de la pression d'O_2 du côté HPO, Membrane BiCuVOx, T=675°C, pC_3H_6=1%p_{atm}, Conversion = 0.6-0.7%

© 2014 Tous droits réservés.

II.2.2 Comportement transitoire en RCMD, réactivité de membranes dépolies

Des essais ont été effectués avec des membranes dépolies (polissage avec du papier SiC « 4000 » puis dépolissage au papier SiC « 200 ») afin d'augmenter la rugosité et donc le nombre de site actifs présents à la surface du côté BPO. Contrairement aux membranes polies, l'activité catalytique est élevée mais instable. Des phénomènes transitoires apparaissent, reflétant une modification de la surface catalytique, probablement due à un apport insuffisant d'O^{2-} consommé par la réaction en BPO.

- **Propène**

Ainsi, pour l'oxydation du propène sur BiCuVOx (Figure 10) [57], la conversion initiale est importante (>55-60%) à 650°C et conduit à la formation de CO et de H_2. Après 10 minutes environ, la conversion décroît et se stabilise à 25 %. A ce stade, la formation de coke et d'H_2 est essentiellement observée. Néanmoins on détecte toujours la production de CO ce qui montre que le processus de perméation au travers de la membrane se poursuit. Le comportement de la membrane est reproductible après réoxydation (en envoyant de l'oxygène dans le compartiment BPO).

Ces résultats montrent que pour qu'un matériau soit utilisable en catalyse, un juste équilibre doit être trouvé entre la diffusion de O^{2-} au travers de la membrane (dépendant de l'épaisseur de la membrane) et l'activité catalytique (dépendant de l'aire active exposée). Ainsi, une augmentation de la surface active doit être accompagnée d'une diminution de l'épaisseur de la membrane, ce qui peut impliquer la nécessité de développer de nouvelles méthodes de préparation et de mise en œuvre.

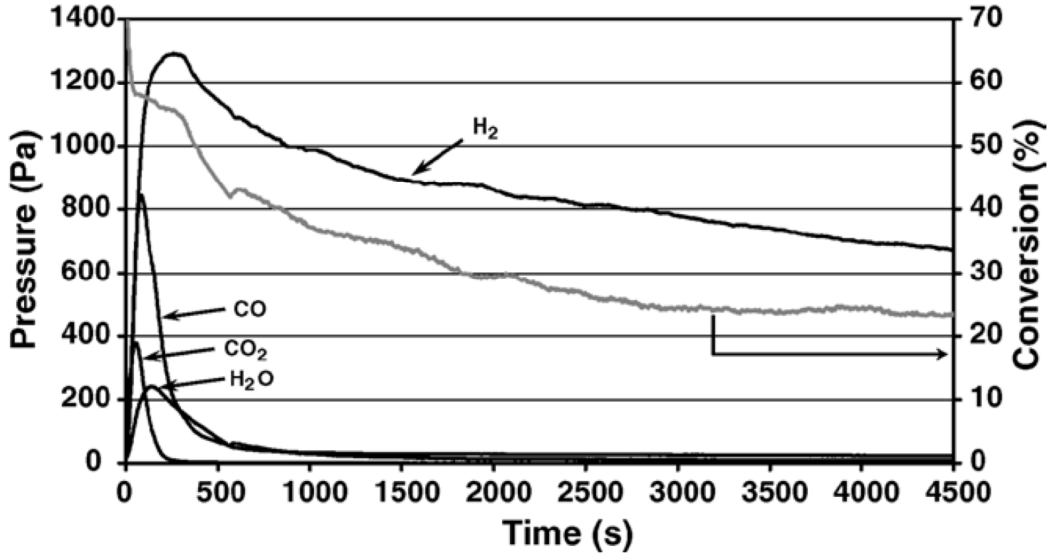

Figure 10 - Conversion et produits de réaction de l'oxydation du propène sur membrane BiCuVOx dépolie (700°C, pC_3H_6=1%p_{atm} introduit à t = 480s, 50cc/min) [57].

57 - A. Löfberg, C. Pirovano, M.C. Steil, R.N. Vannier, E. Bordes-Richard, Catal. Today, 112 (2006) 8-11

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

- **Propane**

Des essais ont également été réalisés pour l'oxydation du propane sur les membranes BiCoVOx et BiCuVOx dépolies. A nouveau des phénomènes transitoires sont observés. Ils sont d'autant plus troublants que l'évolution de l'activité n'est plus monotone mais présente un, voire deux, maximum en fonction du temps (BiCuVOx, Figure 11 ; BiCoVOx,Figure 12). La formation de coke est moindre sur BiCuVOx, surtout dans la partie initiale de la réaction au cours de laquelle les produits de réaction principaux sont CO et H_2 avec une conversion pouvant atteindre 20%.

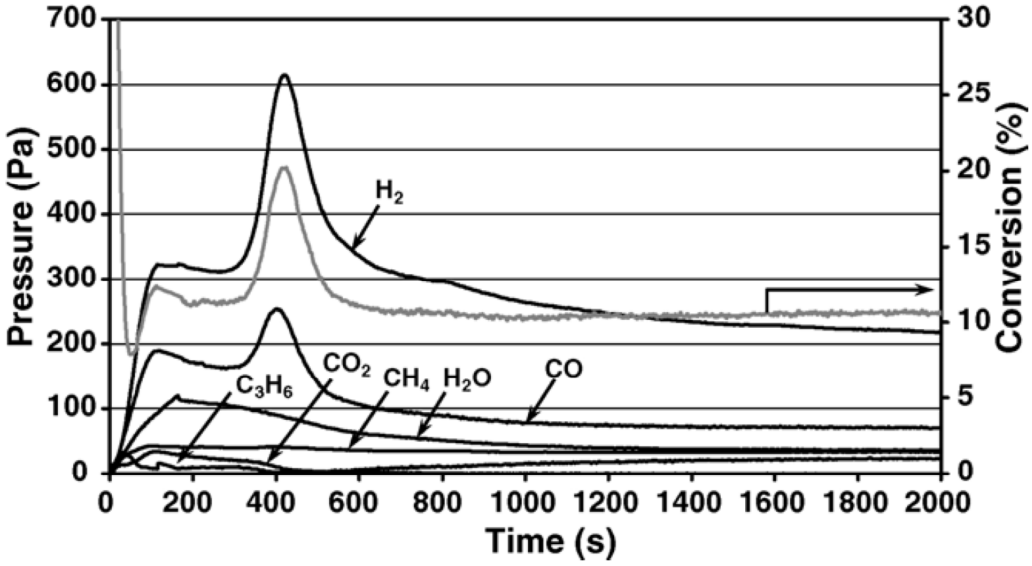

Figure 11 - Conversion et produits de réaction de l'oxydation du propane sur membrane BiCuVOx dépolie (T=700°C, pC_3H_8=1%patm introduit à t=400s, D=50cc/min)[57]

La Figure 12 illustre l'évolution des produits observée sur BiCoVOx [58] pour l'oxydation du propane à 700°C. Au cours des premières minutes l'activité est supérieure à 20%. On observe des produits d'oxydation totale (CO_2) et de craquage (CH_4, éthylène). Ensuite, la conversion atteint un palier à env. 12-13% durant lequel les principaux produits formés sont CO et H_2 (H_2/CO = 1.7) ainsi que de l'eau. Aux alentours de 1200 s la conversion augmente brutalement jusqu'à 30-35% et présente deux pics d'activité qui sont accompagnés par la production de H_2 et de CO dans un rapport croissant (H_2/CO = 4 puis 8-9). Enfin l'activité décroît et se stabilise (C = 10%) avec une production de coke et H_2, mais comme dans le cas du propène des quantités significatives de CO sont encore produites. Celles-ci sont par ailleurs supérieures à la quantité d'oxygène qui permée de manière naturelle (sans hydrocarbure), ce qui indique que les propriétés conductrices par ion oxyde du matériau sont maintenues malgré les conditions fortement réductrices auxquelles la membrane est exposée. Comme dans le cas du propène, le comportement est reproductible

58 - C. Pirovano, A. Löfberg, H. Bodet, E. Bordes-Richard, M.C. Steil, R.N. Vannier, Solid State Ionics, 177 (2006) 2241-2244

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

si l'on réoxyde la surface de la membrane afin de brûler le coke formé, et que l'on répète l'expérience en présence de propane.

La bonne tenue de la membrane est confirmée par l'évolution de la polarisation. Celle-ci est suivie en continu au cours de la réaction en mesurant la différence de potentiel entre les deux faces de la membrane sur lesquelles ont été déposées une grille d'or (côté HPO) et une pointe en or (côté BPO, électrode de travail) reliés à un voltmètre. L'évolution de ce potentiel est illustrée dans la Figure 13.

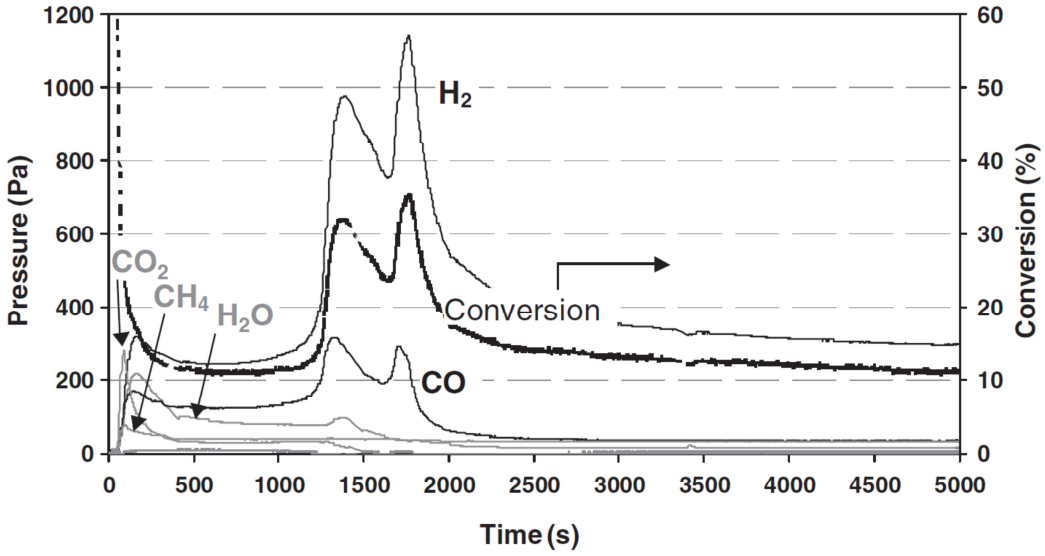

Figure 12 - Conversion et produits d'oxydation du propane sur membrane BiCoVOx dépolie ($T = 700°C$, $pC_3H_8 = 1\%p_{atm}$ dans He, HPO = air, D = 50cc/min) [58]

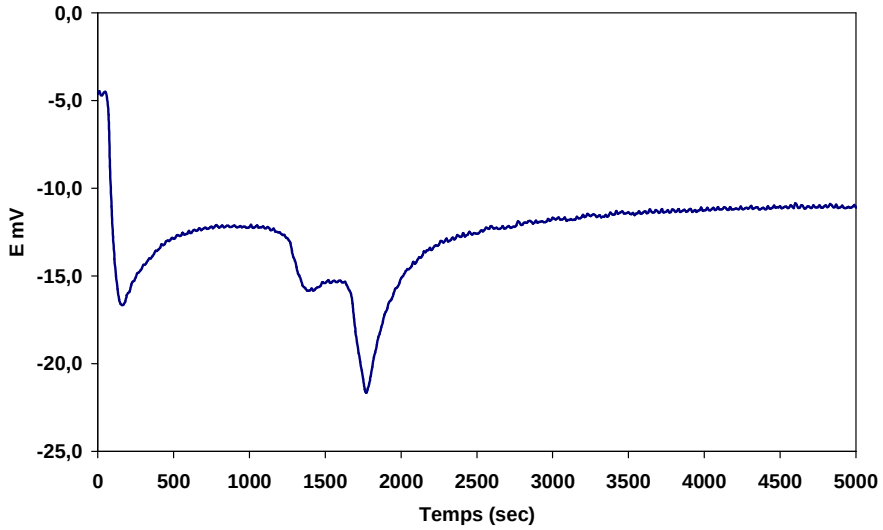

Figure 13 - ΔE mesuré entre les faces de la membrane au cours de l'oxydation du propane sur membrane BiCoVOx dépolie (700°C, $pC_3H_8 = 1\%p_{atm}$ dans He, HPO = air, 50cc/min)

© 2014 Tous droits réservés.

On observe que le potentiel suit une évolution inverse à la courbe de conversion (cf. Figure 12), ce qui reflète la consommation d'oxygène de surface. Tout au long du phénomène transitoire le potentiel reste néanmoins très élevé par rapport à la valeur théorique correspondante à l'équilibre de Nernst dans les mêmes conditions de pressions d'oxygène existantes dans les deux compartiments du réacteur ($\Delta E_{théo}$= -208mV). Ceci est en bon accord avec l'excellente stabilité des membranes.

A titre de comparaison les conversions et les rapports H_2/CO obtenus pour l'oxydation du propane sur des membranes BiCoVOx, BiCuVOx et BiTaVOx sont présentés dans la Figure 14 [58].

Le comportement des trois membranes BiMeVOx diffère selon Me. BiTaVOx présente une activité initiale plus importante, son évolution est plus rapide que celle des deux autres matériaux et ne présente qu'un seul pic d'activité. Comparée à celle du BiCoVOx, la conversion initiale du BiCuVOx est semblable (10-15%) mais il ne présente qu'un seul pic d'activité dont l'amplitude est plus faible (C_{max}= 20%). Les conversions finales, lorsque le coke et H_2 sont produits en majorité, sont très proches (C=10-15%).

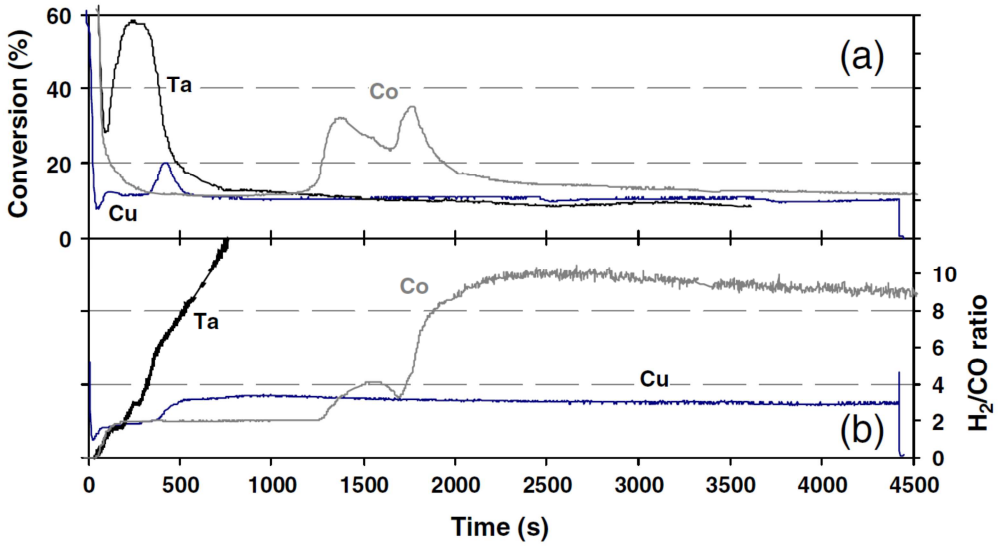

Figure 14 - Conversions du propane et rapports H_2/CO obtenus sur membrane BiCoVOx, BiCuVOx et BiTaVOx dépolies (700°C, pC_3H_8 = 1%p_{atm} dans He, HPO = air, 50cc/min) [58]

Du point de vue du rapport H_2/CO, les similitudes entres les matériaux sont plus importantes. En effet on observe pour les trois BiMeVOx le passage par des rapports similaires: respectivement 1.7-2, puis 3.5-4. Par contre dans le cas de BiCuVOx, l'état caractérisé par un fort taux de cokage n'est pas atteint sur la durée de l'expérience ce qui est cohérent avec l'observation d'un seul pic d'activité. Pour BiTaVOx ce stade de la réaction est obtenu le plus rapidement. Le rapport H_2/CO, et donc le cokage le plus important sont également observés pour ce matériau.

Il apparaît donc que la nature du substituant Me (Cu, Co ou Ta) n'affecte pas significativement la sélectivité de la réaction d'oxydation du propane. Par contre la

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

dynamique de transformation de la surface catalytique (et donc des phénomènes transitoires) en dépend fortement.

Afin de comprendre ces phénomènes, les mêmes expériences ont été conduites en présence d'oxygène pur (à la place de l'air) dans le compartiment HPO. Les Figure 15 et Figure 16 montrent les effets observés sur la conversion et les rapports H_2/CO pour Me = Cu et Co. Pour Me = Ta, les résultats sont présentés en termes de conversion et de pressions partielles de CO et de H_2 dans la Figure 17 [59].

Les effets sont clairement différents en fonction du substituant. Dans le cas de Cu, l'activité initiale augmente et un troisième pic d'activité apparaît avec, comme pour les deux autres matériaux, un rapport H_2/CO plus élevé (H_2/CO = 5). La dynamique transitoire est plus rapide avec la plus forte pression d'oxygène dans le compartiment HPO.

Pour BiCoVOX, l'activité initiale n'est pas affectée, et les phénomènes transitoires sont ralentis. Par contre en terme de sélectivité H_2/CO on observe les mêmes passages par des rapports H_2/CO 1.7-2 et 3.5-4. L'activité finale n'est par contre pas modifiée.

Enfin, pour BiTaVOx, on constate que l'augmentation de la pO_2 en HPO n'a quasiment aucun effet sur l'activité et la sélectivité du matériau.

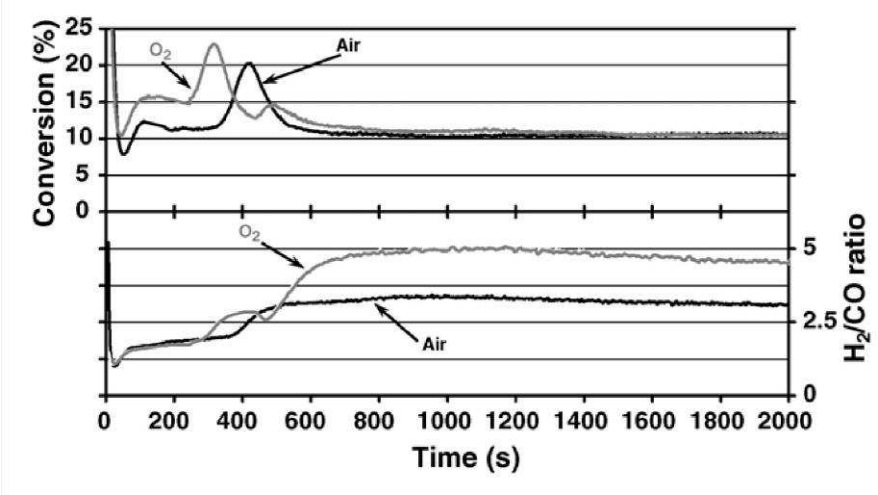

Figure 15 - Conversions du propane et rapports H_2/CO obtenus sur membrane BiCuVOx dépolies avec HPO = air (noir) ou O_2-100% (gris). (700°C, $pC_3H_8 = 1\%p_{atm}$ dans He, 50cc/min) [59]

59 - A. Löfberg, H. Bodet, C. Pirovano, M.C. Steil, R.N. Vannier, E. Bordes-Richard, Catal. Today, 118 (2006) 223-227

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

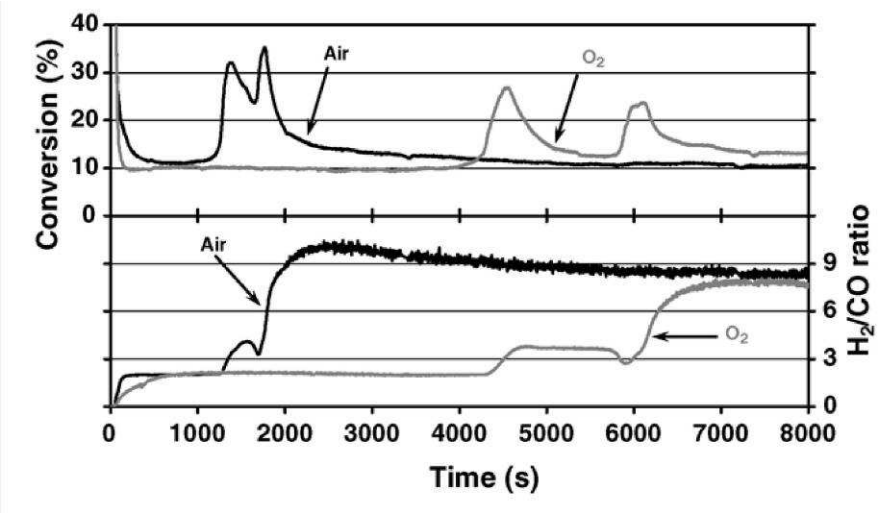

Figure 16 - Conversions du propane et rapports H_2/CO obtenus sur membrane BiCoVOx dépolies avec HPO = air (noir) ou O_2-100% (gris). (T = 700°C, pC_3H_8 = 1%p_{atm} dans He, D = 50cc/min) [59]

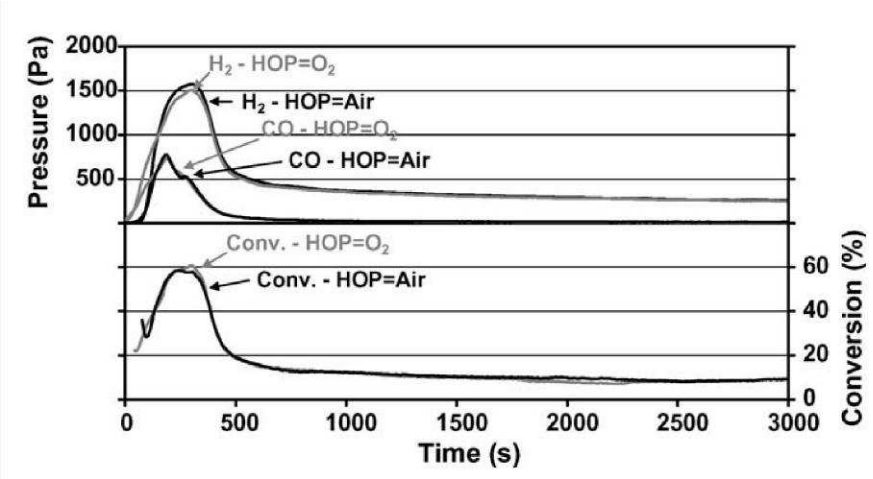

Figure 17 - Conversions du propane et pressions de H_2 et de CO obtenus sur membrane BiTaVOx dépolies avec HPO = air (noir) ou O_2-100% (gris). (700°C, pC_3H_8 = 1%p_{atm} dans He, 50cc/min) [59]

Ces comportements apparemment contradictoires trouvent une explication plausible si l'on considère les propriétés de conductivité électronique de ces matériaux. En effet, afin de maintenir l'électroneutralité du système membranaire, le flux d'ions O^{2-} de la face HPO vers BPO doit être compensé par un flux d'électrons en sens inverse. Or les BiMeVOx sont connus pour être d'excellents conducteurs électriques mais celle-ci est essentiellement ionique. Du point de vue électronique ces matériaux sont des semiconducteurs de type p (BiCoVOx), ou n (BiCuVOx) [60]. Dans le cas de BiTaVOX, la conductivité électronique est très faible et le caractère n ou p n'a pu être mesuré. Ainsi, l'augmentation de la pression partielle en O_2 favorise indirectement le flux d'espèces O^{2-} dans le cas du BiCoVOx et

60 - J. Fouletier, C. Muller, E. Pernot, in: J.L. Baptista, J.A. Labrincha, P.M., Vilarinho (Eds.), Electroceramics. Part V, University of Aveiro, 1996, p.37.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

contribue à stabiliser la membrane. Evidemment, il génère l'effet inverse dans le cas du BiCuVOx et est peu influant sur le BiTaVOx.

BiMeVOx substitué au nickel (BiNiVOx) présente un comportement analogue à BiCoVOx [61]. De fait, ce matériau est un semiconducteur de type p même si, comme pour tous les BiMeVOx, la conductivité électronique demeure faible.

Ces résultats mettent en évidence l'équilibre délicat qui doit être trouvé entre l'activité catalytique de la membrane – qui, pour les BiMeVOx, dépend essentiellement du nombre de sites actifs – et la capacité de cette membrane à fournir l'oxygène nécessaire. Cette dernière dépend évidemment de la conductivité ionique mais également de la conductivité électronique. En effet, l'activité étant faible (X = 1-2 % pour le propène) avec les membranes polies "miroir", l'apport en oxygène est suffisant et un régime catalytique stationnaire est obtenu. Qui plus est, la sélectivité de la réaction peut être contrôlée en modifiant la pression partielle en O_2 dans le compartiment HPO. Lorsque la surface active est augmentée par un polissage plus grossier, l'apport en oxygène devient insuffisant d'où une modification de l'état de surface des catalyseurs. La polarisation étant toujours élevée, cette modification ne doit pas être due à une réduction profonde du matériau. Il est plus probable qu'il s'agit d'une restructuration superficielle en deux étapes conduisant *in fine* à une surface qui reste catalytiquement active. Toutefois en termes de sélectivité peu de composés oxygénés (essentiellement du CO) sont formés et la réaction est orientée vers la formation de carbone (coke) et H_2 qui ne nécessite aucun apport en oxygène.

La réactivité des BiMeVOx vis-à-vis de différents hydrocarbures (propène, éthane et propane) a été également été examinée, en particulier pour BiTaVOx (Figure 18). Comme il était prévisible, la conversion du propène est importante (X_{max}> 60%). Elle passe par un maximum et se stabilise vers 30% avec production de coke. Le comportement vis-à-vis des alcanes est plus intéressant. En effet, la conversion augmente progressivement et de manière similaire pour atteindre 50-60%. La superposition des courbes de conversion pour C_2H_6 et C_3H_8 suggère que l'activation de l'alcane n'est pas l'étape cinétiquement déterminante du processus. La décroissance de la conversion est également similaire même si elle intervient plus tard pour l'éthane. Enfin, la conversion finale de C_2H_6 est légèrement inférieure à celle de C_3H_8.

La production de CO au cours de ces réactions est également instructive. On constate (Figure 19) que les courbes sont identiques pour les deux alcanes. De plus, dans leurs parties croissantes, l'évolution des pressions de CO accompagne parfaitement celle de la conversion. Il en résulte que la formation de CO à la surface de la membrane (et donc l'apport en oxygène) est l'étape cinétiquement limitante de la réaction à ce stade de l'évolution du catalyseur. En effet, il est improbable que la désorption de CO puisse constituer cette étape limitante à des températures aussi élevées.

---

61 - A. Löfberg, H. Bodet, C. Pirovano, M.C. Steil, R.-N. Vannier, E. Bordes-Richard, Catal. Today, 117 (2006) 168-173

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

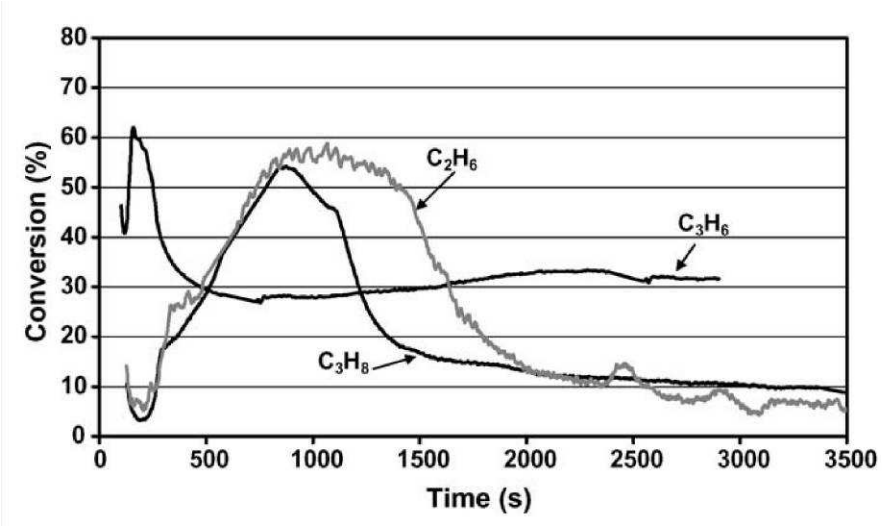

Figure 18 - Conversions de C_3H_6, C_2H_6 et C_3H_8 obtenus sur membrane BiTaVOx dépolies ($T = 700°C$, $pC_3H_8 = 1\%p_{atm}$ dans He, D = 50cc/min, HPO = air) [59]

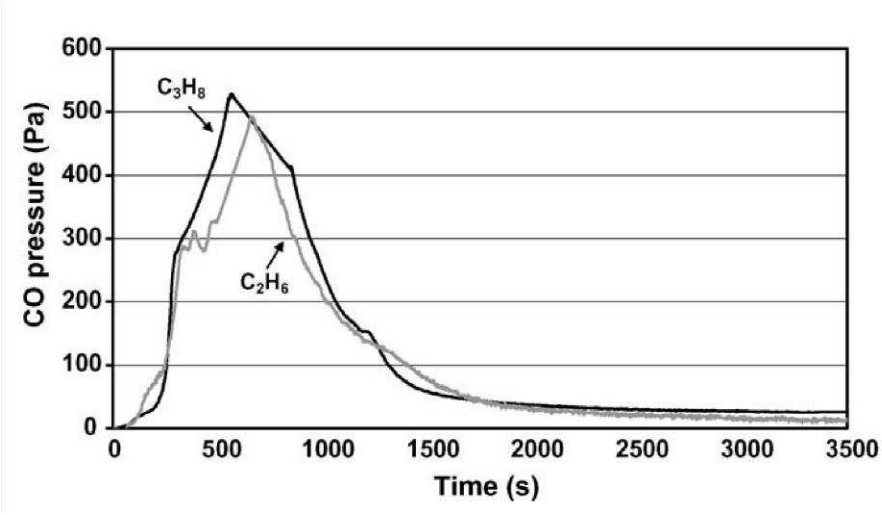

Figure 19 - Pressions de CO lors de l'oxydation de C_2H_6 et de C_3H_8 sur membrane BiTaVOx dépolies ($T = 700°C$, $pC_3H_8 = 1\%p_{atm}$ dans He, D = 50cc/min, HPO = air) [59]

Ces résultats confirment que l'apport en oxygène à la surface de la membrane est déterminant pour l'amélioration et la stabilisation des propriétés catalytiques des BiMeVOx. Les premiers résultats obtenus sur ces membranes avaient montré que les matériaux conduisant à un forte perméation en O_2 gazeux vers le compartiment BPO n'étaient pas forcément les matériaux les mieux placés pour servir de catalyseurs dans les RCMD car ils s'apparentaient plus à une distribution contrôlée de l'oxygène – comme on pourrait l'obtenir avec des membranes poreuses – et non au découplage rédox à proprement parler. De ce point de vue les BiMeVOx, dont les cinétiques d'échange $O_2 + 4e^- \leftrightarrow 2O^{2-}$ sont lentes et les conductivités ioniques très élevées, offrent un avantage certain.

Ces résultats mettent également en évidence l'importance de la conductivité électronique de ces matériaux tant pour assurer l'électroneutralité de la diffusion d'O^{2-} mais également afin d'assurer les réactions de surface à l'anode comme à la cathode,

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

caractéristique qui devra être considérablement améliorée. Néanmoins, la capacité des BiMeVOx à résister à la réduction sont surprenantes alors qu'il s'agissait d'un des points de préoccupation majeurs lorsque nous avions envisagé leur utilisation en réacteur catalytique à membrane dense.

II.2.3 Matériaux composites

Les résultats précédents montrent que l'utilisation des BiMeVOx "purs" dans un de réacteur catalytique à membrane dense au sens strict (cf II.1 et Figure 4) n'est, sans doute, pas envisageable.

Afin d'améliorer l'activité superficielle des membranes, nous avons donc réalisé des systèmes composites constitués d'une membrane dense de BiMeVOx recouverte de couches poreuses de cermet BiMeVOx-Au. L'objectif est de permettre d'intervenir sur la polarisation de la membrane grâce à la présence de matériaux conducteurs électroniques (électrodes).

La Figure 20 montre une image MEB de la coupe d'une membrane BiCoVOx recouverte de deux couches successives de Cermet (BiCoVOx-Au) avec respectivement 35 et 70% d'or. La concentration croissante en Au assure la bonne tenue de ces couches sur le substrat. L'objectif est d'assurer une bonne conductivité électronique à la surface BPO de la membrane. Le cermet constitue une véritable électrode au travers de laquelle pourront être imposés des potentiels ou des courants électriques afin de modifier l'activité superficielle des espèces adsorbée ou de forcer le passage des espèces O^{2-} (rappelons qu'une grille en or est toujours appliquée du côté HPO de la membrane).

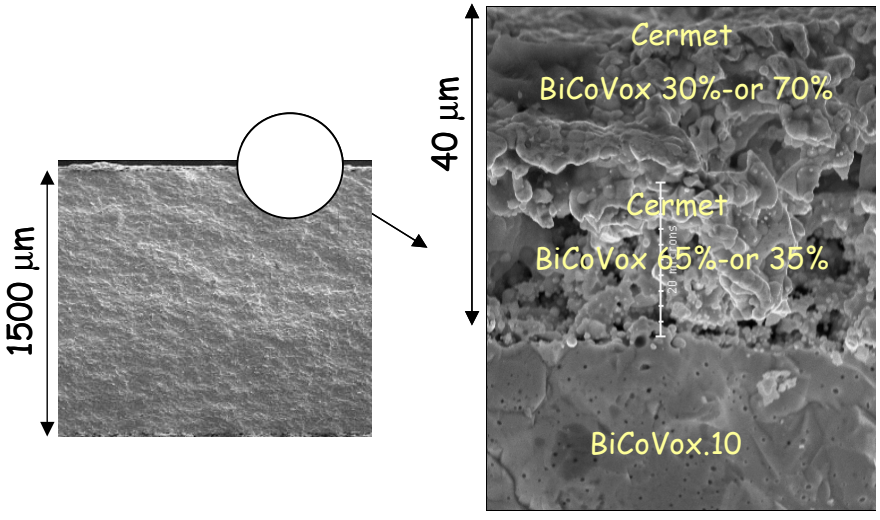

Figure 20 - Micrographie électronique d'une membrane de BiCoVOx recouverte d'un cermet BiCoVOx-Or à gradient de composition (65-35% et 30-70%)

Le comportement catalytique de cette membrane "cermet" est stable (C=10%, à 700°C) pour l'oxydation du propane. Les produits formés sont principalement CO, C_2H_4, CH_4 et C_3H_6 ainsi que H_2 et de l'eau. Le rapport H_2/CO est de 1,3 et aucun cokage n'est observé.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

L'application d'un potentiel en surface (E = + 100 ou +300 mV) sur cette membrane montre qu'il est possible de piloter la formation préférentielle d'hydrogène ou de CO à partir de propane (Figure 21) [62]

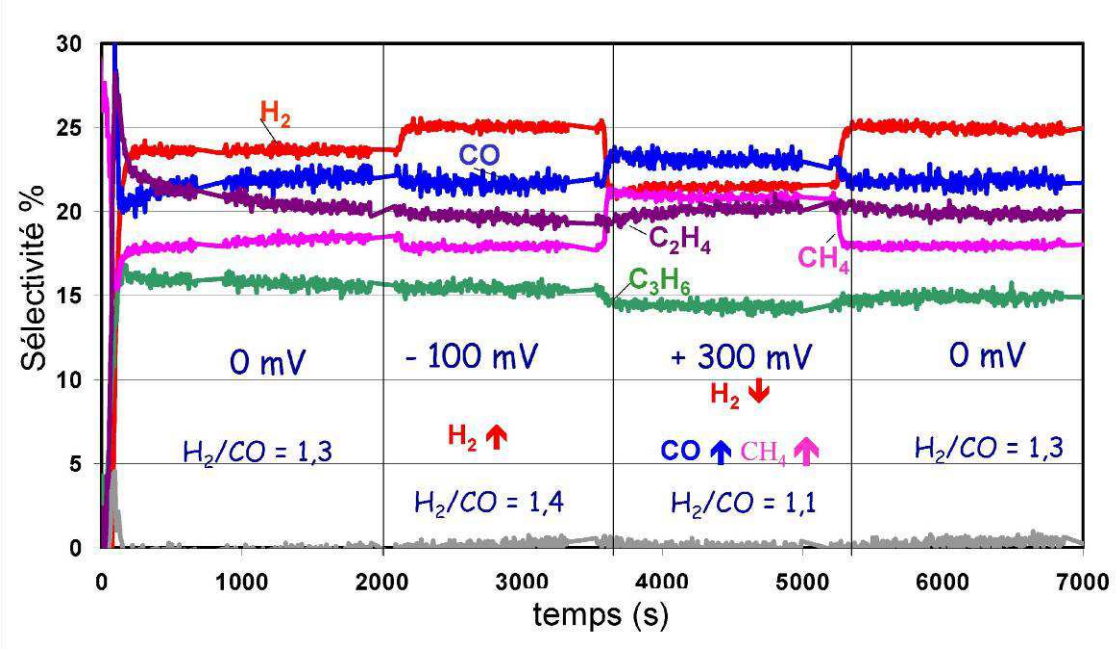

Figure 21 - Conversion de C_3H_8 obtenue sur membrane cermet BiCoVOx-Au ; Influence de la polarisation (-100 ou +300mV) [62]
(700°C, pC_3H_8 = 1%p_{atm} dans He, 50cc/min, HPO = air, X = 10%)

Bien que l'effet de la polarisation ne soit pas spectaculaire, il démontre l'intérêt que la réalisation de matériaux composites peut susciter pour l'oxydation sélective des hydrocarbures.

II.3 BIMO

Ces catalyseurs du système Bi_2O_3-MoO_3 ont été développés depuis les années 50 pour l'oxydation sélective du propylène en acroléine ou en acrylonitrile. Les différentes phases actives (α-$Bi_2Mo_3O_{12}$, β-$Bi_2Mo_2O_9$, et γ-Bi_2MoO_6) ont été étudiées de manière intensive par différents groupes. En particulier l'effet d'un certain nombre de dopants a été l'objet de nombreuses études [63, 64, 65, 66, 67].

62 - H. Bodet, A. Löfberg, C. Pirovano, M.C. Steil, R.N. Vannier, E. Bordes-Richard, Catal. Today, 141 (2009) 260
63 - R. K. Grasselli, J. D. Burrington and J. F. Brazdil, Faraday Disc. Chem. Soc. 1982, 72, 203-223
64 - J. Beres, A. Janik and J. Wasilewski, J. Catal. 1969, 15, 101-105.
65 - Ph. A. Batist, A. H. W. M. Der Kinderen, Y. Leeuwenburgh, F. A. M. G. Metz and G. C. Schuit, J. Catal. 1968, 12, 45-60.
66 - C. F. Cullis and D. J. Hucknall, in Selective Oxidation of Hydrocarbons (Eds: G. C. Bonds, G. Webb); Catalysis, The Royal Society of Chemistry, London 1982, 273–307.
67 - D. H. He, W. Ueda and Y. Moro-Oka, Catal. Lett. 1992, 12, 35-44.

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

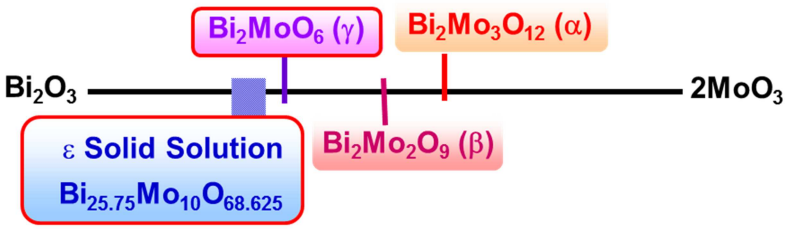

Figure 22 - Différentes phases du système Bi-Mo

La phase γ-Bi_2MoO_6 présente une structure de type Aurivilius (Figure 23) dans laquelle des couches $[Bi_2O_2]^{2+}$ s'alternent avec des couches constituées d'octaèdre de MoO_6. Cette structure est proche de celle de ε-$Bi_{25.75}Mo_{10}O_{68.625}$ qui présente d'intéressantes propriétés de conduction ionique due aux lacunes de O^{2-} (Figure 24). La possibilité d'engendrer une conduction ionique dans des composés potentiellement actifs en catalyse rend ce système particulièrement intéressant pour une application en RCMD.

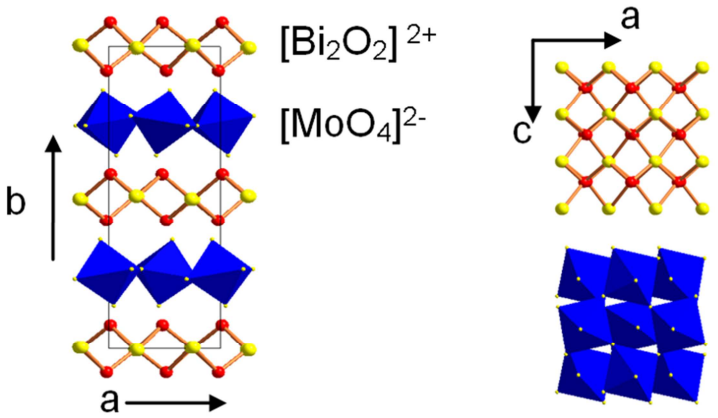

Figure 23 - Structure de type Aurivilius du γ-Bi_2MoO_6

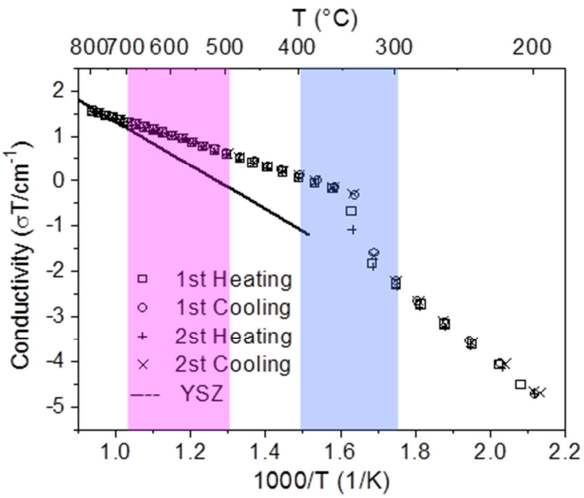

Figure 24 - Conductivité de la solution solide ε-$Bi_{25.75}Mo_{10}O_{68.625}$

© 2014 Tous droits réservés.

Ce système est d'autant plus intéressant que la phase ε-$Bi_{25.75}Mo_{10}O_{68.625}$ présente une bonne conductivité ionique dans un domaine de température utile pour des réactions d'oxydation sélective (300-400 °C). Malheureusement, dans l'état actuel, des problèmes de scellement du réacteur subsistent dans cette gamme de température. Nous avons donc été obligés de travailler à plus haute température (500-700°C, en rose sur la Figure 24) au détriment de la sélectivité. Il faudra donc tenir compte du fait que les résultats obtenus ne reflètent pas un système optimisé en termes d'activité et de sélectivité.

Il faut remarquer que la phase ε-$Bi_{25.75}Mo_{10}O_{68.625}$ présente une conductivité exclusivement ionique. Un circuit électrique extérieur est donc nécessaire afin de permettre la circulation des électrons pour contrebalancer la migration des espèces O^{2-}. D'autre part nous avons également démontré que les phénomènes d'échange à la surface sont lents en l'absence de courant appliqué au travers de la membrane. Ceci se traduit notamment par une absence totale de perméation de l'oxygène en l'absence de courant imposé.

Dans le cadre du programme Alliance en collaboration avec l'University College of London (Prof. Gopinathan Sankar), une étude sur la genèse contrôlée de phases de Bi_2MoO_6 a été réalisée. Leur but était d'élucider les mécanismes de formation des différentes phases de cet oxyde lors de synthèses hydrothermales. Pour cela une combinaison originale de techniques d'observations in-situ a été mise en œuvre, incluant notamment la diffraction de rayons X pour déterminer l'évolution de la structure cristalline ainsi que le XANES et la spectroscopie Raman pour le suivi de l'environnement du molybdène. Ces travaux ne sont pas détaillés dans ce manuscrit, mais le lecteur intéressé pourra consulter les publications correspondantes [68, 69].

Nous avons opté pour la réalisation de systèmes comprenant une membrane dense de ε-$Bi_{25.75}Mo_{10}O_{68.625}$ ainsi que des électrodes à base d'or et de la même phase active. Ces systèmes membranaires composites sont représentés par la Figure 25 qui montre, sur une face de la membrane dense les deux couches d'électrodes contenant des phases de composition différentes en rapport Au/ε-$Bi_{25.75}Mo_{10}O_{68.625}$. Cette configuration avec une couche externe plus riche en or permet d'établir un bon contact électrique tout développant une couche poreuse de phase active en contact avec la partie dense du système.

L'ensemble du réacteur est représenté schématiquement dans la Figure 26.

68 - C. Kongmark, V. Martis, A. Rubbens, C. Pirovano, A. Löfberg, G. Sankar, E. Bordes-Richard, R.-N. Vannier, W. Van Beek, Chem. Commun. (2009) 4850–4852

69 - C. Kongmark, R. Coulter, S. Cristol, A. Rubbens, C. Pirovano, Axel Löfberg, G. Sankar, W. van Beek, E. Bordes-Richard, R.-N. Vannier, Cryst. Growth Des 12 (2012) 5994−6003

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

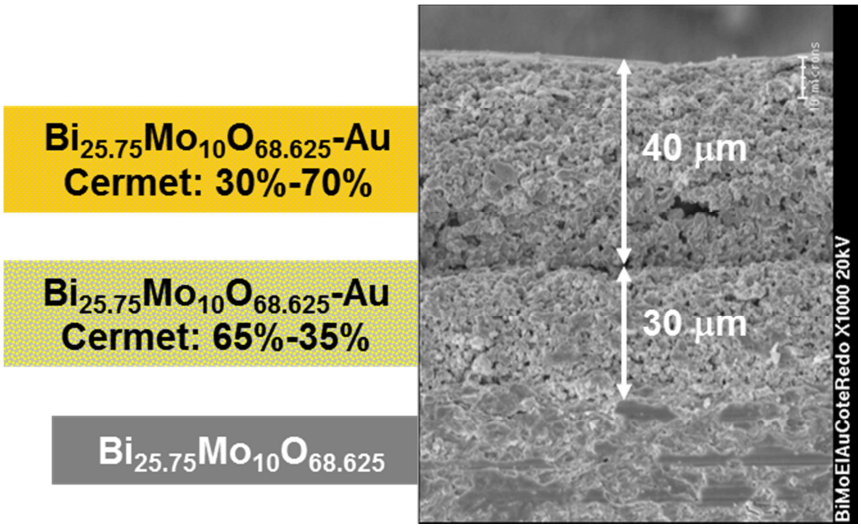

Figure 25 - Coupe de la membrane montrant les couches d'électrodes sur une des faces

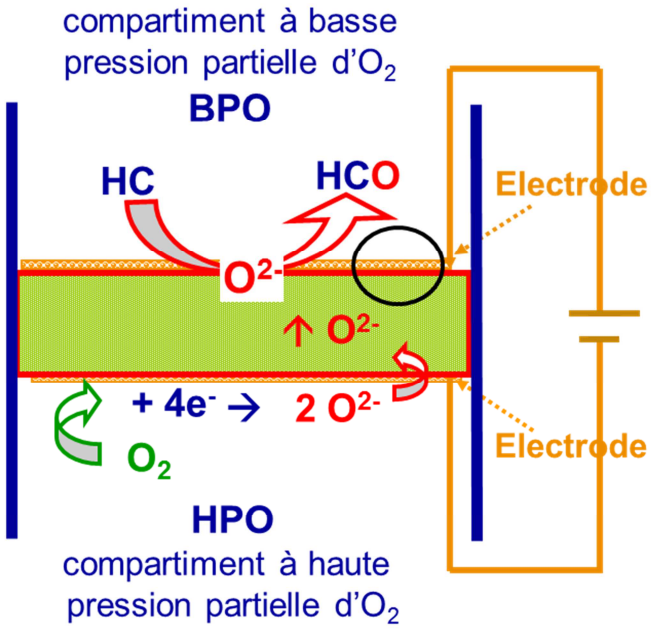

Figure 26 - Représentation schématique du RCMD avec ajout d'électrodes

II.3.1 Réactivité des systèmes BiMo en RCMD, oxydation du propène

Les catalyseurs à base de molybdate de bismuth étant bien connus pour l'oxydation sélective du propène en acroléine, c'est donc cette réaction qui a été choisie.

Dans un premier temps, la stabilité du système sous courant électrique a été vérifiée. Il a ainsi été montré que dans les conditions envisagées pour la réaction catalytique (500-600 °C), des courants allant jusque 50 mA pouvaient être imposés sans risque de détérioration. L'efficacité du courant (correspondant à l'équivalent en O_2 formé) varie de 75 à 97% en

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

fonction de l'intensité et de la température. Ceci traduit qu'une fraction du courant est conduit électroniquement malgré la faible conductivité électronique du matériau.

L'oxydation du propène en acroléine a été étudié dans les conditions suivantes : 0.8% C_3H_8 dans He dans le compartiment « basse pression partielle d'O_2 » (BPO) à 50 mL/min ; Air dans le compartiment « haute pression partielle d'O_2 » (HPO) à 50 mL/min ; température de 500°C à 600°C ; courant de 0 à 50 mA.

La composition du gaz en entrée et en sortie du réacteur est déterminée par spectrométrie de masse en ligne (Omnistar, Pfeiffer). Les concentrations en propène, CO, CO_2 et O_2 sont déterminées quantitativement. Pour des raisons techniques, **les pressions partielles en H_2O et en acroléine ne pouvaient être mesurées quantitativement. De ce fait, la sélectivité ne pouvait être calculée de manière traditionnelle, et elle est donc exprimée sous la forme du rapport acroléine/CO_2. Les résultats ne peuvent donc être analysés que comparativement.**

La Figure 27 illustre des résultats typiques obtenus pour cette réaction avec ce système. En absence de courant imposé, on observe une faible production d'eau due sans doute à la réduction superficielle de l'oxyde et accompagnant du cokage. Rappelons que dans ces conditions aucune migration de O^{2-} n'est possible. La conversion du propène n'est pas mesurable (<1%).

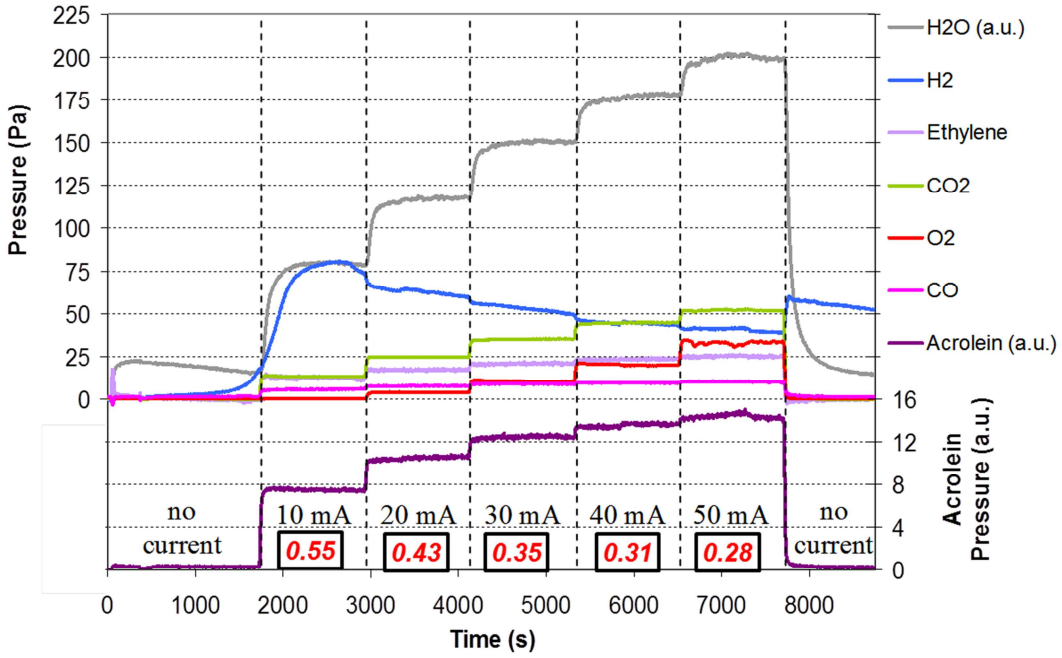

Figure 27 - Distribution des produits en fonction du temps pour une membrane ε-$Bi_{25.75}Mo_{10}O_{68.625}$ – oxydation du propène à 550°C – Sélectivité exprimée en rapport acroléine/CO_2 (en rouge)

© 2014 Tous droits réservés.

Lorsqu'un courant est imposé, on observe des produits de craquage (H_2 + C_2H_4), ainsi que de l'acroléine et CO_2. La conversion reste dans tous les cas faible (2-4%) et ne varie pas considérablement en fonction du courant imposé. On note toutefois qu'avec l'augmentation du courant, les produits d'oxydation augmentent au détriment de ceux de cokage. Le rapport acroléine/CO_2 diminue avec l'intensité du courant.

Par ailleurs des expériences ont été menées sur des poudres du même matériau dans un réacteur traditionnel sous flux. Deux types d'expériences ont été effectués, d'une part sous conditions réductrices seules (sans O_2) et d'autre part en co-alimentant le réacteur en propène et en O_2. La Figure 28 montre l'évolution des pressions de CO_2 et d'acroléine durant ces expériences. Il est intéressant de comparer les rapports acroléine/CO_2 observés à la température à laquelle les réactions en RCMD ont été réalisées, dans ce cas à 550°C (ligne rose). Ces valeurs sont de 0.49 et 0.21 respectivement sous TPR et sous co-alimentation.

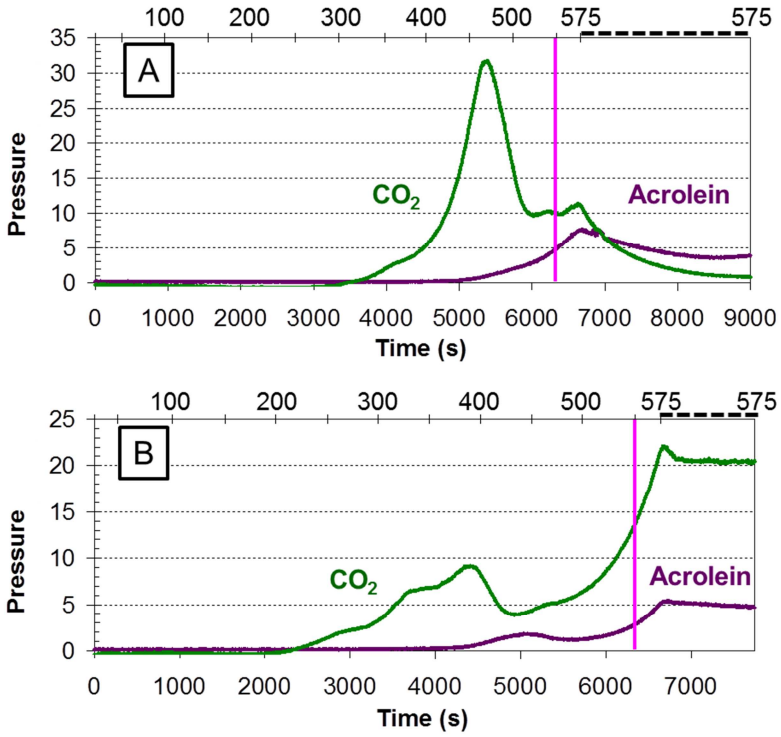

Figure 28 - Evolution des pressions de CO_2 (Pa) et d'acroléine (a.u.) en fonction du temps et de la température (T ambiante à 575°C) – poudre de ε-$Bi_{25.75}Mo_{10}O_{68.625}$ (100 mg) –
A- TPR : 1% C_3H_6 dans Ar
B- co-alimentation : 1% C_3H_6+1%O_2 dans Ar

En absence de O_2 seul l'oxygène provenant du réseau du solide peut contribuer aux réactions d'oxydation. Comme on pouvait l'espérer, dans ces conditions la sélectivité est meilleure qu'en présence d'O_2 co-alimenté. Il faut toutefois noter que dans les conditions de TPR, l'état stationnaire ne peut être atteint puisque le catalyseur est progressivement réduit.

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

En RCMD, en augmentant le courant imposé, et donc du flux de O^{2-} traversant la surface, la quantité d'oxygène disponible dans le compartiment BPO augmente. A faible courants, il est complètement consommé par les réactions d'oxydations totale et sélective alors qu'avec des courants plus forts il se recombine partiellement pour former O_2.

On constate dans ces conditions que le rapport acroléine/CO_2 évolue progressivement, de celui observé dans les conditions de TPR (0.55 en RCMD à 10mA par rapport à 0.49 en TPO), à celui observé en co-alimentation (0.28 à 50 mA par rapport à 0.21).

Il est donc possible en RCMD de modifier la sélectivité du système catalytique comme on l'espérait en réalisant la réaction en absence ou sous pression contrôlée d'O_2 gazeux.

Contrairement au catalyseur en poudre sous conditions de TPR (Réaction en Température Programmée), il est possible avec le réacteur à membrane de *stabiliser un état stationnaire* puisque l'oxygène est alimenté en continu. Evidemment le système doit encore être optimisé, notamment en terme d'activité à plus faible température, afin d'éviter le cokage qui, à terme, désactivera le catalyseur.

Afin d'augmenter l'activité catalytique, γ-Bi_2MoO_6 en poudre a été déposé à la surface de la membrane (côté BPO). Les Figure 29 et Figure 30 montrent respectivement l'évolution de la conversion et des pressions partielles des produits de la réaction du propène à 500°C dans ces conditions.

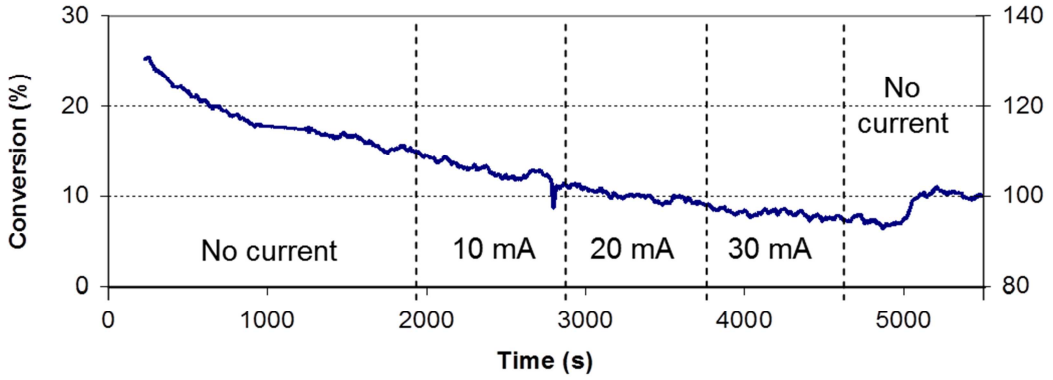

Figure 29 - Conversion de C_3H_6 en fonction du temps pour une membrane ε-$Bi_{25.75}Mo_{10}O_{68.625}$ + γ-Bi_2MoO_6 – T=500°C)

La conversion initiale du propène est importante (~25%) même en absence de courant imposé. Nous assistons vraisemblablement à la réduction du catalyseur γ-Bi_2MoO_6 ainsi qu'au craquage de C_3H_6 en éthylène, H_2 et sans doute C. La sélectivité vers l'oxydation sélective par rapport à l'oxydation totale est importante (acroléine/CO_2 ~ 1.13). L'activité diminue progressivement à cause, sans doute, du cokage de la surface.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

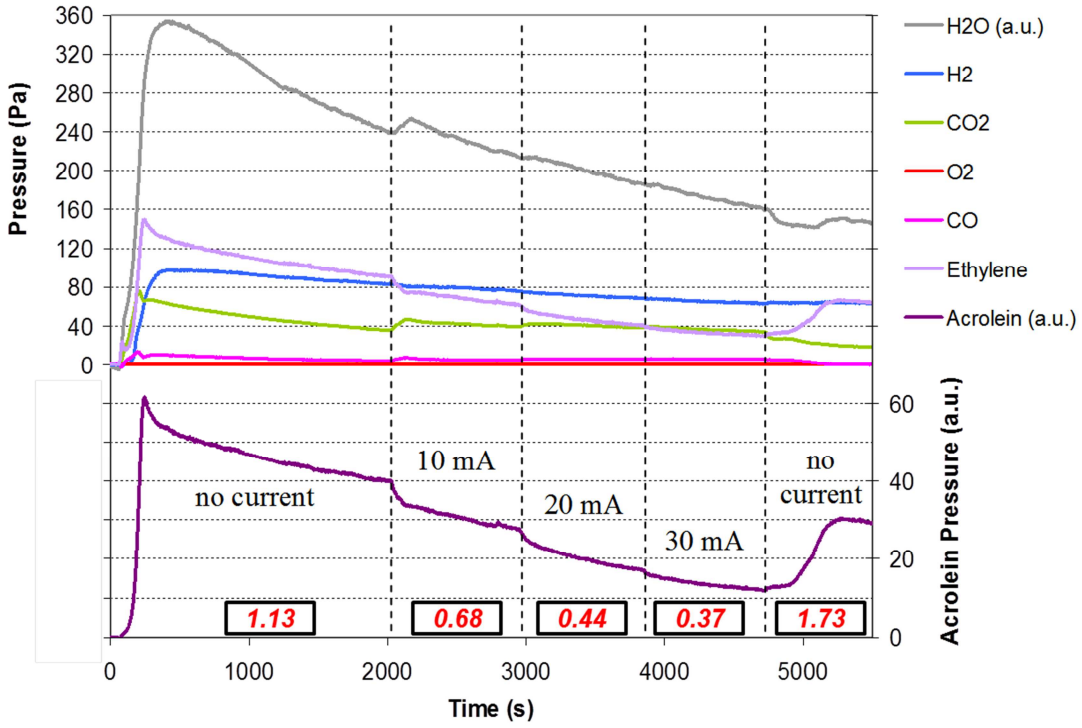

Figure 30 - Distribution des produits en fonction du temps pour une membrane ε-$Bi_{25.75}Mo_{10}O_{68.625}$ + γ-Bi_2MoO_6– oxydation du propène à 550°C –
Sélectivité exprimée en rapport acroléine/CO_2 (chiffres en rouge)

Lorsque du courant est imposé, l'activité diminue légèrement mais, surtout, la sélectivité en acroléine chute progressivement. Enfin, lorsque le courant est coupé l'activité augmente légèrement. Après un certain temps, la sélectivité s'améliore pour atteindre un rapport acroléine/CO_2 de l'ordre de 1.7.

Comme pour le matériau de membrane, nous avons réalisé des expérimentations dans le réacteur traditionnel avec γ-Bi_2MoO_6 en poudre. Les rapports acroléine/CO_2 obtenus à 500°C en conditions de TPR et de co-alimentation sont respectivement de 0.95 et de 0.16.

Comme on pouvait s'y attendre, la sélectivité de γ-Bi_2MoO_6 en TPR est meilleure que celle de ε-$Bi_{25.75}Mo_{10}O_{68.625}$, γ-$Bi_2MoO_6$ étant un catalyseur connu pour cette réaction d'oxydation sélective.

Comme dans le cas de la membrane seule, nous constatons que le RCMD permet d'atteindre des sélectivités meilleures que celles obtenues avec la poudre de γ-Bi_2MoO_6 sous conditions de co-alimentation en *dosant l'apport d'oxygène grâce au courant imposé* et donc en favorisant l'utilisation de l'oxygène du réseau du solide.

© 2014 Tous droits réservés.

II.4 Conclusions et perspectives

Les réacteurs à membrane en général constituent un des outils par excellence d'intensification des procédés puisqu'ils permettent d'alimenter un des réactifs de manière plus efficace ou plus sûre et/ou de coupler cette réaction avec une séparation des produits. Les réacteurs à membrane dense de type électrolytes, permettent de leur côté également la production, ou la co-production, d'électricité, par exemple dans les piles à combustible.

L'utilisation d'un réacteur à membrane dense pour le découplage rédox d'une réaction d'oxydation sélective était, et reste, une perspective séduisante. Sur le principe, les travaux présentés contribuent à confirmer la faisabilité d'un tel découplage au moyen d'un RCMD. Ils ouvrent également des perspectives intéressantes dans le domaine du contrôle des propriétés catalytiques de surface de matériaux à base de conducteurs par ion oxyde ou conducteurs mixtes.

De nombreuses questions demeurent toutefois en suspens, notamment la stabilisation du fonctionnement du système (limitation du cokage, optimisation de l'apport en oxygène, des quantités de catalyseur en fonction de la surface de la membrane, etc.). Ces résultats sont néanmoins encourageants, d'autant qu'ils pourront sans doute être améliorés moyennant des avancées technologiques. Du point de vue de la géométrie du réacteur, l'utilisation de membranes de plus grande aire et de géométrie optimisée (planes ou cylindriques par exemple) doit permettre une réduction importante des volumes morts et donc un meilleur contrôle du temps de contact tout en favorisant une réactivité catalytique plus forte grâce à l'augmentation de l'aire active. Des progrès peuvent également être réalisés dans le domaine du scellement afin de permettre l'optimisation de ces réactions dans des gammes de température plus utiles aux réactions d'oxydation ménagée.

En effet, il apparaît clairement que l'abaissement de la température de fonctionnement est une nécessité absolue en vue d'appliquer ce type de système à des réactions d'oxydation sélective, autres que la déshydrogénation oxydante ou le reformage catalytique. En effet, les produits d'oxydation sélective impliquant l'insertion d'un atome d'oxygène sont souvent trop réactifs pour permettre une mise en œuvre à des températures aussi élevées.

Ceci nécessite la poursuite des recherches de matériaux conducteurs par ions oxyde à basse température et donc un approfondissement de la compréhension des mécanismes de diffusion et d'échange de surface sur les oxydes. C'est le sens des travaux actuellement menés en collaboration avec l'équipe Chimie du Solide de l'UCCS.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

III – REACTEURS STRUCTURES

III.1 Introduction : microréacteurs et réacteurs structurés

Les réacteurs catalytiques classiques à lit fixe présentent inévitablement d'importants gradients de concentration. De plus, ils ne permettent pas une bonne évacuation de la chaleur, en particulier lors de réactions fortement exothermiques comme les réactions d'oxydation catalytique. La formation de points chauds mène à des réactions parasites qui, d'une part, nuisent à la sélectivité et donc au rendement en produit d'oxydation sélective, et d'autre part au vieillissement prématuré du catalyseur.

La réduction de la taille des réacteurs chimiques et en particulier des réacteurs catalytiques est particulièrement intéressante de ce point de vue. Des échanges de chaleur plus efficaces d'environ un ordre de grandeur [70] peuvent ainsi être observés grâce à l'augmentation du rapport surface/volume typique des microréacteurs (10000 à 50000 $m^2.m^3$) comparée aux 1000 $m^2.m^{-3}$ des réacteurs conventionnels, notamment ceux de laboratoires. Dans ces conditions les transferts de matière et de chaleur peuvent être optimisés [71,72], conduisant à un équilibre quasi instantané de la composition et de la température au sein du système [73].

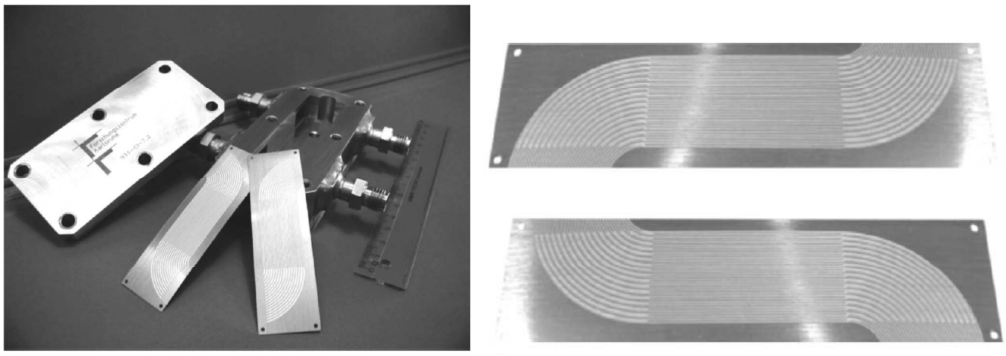

Figure 31. Réacteur à microsillons - vue d' ensemble, détail des plaques gravées [74]

Grâce aux technologies de microfabrication de plus en plus poussées, les microréacteurs trouvent de l'intérêt tant dans l'industrie pharmaceutique que dans la pétrochimie qui pourraient y trouver une solution pour le développement de nouvelles

70 - S. J. Haswell, R. J. Middleton, B. O'Sullivan, V. Skelton, P. Watts, P. Styring, Chem. Com., 2001, 391.

71 - A.de Mello R, Wooton, but what is it good for? Applications of microreactor technology for the fine chemical industry. Lab on a chip, 2002. 7N-13N 2P.

72 - V. Hessel, W. Ehrfeld, T. Herweck, V. Haverkamp, H. Löwe, J. Schiewe, C. Wille, T. Kern, N. Lutz, Gaz/liquid microreactors:hydrodynamics and mass transfert, in Proceedings of the 4th International Conference on Microreaction Technology, IMRET 4, Atlanta, USA, 5-9 March, 174-187, 2000.

73 - H. Löwe, W, Ehrfeld, State of the art in microreaction technology : concept manufacturing and applications. Electrochimica Acta, 1999. 44: p. 3679-3689.

74 - P. Reuse, A. Renken, K. Haas-Santo, O. Görke, K. Schubert, Chem. Eng. J. 101 (2004) 133–141

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

molécules [75]. Evidemment l'utilisation de microréacteurs n'est pas limitée aux réactions catalytiques et trouvent leur utilité pour toutes les réactions chimiques en phase liquide ou gazeuse. Au-delà des aspects purement de production, les microréacteurs suscitent également beaucoup d'intérêt dans le domaine de la mesure (microcapteurs) et de la recherche (combinatoire). Le terme "microréacteur" ne signifie pas pour autant qu'ils ne peuvent être utilisés que pour des réactions chimiques à petite échelle. Ils peuvent également être employés à la synthèse de produits de grand tonnage lorsqu'un grand nombre de microréacteurs sont utilisés en parallèle. En d'autres termes le « scaling-up », *l'augmentation de l'échelle* traditionnelle, est remplacée par le « numbering-up », *l'augmentation du nombre* par réplication [76,77,78] et constitue une approche radicalement différente de celle traditionnelle. A priori elle peut impliquer des investissements plus élevés du point de vue matériel et en terme de complexité. Il présente néanmoins de nombreux avantages. Le premier est celui de la rapidité de transposition d'un système catalytique qui a été optimisé à l'échelle de laboratoire à l'échelle industrielle. En effet les conditions de mise en œuvre à l'échelle industrielle seront pratiquement équivalentes en termes de masse de catalyseur employé ou de flux de réactifs. Ensuite un ensemble de réacteurs en parallèle permet d'adapter le volume de production de manière immédiate en fonction de la demande en modulant le nombre de réacteurs. D'autre part, en cas de défaillance d'un module, il peut être envisagé de pouvoir remplacer le réacteur en question sans forcément interrompre la production.

La sécurité constitue enfin un des atouts majeurs des microréacteurs. La faible quantité de réactifs mis en œuvre dans chaque réacteur individuel permet en cas de défaillance de limiter considérablement les dégâts causés aux personnes ou à l'environnement. Elle permet également d'envisager la production de molécules hautement toxiques ou dangereuses directement sur le site où elles seront transformées ultérieurement. Par exemple, le phosgène ($COCl_2$) est un intermédiaire important dans la synthèse d'isocyanates utilisés dans les mousses de polyuréthane, pour la synthèse de pesticides ou encore dans l'industrie pharmaceutique. Ajmera et coll. [79] ont montré que cette synthèse peut être réalisée dans un microréacteur en silicium recouvert d'un film de SiO_2 permettant ainsi la synthèse directement sur le site d'utilisation et donc à une réduction importante des volumes stockés ou transportés.

Par ailleurs, grâce à un mélange rapide, le faible diamètre des canaux dans les microréacteurs limite considérablement la propagation des flammes et donc le risque d'inflammation ou d'explosion lors de certaines réactions. Cette particularité permet également de travailler dans des conditions particulières et donc d'en améliorer les performances. Par exemple, la synthèse de l'acide cyanhydrique (HCN) à partir de CH_4 et

75 - K.F Jensen, Chemical Engineering Science, 56 (2001) 293-303
76 - W. Ehrfeld, K. Golbig, V. Hessel, H. Löwe, T. Richter, Ind. Eng. Chem. Res., 38, 1999, 1075.
77 - M. W. Losey, M. A. Schmidt, K. F. Jensen, Ind. Eng. Chem. Res., 40, 2001, 2555.
78 - Y. Kikutani, A. Hibara, K. Uchiyama, H. Hisamoto, M. Tokeshi, T. Kitamori, Lab. Chip, 2, 2002, 193.
79 - S. K. Ajmera, M. W. Losey, K. F. Jensen, AIChE J., 47, 2001, 1639.

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

NH_3 dans un microréacteur pourvu d'un micro-échangeur de chaleur [80] permet la prévention de l'hydrolyse de HCN en ammoniac grâce à un refroidissement rapide des produits. Un autre exemple de conditions particulières de mise en œuvre est donné par Jensen et coll. [81] pour la synthèse de peroxydes organiques à partir d'acide chlorhydrique et de peroxyde d'hydrogène. Dans ce cas la réaction peut être menée sous la limite d'explosion grâce à des transferts d'énergie suffisamment rapides.

Lorsque des catalyseurs solides sont utilisés, le principal inconvénient rencontré est la forte perte de charge induite par la faible dimension des canaux (millimétrique, voire micrométrique). Pour surmonter cette difficulté, le catalyseur est souvent déposé directement sur les parois des microcanaux inséré dans le réacteur, évitant ainsi un remplissage compact résultant de l'empilage des grains de catalyseur. Lorsque la géométrie du réacteur lui-même prend des formes complexes (microcanaux) à géométrie bi- voire tri-dimensionnelles on parle alors de microréacteurs *structurés*.

La notion de structuration d'un réacteur, en particulier catalytique, n'est toutefois pas réservée aux microréacteurs puisque des *objets structurants* peuvent être insérés également dans des réacteurs de dimensions très importantes. Ces objets peuvent avoir des formes très variées tels que des monolithes en nid d'abeille, des mousses, des fibres, … Lorsque la dimension caractéristique (taille de canaux, dimension des pores, …) de l'objet structurant est submillimétrique on parlera de *réacteurs microstructurés*. Dans le cas de réacteurs catalytiques, le catalyseur est alors déposé sous forme de fine couche à la surface de l'insert.

Le pot catalytique qui équipe toutes les voitures à essence est le premier exemple de réacteur microstructuré qui a été mis en œuvre à grande échelle. Grâce, notamment, à la capacité de ces systèmes à traiter des flux d'effluents importants, le domaine de la dépollution est en effet celui où les matériaux monolithes ont connu les plus importants développements industriels et commerciaux. Des matériaux à base de céramiques sont en général privilégiés pour ce type d'application afin de permettre des montées en température rapides et une forte stabilité à haute température.

Pour la synthèse de produits chimiques, l'optimisation des échanges thermiques est au contraire l'objectif principal, que ce soit pour des réactions endothermiques, souvent équilibrée et pour lesquelles la maîtrise de l'apport de chaleur permet d'optimiser le rendement, que pour des réaction exothermiques, notamment les réactions d'oxydation sélectives. Dans ce cas une bonne conductivité thermique de l'insert structurant est recherchée et donc des métaux sont privilégiés [82,83,84,85,86]. Kolb et al [87], Kiwi-

80 - W. Ehrfeld, V. Hessel, S. Kiesewalter, H. Löwe, T. Richter, J. Schiewe, Proceedings on the 3rd International Conference on the Micro Reactions Technology, Frankfort, Allemagne, 1999, 14.
81 - T. M. Floyd, M. W. Losey, S. L. Firebaugh, K. F. Jensen, M. A. Schmidt, Proceedings on the 3rd International Conference on the Micro Reactions Technology, Frankfort, Allemagne, 1999, 171.
82 - V.J.M. Campos, R.M. Quinta-Ferreira, Catal. Today 69 (2001) 121
83 - B. Frank, A. Dinse, O. Ovsitser, E.V. Kondratenko, R. Schömacker, Appl. Catal. A: General323 (2007) 66
84 - E.V. Rebrov, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, Catal. Today 69 (2001) 183

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

Minsker et al [88] et Klemm et al [89] ont récemment réalisé des revues très complètes sur l'utilisation de réacteurs microstructurés pour des réactions catalytiques hétérogènes.

III.1.1 Mise en œuvre de réacteurs à revêtement catalytique

Selon que le revêtement catalytique est déposé sur les parois du réacteur ou sur des objets/inserts structurants plusieurs cas de figure sont envisagés. Ils sont illustrés de manière très schématique sur la Figure 32.

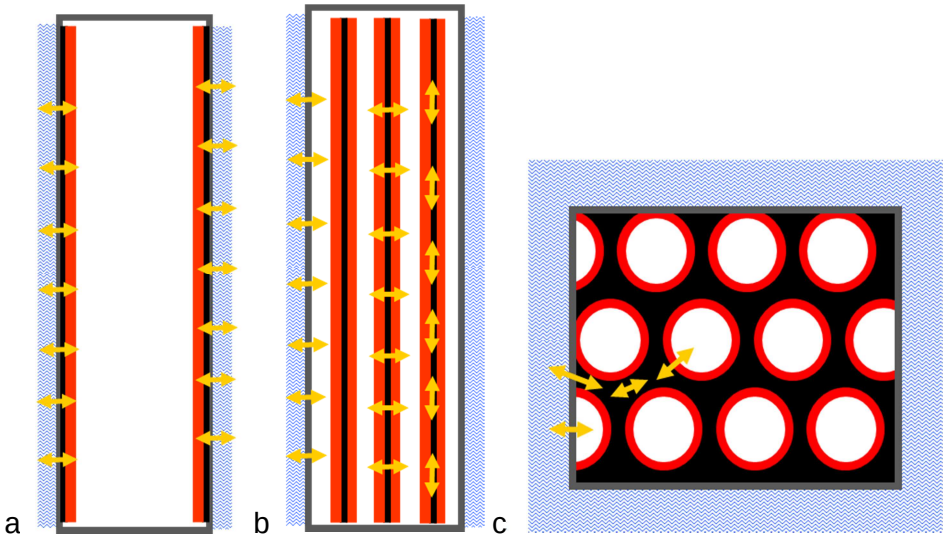

Figure 32 - Schéma des différentes configurations de réacteurs microstructurés : a) réacteur à parois catalytiques, b) réacteur à plaques catalytiques, c) réacteur à insert structuré (en rouge : catalyseur ; noir : substrat conducteur ; gris : parois externe ; bleu : fluide caloporteur ; les flèches représentent les échanges de chaleur)

Lorsque le catalyseur est déposé directement sur les parois internes du réacteur, le contact avec milieu extérieur représenté par le fluide caloporteur est optimal. Il permet le meilleur contrôle de la température du catalyseur tout au long du réacteur et constitue donc le cas idéal du point de vue de la maîtrise des processus chimiques. Il présente néanmoins plusieurs inconvénients, le principal étant le faible rapport entre la surface catalytique et le volume du réacteur. En effet, la surface catalytique est directement liée à celle de la surface interne du réacteur et elle limite la quantité de catalyseur pouvant être contenue dans un réacteur. Typiquement il peut s'agir d'un simple tube dont la face interne est recouverte de de catalyseur. La simplicité d'un tel système explique qu'il a souvent été à l'origine des

85 - I.Z. Izamgilov, E.M. Muchin, O.B. Sukhova, E.V. Matus, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Izmagilov, A.N. Zagoruiko, E.V. Rebrov, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten, Chem. Eng. J. 135S (2008) S57
86 - H. Redlingshöfer, O. Kröcher,W. Böck, K. Huthmacher, G. Emig, Ind. Eng. Chem. Res 41 (2002) 1445
87 - G. Kolb, V. Hessel, Chem. Eng. J. 98 (2004) 1
88 - L. Kiwi-Minsker, A. Renken, Catal. Today 110 (2005) 2
89 - E. Klemm, H. Döring, A. Geisselmann, S. Schirrmeister, Chem. Eng. Technol. 30/12 (2007) 1615

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

premiers essais de réacteurs structurés [86]. Compte tenu du faible rapport surface/volume, ce type de réacteur ne devient intéressant que si le volume est réduit de façon drastique, et donc l'utilisation de microréacteurs à canaux ou sillons micrométriques est nécessaire.

Pour augmenter la quantité de catalyseur mise en œuvre, une solution consiste à augmenter la surface interne du réacteur pouvant être enduite, par exemple en insérant des « plaques ». Dans ce cas, l'échange thermique avec le milieu caloporteur n'est pas optimisé directement car il dépend du bon contact entre les plaques et les parois du réacteur. Le contrôle précis de la température de la couche de catalyseur est donc plus difficile. Néanmoins on peut s'attendre à ce que l'isothermicité du catalyseur le long des plaques conductrices de chaleur soit meilleure.

Il faut noter que le terme de « plaque » est utilisé ici de manière très large et qu'il n'est pas réservé à des systèmes parfaitement plans. Par exemple, les réacteurs développés par Montes et al. [90] en enroulant des tôles ondulées métalliques (Figure 5, Figure 33) se rapprochent plus du concept de réacteur à plaque puisque l'optimisation de l'échange se fait essentiellement le long des plaques.

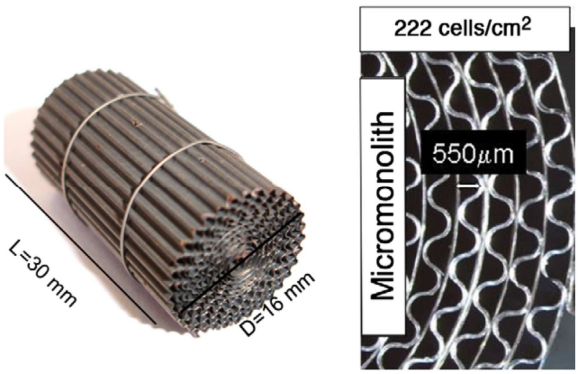

Figure 33 – Insert constitué d'une tôle ondulée enroulée (FeCrAl) [90]

Compte tenu de leur dimension et de l'épaisseur minimale nécessaire à leur fabrication, les réacteurs à « plaques » ne sont donc pas, ou rarement, microstructurés au sens propre du terme.

Pour augmenter la quantité de catalyseur, mais aussi optimiser les flux de matière et de chaleur, des inserts plus complexes peuvent être utilisés. Une grande variété de géométries et de matières ont été proposés [91]. Par exemple :

- Les *monolithes* s'inspirant directement des ceux en céramique, utilisés en dépollution par exemple. Leur avantage principal est leur géométrie très régulière permettant la modélisation des écoulements et des transferts de matière. Ils sont, pour les usages qui nous intéressent, généralement constitués de métaux (Cu, Al,

90 - A. Eleta, P. Navarro, L. Costa, M. Montes, Micropor. Mesopor. Mater. 123 (2009) 113
91 - K. Pangarkar, T.J. Schildhauer, J. Ruud van Ommen, J. Nijenhuis, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, Ind. Eng. Chem. Res. 47 (2008) 3720

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

…) ou d'alliages (inox, FeCrAl, …), mais aussi de pseudo-métaux tels que le carbure de silicium.

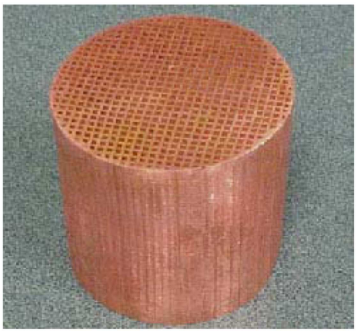

Figure 34 - Monolithe en cuivre [92]

- Les *toiles/fibres* sont en général constitués d'empilements de toiles métalliques (Cu, Ni, aciers, …) tissées. Le maillage et la taille des fils permettent une grande variété de dimensionnements des inserts/réacteurs. Les fibres métalliques peuvent également être utilisées sous forme non-tissée mais dans ce cas le remplissage du réacteur est plus difficilement contrôlable et donc moins reproductible.
- Les *mousses* ont été développées essentiellement pour leur application dans le domaine du filtrage, de l'échange de chaleur ou de l'adsorption d'énergie mécanique (absorption de chocs) et sont disponibles dans une grande variété de matériaux (métaux, alliages, pseudo-métaux) [93]. Ils suscitent de plus en plus d'intérêt pour des réacteurs structurés au cours des dernières années.

III.1.2 Revêtements catalytiques, approche méthodologique

Qu'il s'agisse de la paroi du réacteur ou d'un insert structurant, le principal point commun de tous les systèmes décrits ci-dessus est de nécessiter le dépôt du catalyseur à la surface d'un substrat métallique, ou quelquefois pseudo-métallique, ce qui peut être illustré de manière très schématique par la Figure 35. Dans le cas le plus courant en catalyse hétérogène la phase active est dispersée sur un support plus ou moins poreux (a), mais elle peut être déposée directement sur le substrat dans le cas de catalyseurs qu'il est souhaitable de garder massiques (par exemple des molybdates de bismuth pour l'(amm)oxydation du propène en acrylonitrile ou acroléine) (b).

92 - E. Tronconi, G. Groppi, T. Boger, A. Heibel, Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 4941
93 - J. Banhart, Progress Mater. Sci. 46 (2001) 559

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

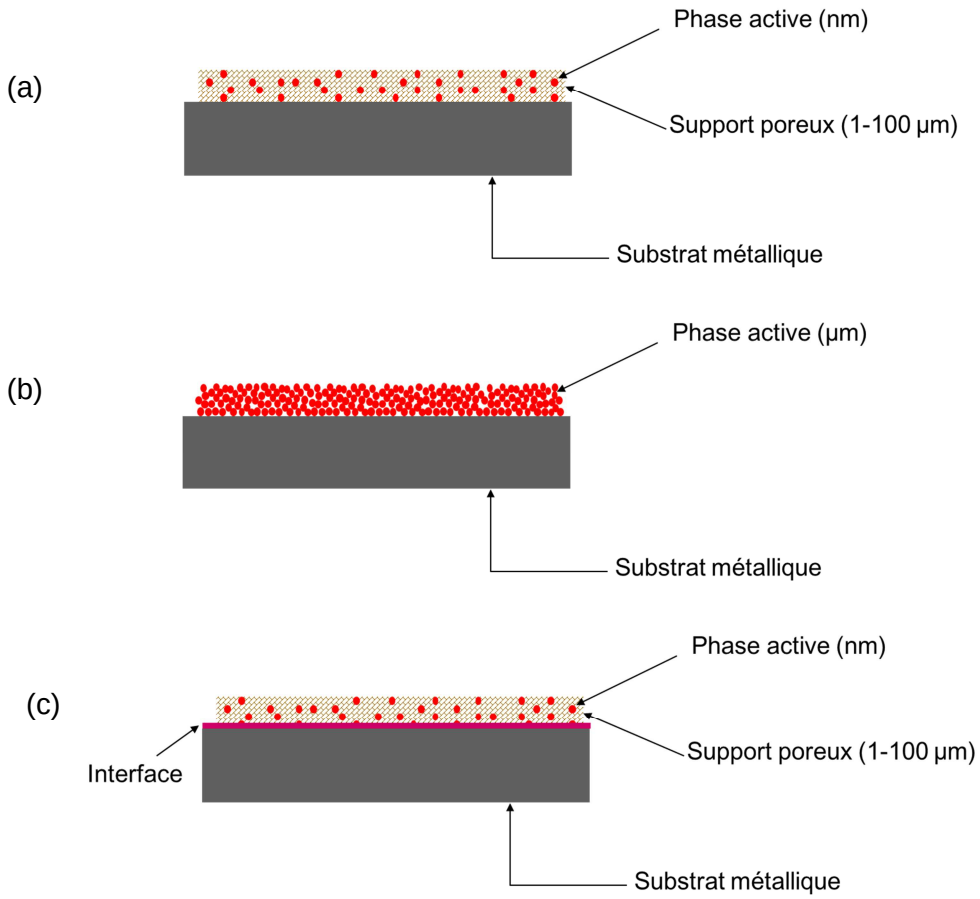

Figure 35 - Représentations schématiques de revêtements catalytiques (a) catalyseur supporté sur oxyde poreux, (b) catalyseur massique, (c) catalyseur nécesitant une interface spécifique

Par rapport à la synthèse d'un catalyseur traditionnel en poudre, la préparation d'un revêtement catalytique présente des contraintes supplémentaires importantes liées à la stabilité mécanique de ce revêtement sur le substrat. En oxydation sélective le matériau catalytique est constitué d'un oxyde massique ou d'une phase active éventuellement métallique (e.g. Ag en époxydation de l'éthylène ou Ni en reformage sec ou oxydant) supportée sur un oxyde. Contrairement aux substrats en céramique, l'adhésion d'un tel revêtement oxyde sur un substrat métallique pose de réelles difficultés dues à l'écart important des coefficients de dilatation thermique oxyde/substrat et à la faible rugosité superficielle des métaux qui ne favorisent pas une bonne accroche mécanique du catalyseur.

Les nombreuses méthodes de dépôt de revêtement catalytiques sur un substrat font l'objet d'une revue par V. Meille [94]. Il est intéressant de noter que si les méthodes de préparation utilisées pour les premiers travaux sur les systèmes structurés en catalyse étaient souvent empiriques et peu maîtrisées, l'intérêt pour ces systèmes est tel que ce sujet à lui seul a fait l'objet d'une journée entière de communications orales au dernier symposium

94 – V. Meille, Appl. Catal. A : Gen. 315 (2006) 1

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

concernant les « Bases scientifiques pour la préparation de catalyseurs hétérogènes » en 2010 [95].

En résumant, on peut considérer qu'un revêtement catalytique doit présenter les caractéristiques suivantes :

- **Activité catalytique** : il doit, bien entendu, présenter les propriétés catalytiques utiles pour la réaction visée.
- **Stabilité mécanique** : les revêtements doivent pouvoir supporter des contraintes importantes tant lors de la préparation du réacteur (torsions, chocs lors de l'insertion de l'insert) que lors de l'opération (vibrations).
- **Stabilité thermique** : les supports poreux (ou les catalyseurs massiques) étant généralement des oxydes, les coefficients de dilatation sont souvent très différents de celui du substrat métallique utilisé.
- **Stabilité chimique** : l'influence du substrat métallique est souvent négligée de ce point de vue. Comme nous le verrons, des éléments chimiques peuvent migrer depuis le substrat métallique vers le support ou la phase active et donc affecter considérablement les propriétés catalytiques.

Pour toutes ces raisons, il peut être nécessaire de créer une interface entre le substrat métallique et le catalyseur (Figure 35, (c)).

Ces contraintes nécessitent donc de **développer ou d'adapter les protocoles de préparation** des catalyseurs. Or il est bien connu que de très faibles changements dans les méthodes de préparation peuvent considérablement affecter les propriétés catalytiques des matériaux. Se pose donc une question fondamentale : ***Peut-on effectivement comparer des systèmes catalytiques a priori similaires (catalyseur/réaction) dans des réacteurs traditionnels (poudres) avec des réacteurs structurés ?***

Cette question est évidemment cruciale, car si le catalyseur est dénaturé en raison d'une variation significative de son protocole de préparation, toute conclusion sur un éventuel effet bénéfique de la structuration du catalyseur devient incertaine, voire discutable. C'est sans doute une des raisons pour lesquelles les premiers travaux sur ce sujet ont conduit à des conclusions peu convaincantes, ou contradictoires, sur l'intérêt des systèmes structurés.

C'est ce souci qui a gouverné notre approche de l'utilisation de réacteurs structurés en catalyse. Sur une réaction modèle particulièrement sensible à d'éventuels points chauds (l'ODH du propane) et un catalyseur bien connu (VO_x/TiO_2), nous avons au fil des ans développé une méthodologie visant à tout moment à ce que le catalyseur étudié soit aussi

95 - Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts (Belgium 2010), *Stud. in Surf. Sc. and Cat.* Vol 175 (Elsevier, Amsterdam,2010), Editeurs: E.M. Gaigneaux, M. Devillers, S. Hermans, P.A. Jacobs, J.A. Martens, P. Ruiz.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

similaire que possible en terme de nature de phase active à celui d'un catalyseur de référence en poudre.

Cette démarche est développée dans la suite de ce chapitre sur quelques aspects clés, à savoir :

- Le *dépôt contrôlé de la phase active sur le support* au vu des contraintes de la structuration de ce support.
- La *formation ou le dépôt de ce support poreux* sur le substrat structuré.
- La *réalisation d'une interface protectrice* entre le substrat et le support poreux.
- L*'évaluation des performances catalytiques*.

D'autres aspects ne seront pas développés ici mais méritent néanmoins d'être brièvement soulignés.

Le premier est celui de la *détermination des propriétés physicochimiques* de ce type de système. Il est assez rare de trouver dans la littérature des caractérisations très poussées de revêtement catalytiques structurés. De fait, elles sont souvent limitées à de l'imagerie par microscopie électronique par balayage donnant une vision générale à une échelle au mieux micronique des revêtements, éventuellement une coupe. Concernant les propriétés texturales, chimiques, superficielles, il est généralement fait référence aux caractéristiques mesurées sur la poudre avant le dépôt, quelquefois sur les résidus après grattage du revêtement, mais très rarement sur le revêtement tel quel. En effet, les outils de caractérisation habituels en catalyse sont difficilement mis en œuvre car la plupart du temps ils ont été conçus pour l'étude de poudres et non d'objets volumineux, structurés qui plus est. Ainsi, une simple mesure de surface spécifique par BET peu devenir délicate et nécessiter d'employer des méthodes gravimétriques (thermobalance) [96]. Parfois ces difficultés peuvent être contournées par l'utilisation d'échantillons plans. Par exemple pour une analyse XPS, mais, là encore, faut-il veiller à ce qu'ils soient effectivement représentatifs des substrats plus complexes.

Le second aspect est celui de *l'évaluation de la stabilité* des revêtements du point de vue de leur adhérence, donc en dehors de considérations purement catalytiques. C'est évidemment une question essentielle et chaque cas est pratiquement unique au vu des conditions d'utilisation du catalyseur. Des protocoles doivent donc être inventés au cas par cas pour tenir compte des conditions de températures et d'atmosphère gazeuse (réducteur, oxydant, acide, humide,…) dans lesquelles la réaction et/ou d'éventuels prétraitements (activation,…) auront lieu. Les contraintes mécaniques liées à la manipulation de ces substrats dans toutes les phases de leur préparation (recouvrement, insertion, fonctionnement) doivent également être prises en considération. Comme aucun protocole standard ne peut être établi, il appartient à chacun de développer celui qui paraît le plus adapté au système considéré. Ceci peut toutefois rendre des comparaisons difficiles entre les résultats expérimentaux du Laboratoire et de la littérature.

96 - T. Giornelli, Thèse UTC (2004)

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

III.2 ODH du propane sur VO_x/TiO_2

Comme réaction modèle nous avons choisi d'étudier l'oxydation déshydrogénante (ODH) du propane en propène. Elle présente un évident intérêt industriel comme source alternative du propène actuellement produit par craquage pétrolier. A ce jour, et malgré de nombreux travaux réalisés, les rendements obtenus ne dépassent pas 40% [97,98], le produit de la réaction étant moins stable que le réactif de départ.

Par ailleurs, le catalyseur V_2O_5/TiO_2 est bien connu [99,100,101,102,103,104], puisqu'il a été étudié pour plusieurs réactions, en particulier l'oxydation de l'o-xylène en anhydride phtalique [105,106,107,108,109] mais aussi en ODH du propane [99,110,111], et en oxydation de l'éthane en acide acétique [112, 113].

Il a également fait l'objet de travaux dans les domaines suivants : l'oxydation du méthanol en acétaldéhyde [114], l'ammoxydation des alkylaromatiques [115, 116], et en dépollution la réduction sélective des NO_x par NH_3 [117, 118].

Nous ne développerons pas ici les différents modèles successifs qui ont été proposés pour décrire ce système catalytique. Il faut néanmoins comprendre que les arrangements structuraux des espèces VO_x dépendent considérablement de leur concentration superficielle. En particulier, Grzybowska [119] a proposé une vision claire des espèces VO_x sur la surface du support TiO_2 (Figure 36), en accord avec de nombreux travaux faisant appel à différentes techniques de caractérisation, en particulier la spectroscopie Raman

97 - F. Cavani, Catal. Today 156 (2010) 8
98 - F. Cavani, N. Ballarini, A. Cericola, Catal. Today 127 (2007)113
99 - R. Grabowski, S. Pietrzyk, J. Sloczynski, F. Genser, K. Wcislo, B. Grzybowska-Swierkosz, Appl. Catal. A : Gen. 232 (2002) 277
100 - A.Vejux, P. Courtine, J. Solid. State. Chem. 23 (1978) 93
101 - A.Vejux, P. Courtine, J. Solid. State. Chem., 63 (1986) 179
102 - J. Papachryssanthou, E. Bordes, A. Vejux, P. Courtine, R. Marchand, Catal. Today, 1 (1987) 219
103 - P. Courtine, E. Bordes, Appl. Catal. A : Gen., 157 (1997) 45
104 - P. Courtine, E. Bordes, Stud. Surf. Sci. Catal., 110 (1997) 177
105 - M. Rusiecka, B. Gzrybowska, M. Gasior, Appl. Catal. 10 (1984) 101
106 - R. Haase, U. Illgen, J. Scheve, I. W. Schulz, Appl. Catal., 19 (1985) 13
107 - C. Y. Hong, R. P. Cooney, R. F. Howe, Appl. Catal. 75 (1991) 237
108 - G. Golinelli, F. Trifirò, M. Baerns, F. Majunke, M. Messori, B. Grzybowska, J. Czekaj, B. Majka, C. Dias, M. Portela, Catal. Today, 20 (1994) 153
109 - C. R. Dias, M. F. Portela, G. C. Bond, J. Catal. 157 (1995) 344
110 - F. Arena, F. Frusteri, A. Parmaliana, Cat. Lett., 60 (1999) 59
111 - R. Monaci, E. Rombi, V. Solinas, A. Sorrentino, E. Santacesaria, G. Colon, Appl. Catal. A : Gen., 214 (2001) 203
112 - D. Enache, E. Bordes, A. Ensuque, F. Bozon-Verduraz, , Appl. Catal. A : Gen. 278 (2004), 103
113 - L. Tessier, E. Bordes, M. Bubelmann-Bonneau, Catal. Today 24 (1995) 325
114 - N. E. Quaranta, J. Soria, V. Cortés Corberán, J. L. G. Fierro, J. Catal. 171 (1997) 1
115 - F. Cavani, E. Foresti, F. Trifiró, G. Busca, J. Catal. 106 (1987) 251
116 - M. Sanati, A. Andersson, J. Mol. Catal. 59 (1990) 233
117 - E. T. C. Vogt, A. Boot, A. J. Van Dillen, J. W. Geus, F. J. J. G. Janssen, F. M. G. Van Den Kerkhof, J. Catal. 114 (1988) 313
118 - H. Bosh, F. Janssen, Catal. Today 2 (1988) 369
119 - B. Grzybowska-Swierkosz, Appl. Catal. A : Gen. 157 (1997) 263

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

[120, 121, 122, 123, 124], la spectroscopie FTIR [125, 126, 127, 128, 129], l'EXAFS [130,131] et les spectroscopies UV-Vis [132].

Pour une quantité de vanadium, exprimée en unités de monocouche (ML pour « monolayer »), inférieure à 0,1~0,2 ML des formes tétraédriques (VO_4) isolées sur le support sont présentes. Des polymères (polyvanadates VO_x) se forment dans la gamme 0,2 – 1,0 ML. En augmentant la charge se forment successivement des espèces polymères amorphes aux rayons X (1 – 5 ML), puis des cristallites de V_2O_5 (> 5 ML).

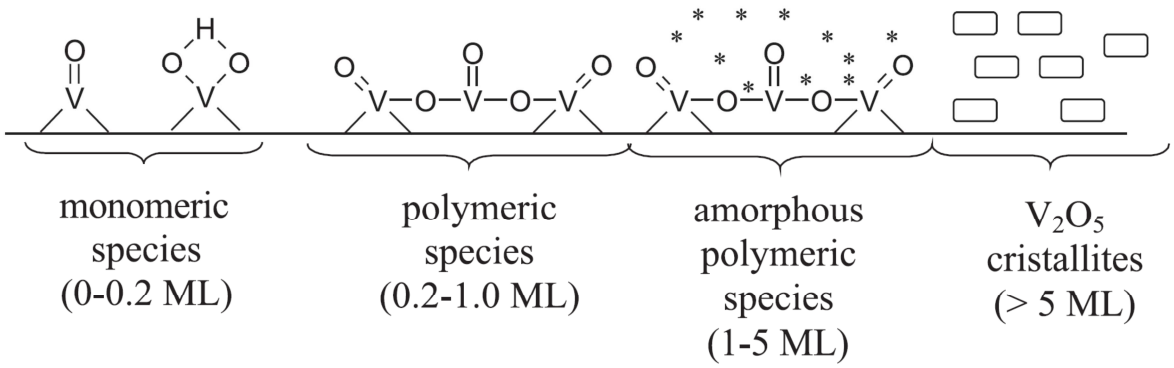

Figure 36 – Schéma des différentes espèces VO_x présentes sur un support TiO_2 anatase d'après [119]

Le modèle couramment accepté dans la représentation des espèces vanadium pour des teneurs supérieures à la monocouche est celui de Bond et coll. [133, 134] , modèle a par la suite corroboré par d'autres équipes [135, 136]. Sur divers endroits de la surface, des structures en « tours » composées « d'oxyde de vanadium désordonné » peuvent se former [137].

120 - G. Deo, I.E. Wachs , J. Haber, Crit. Rev. Surf. Chem. 4 (1994) 141
121 - E. Rozeboom, M.C. Mittelmeijer-Hazeleger, J.A. Moulijn, J. Medema, V.H.J. de Beer and P.J. Gellings, J. Phys. Chem. 84 (1980) 2783
122 - G. T. Went, L-J. Leu, A. T. Bell, J. Catal. 134 (1992) 479
123 - G. T. Went, S. T. Oyama, A. T. Bell, J. Phys. Chem. 94 (1990) 4240
124 - T. Machej, J. Haber, A.M. Turek, I.E. Wachs, Appl. Catal. 70 (1991) 115
125 - G. Busca, Langmuir 2 (1986) 577
126 - C. Cristiani, E Forzatti and G. Busca, J. Catal. 116 (1989) 586
127 - G. Busca, Mater. Chem. Phys. 19 (1988) 157
128 - M. M. Kantcheva, K. I. Hadjivanov, D. G. Klissurski, J. Catal., 134 (1992) 299
129 - N.Y. Topsoe, H. Topsoe, J.A. Dumesic, J. Catal. 151 (1995) 226
130 - R. Kozlowski, R. F. Pettifer, J. M. Thomas, J. Phys. Chem. 87 (1983) 5176
131 - J. Haber, A. Kozlowska, R. Kozlowski, J. Catal. 102 (1986) 52
132 - G. Busca and E. Giamello, Mater. Chem. Phys. 25 (1990) 475
133 - G. C. Bond, J. P. Zurita, S. Flamerz, P. J. Gellings, H. Bosch, J. Van Ommen, B. J. Kip, Appl. Catal., 22, 1986, 361.
134 - G. C. Bond, J. P. Zurita, S. Flamerz, Appl. Catal., 27, 1986, 353.
135 - F. J. Gil-Llambias, A. M. Escudey, J. L. G. Fierro, A. L. Agudo, J. Catal., 95, 1985, 520.
136 - J. Mendialdua, Y. Barbaux, L. Gengembre, J. P. Bonnelle, B. Grzybowska, M. Gasior, Bull. Pol. Acad. Sci. Chem., 35, 1987, 213.
137 - J. P. Nogier, M. Delamar, Catal. Today, 20, 1994, 109.

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

L'ensemble de ces considérations a conduit à considérer le ***contrôle de la concentration superficielle de VO_x*** *sur la surface de TiO_2 comme une priorité* dans l'étude de systèmes structurés.

En effet les techniques habituelles d'imprégnation d'une phase active sur poudre permettent de définir très précisément cette concentration. Il « suffit » pour cela de connaitre la surface spécifique du support, qui fournit la quantité de précurseur à mettre en œuvre dans la solution d'imprégnation. Lors de l'évaporation du solvant, la solution se concentre dans les pores du support. La majeure partie de la surface du catalyseur étant formée par celle générée par la porosité du support, cette technique permet de garantir que l'ensemble du précurseur est effectivement déposé à la surface du catalyseur.

Dans le cas d'objets structurés sur lesquels le support est préalablement déposé sous forme d'un revêtement *cette technique d'imprégnation non réactive gouvernée par la solubilité du précurseur n'est pas applicable.* En effet, l'objet structurant implique d'utiliser des volumes de solution plus importants. Lors de l'évaporation, seule une petite partie de la solution se concentre au sein des pores. L'excédent demeure donc à l'extérieur du revêtement et précipite au fond du récipient.

Une solution alternative consisterait à préparer le catalyseur (support+phase active) préalablement et à le déposer sur le substrat sous forme de revêtement dans un second temps. Il faut toutefois veiller à ce que les traitements nécessaires à l'obtention d'une bonne adhérence du catalyseur sur le substrat ne puissent pas affecter la nature de la phase active.

Pour pallier ces difficultés, nous avons opté pour *une méthode de dépôt de phase active par* ***imprégnation réactive****,* réalisable en excès de solution d'imprégnation et *donc compatible avec des objets structurants.*

III.3 Dépôt contrôlé de VO_x / TiO_2

Ainsi qu'il vient d'être énoncé, le dépôt d'une phase active sur un support structuré nécessite une attention particulière.

Si l'on exclut des techniques de dépôt de type physique (CVD, sputtering, …) qui existent mais sont complexes à mettre en œuvre sur ce type de système, la seule solution est l'imprégnation réactive, parfois appelée « greffage ». Elle consiste à faire réagir un précurseur en solution dans une phase liquide avec des fonctionnalités superficielles, souvent des groupements hydroxyles, du support.

Lors de la préparation de catalyseurs en poudres, le support est immergé dans la solution contenant le précurseur réactif. Il est ensuite filtré et séché. Pour des objets structurés, la méthode de dip-coating peut être employée. Ainsi, pour le système VO_x/TiO_2/substrats, l'immersion des substrats (plaques ou mousses) recouverts de TiO_2 dans une solution de $VO(Opr)_3$ dans l'éthanol a permis de greffer de manière contrôlée des

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

espèces VO_x, grâce à un échange entre les groupements –OR du précurseur et les –OH en surface du support selon l'équilibre suivant [96] :

$$\text{surface-OH} + VO(OPr)_3 \leftrightarrow \text{surface-O-}VO(OPr)_2 + \text{iPrOH}$$

En portant le rapport $I(V\ 2p_{3/2})/I(Ti\ 2p_{3/2})$ des intensités des signaux de V $2p_{3/2}$ et Ti $2p_{3/2}$ mesurés par SPX en fonction de la quantité de $VO(OPr)_3$ dans la solution d'imprégnation on observe un palier à V/Ti ~ 0.2 (Figure 37). Lorsqu'on procède à l'imprégnation classique de VO_x (imprégnation par voie humide avec NH_4VO_3) et que l'on trace la courbe V/Ti en fonction de la concentration massique de V_2O_5 dans le catalyseur on constate un changement de pente aux alentours de V/Ti ~ 0.2 et ce point d'inflexion est généralement considéré comme correspondant au recouvrement du support par une monocouche de VO_x [138, 139, 140, 141]. L'imprégnation par greffage permet donc un bon contrôle de la teneur superficielle en VO_x sur ces systèmes structurés.

Ces résultats valident le choix du greffage *associé au dip-coating pour le dépôt de la phase active sur un support déposé sur une plaque ou une structure métallique.*

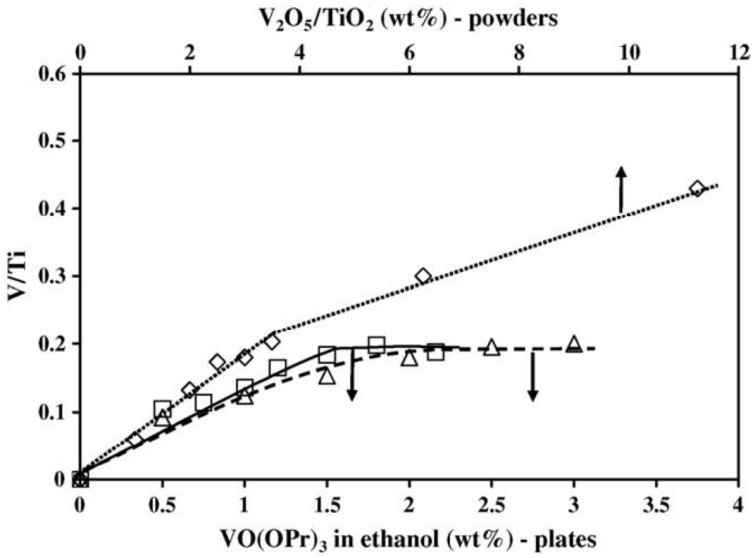

Figure 37 - Evolution du rapport d'intensités $I(V\ 2p_{3/2})/I(Ti\ 2p_{3/2})$ en fonction de la concentration de $VO(OPr)_3$ dans la solution d'imprégnation, abscisse inférieure, et de la composition massique, abscisse supérieure (%massique) [142,143]

138 - G.C. Bond, P. König, J. Catal. 77 (1982) 309
139 - G. C. Bond, J. P. Zurita, S. Flamerz, P. J. Gellings, H. Bosch, J. Van Ommen, B. J. Kip, Appl. Catal. 22 (1986) 361.
140 - G. C. Bond, J. P. Zurita, S. Flamerz, Appl. Catal. 27 (1986) 353
141 - J. Mendialdua, Y. Barbaux, L. Gengembre, J. P. Bonnelle, B. Grzybowska, M. Gasior, Bull. Pol. Acad. Sci. Chem. 35 (1987) 213
142 - T. Giornelli, A. Löfberg, E. Bordes-Richard, Thin Solid Films, 479 (1-2) (2005) 64-72
143 - T. Giornelli, A. Löfberg, E. Bordes-Richard, Applied Catal. A General, 305 (2006) 197-203

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

III.4 Dépôt du support TiO_2

Comme indiqué plus haut, le dépôt du support catalytique sur le substrat est un élément crucial pour le développement de systèmes structurés. Les contraintes sont multiples puisqu'il s'agit d'obtenir des revêtements stables, de nature chimique bien définie et développant une surface spécifique suffisante pour assurer une activité catalytique à la phase active. Nous avons au cours des années exploré plusieurs voies, en fonction notamment de la nature du substrat métallique (aluminium, inox), de sa géométrie (plaque, mousse) et de la méthode de préparation/dépôt du support poreux (sol-gel, suspension).

Les principaux résultats et enseignements tirés de ces expérimentations sont décrits ci-après.

III.4.1 Dépôts de couches par voie sol-gel sur plaques d'aluminium,

Nous avons tenté de faire profit de la surface générée par une anodisation contrôlée de la surface d'aluminium, afin de bénéficier de l'augmentation d'aire que ce procédé génère (Figure 38).

Le traitement anodique des plaques d'aluminium permet d'obtenir une couche d'alumine poreuse de 67 μm qui a été caractérisée notamment par MEB et par mesure d'aire spécifique. Des mesures BET par la méthode gravimétrique montrent que la surface développée par cette couche est 2000 fois supérieure à celle de l'aluminium non anodisé.

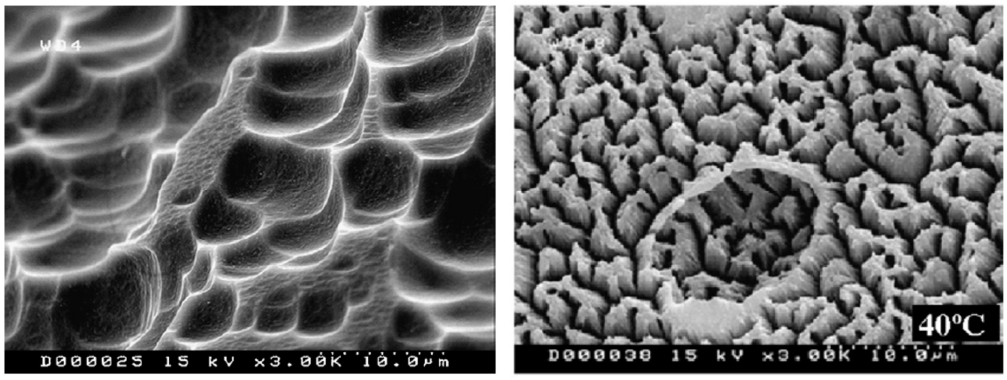

Figure 38 – Micrographies de la surface d'une mousse d'Al avant et après anodisation [144]

La deuxième étape a consisté à réaliser des dépôts de TiO_2 en en immergeant par dip-coating les plaques dans un sol-gel ($Ti(OBu)_4$/diéthanolamine/d'éthanol anhydre). Cette opération a été répétée cinq ou dix fois avec un séchage et une calcination intermédiaire afin d'augmenter l'épaisseur du revêtement de TiO_2. Toutefois, la caractérisation par MEB des films ainsi préparés a permis d'établir qu'en aucun cas une épaisseur de plus d'un micromètre n'est atteinte, et qu'ils ne pénètrent que de manière superficielle dans les pores

144 - O. Sanz, L.C. Almeida, J.M. Zamaro, M.A. Ulla, E.E. Miro, M. Montes, Appl. Catal. B: Environ. 78 (2008) 166

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

de la couche d'alumine. Par ailleurs cette couche de TiO_2 n'est pas poreuse et ne contribue donc pas de manière significative à l'augmentation de la surface développée par le substrat.

Dans ces conditions, l'hypothèse d'utiliser une surface métallique poreuse pour augmenter la quantité (donc l'épaisseur) de film déposé, n'est pas vérifiée.

Nous avons alors tenté d'utiliser une technique couramment employée pour la synthèse de poudres poreuse, à savoir l'ajout d'un porogène dans le milieu sol-gel, en l'occurrence le polyéthylèneglycol (PEG). L'objectif était de générer les pores lors de la calcination du support.

Nous avons donc réalisé des dépôts en une ou plusieurs couches en immergeant les plaques dans des sol-gels contenant diverses concentrations en porogène. On constate que lorsque l'excédent du gel est séché et calciné les poudres ainsi obtenues (Tableau 1) présentent une aire spécifique qui augmente avec la concentration en porogène, ce qui est attendu.

En revanche il apparait que la surface développée par TiO_2 sur les plaques est insensible à la quantité de porogène. Des images MEB (Figure 39) montrent qu'en réalité les couches formées sont denses, et que le porogène ne contribue qu'à la formation de pores macroscopiques (« trous ») au travers des couches de TiO_2, trous dont le diamètre augmente avec la quantité de PEG. Il s'avère donc qu'un phénomène de démixtion du (sol-gel + porogène) a lieu à la surface de la plaque, qui induit une ségrégation et la formation d'îlots de PEG. Après calcination ces îlots génèrent des macropores, qui ne contribuent quasiment pas à l'augmentation de l'aire spécifique, et non des mésopores comme dans le cas des poudres.

S'ils n'ont pas été efficaces pour la réalisation de revêtements catalytiques convenables, ces travaux ont toutefois permis de montrer que *des méthodes habituellement utilisées pour augmenter la porosité de poudres préparées par voie sol-gel, comme l'utilisation d'un porogène, ne sont pas aisément transposables à des systèmes structurés* tels que des plaques (ou des monolithes).

PEG (%mass)	**0**	**0.5**	**1**	**1.5**
S - poudres (m^2/gr)	17.5	38.0	49.5	61.5
SD - plaques (m^2/m^2)	1900	2000	1900	1900

Tableau 1 – Evolution de la surface spécifique (poudres) ou de la surface développée (plaques) pour la préparation de TiO_2 par voie sol-gel en présence de porogène PEG

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

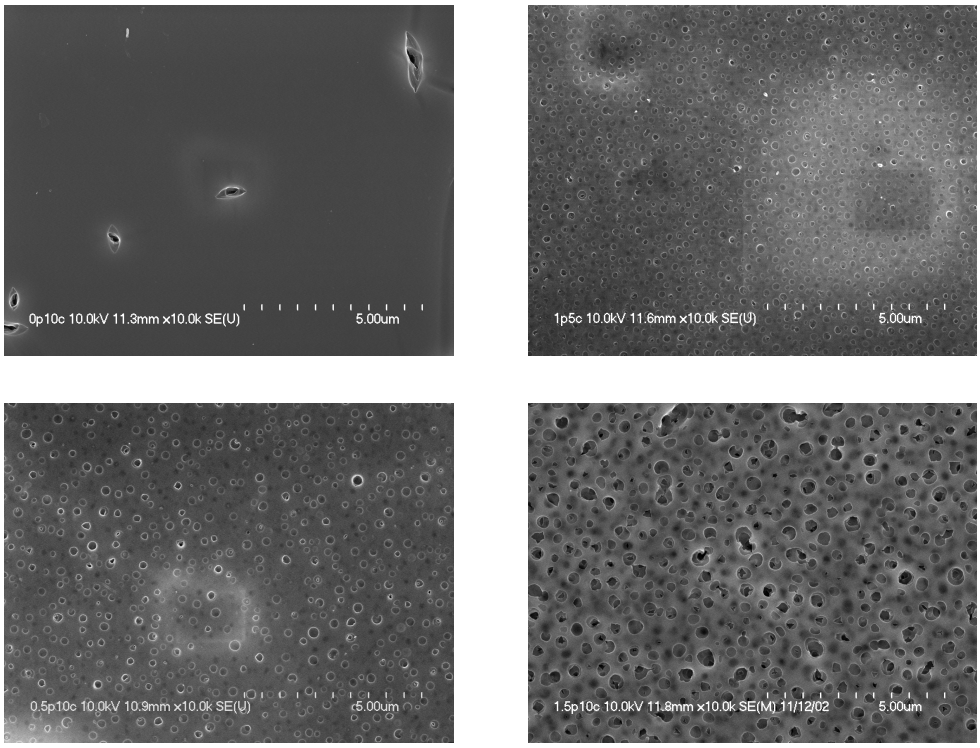

Figure 39 - Photos MEB de la surface des échantillons TiO_2 (10 couches) sur aluminium préparés avec (a) 0, (b) 0,5, (c) 1, (d) 1,5 g de PEG2000 dans 100ml de solution de dip-coating (×10000) – Formation de macropores

III.4.2 Dépôt sur inox à partir de suspensions

Afin de développer des surfaces plus importantes, nous avons ensuite opté pour le dépôt par immersion dans des suspensions de TiO_2 pulvérulent. Cette technique a été employée essentiellement sur des substrats en inox compte tenu des températures de calcination relativement élevées nécessaires pour l'obtention d'une bonne accroche sur le support. Cette technique présente l'avantage de maintenir, dans une certaine mesure, les propriétés texturales et structurales de la poudre de départ.

Au préalable, les substrats (en l'occurrence des plaques d'inox) ont subi un prétraitement, d'abord un traitement à l'acide afin d'augmenter la rugosité, et ensuite le dépôt d'une monocouche intermédiaire de TiO_2 par greffage. Le but était d'augmenter l'affinité de cette sous-couche avec TiO_2 issu de la suspension, avec pour objectif d'améliorer l'adhérence du revêtement.

Des éprouvettes planes d'inox 316L ont ainsi été passivées uniformément dans l'acide sulfurique à 30 %. Les photos MEB ont montré que ce film passif se développe particulièrement au niveau des grains et peu/pas au niveau des joints de grains, créant ainsi une certaine rugosité. L'analyse SPX permet de démontrer qu'après immersion dans l'acide, la teneur surfacique en chrome est quadruplée.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

Si la technique d'immersion dans une suspension de poudre est relativement simple, elle peut se révéler compliquée à mettre en œuvre. En effet, la rhéologie de ce genre de système est complexe et fortement dépendante des conditions de mise en œuvre (concentration en poudre, température, pH en fonction du point isoélectrique, …) et de l'homogénéité de la poudre de départ (la taille et distribution de taille des particules).

Ainsi, dans un premier temps, un TiO_2 granulé à 40 µm a été utilisé, mais la taille trop grande des grains a rendu impossible la tenue mécanique du revêtement sur le support. La granulométrie de deux autres TiO_2 commerciaux a été mesurée. Les échantillons de TiO_2-anatase fournis par Aldrich possèdent la granulométrie la plus homogène, ils ont donc été sélectionnés pour l'élaboration des suspensions. Des suspensions aqueuses de type barbotine (avec un optimum de teneur en poids de TiO_2 de 60 %) ont été utilisées, et elles ont permis de **réaliser des films mécaniquement stables d'environ 15 µm d'épaisseur** (Figure 40).

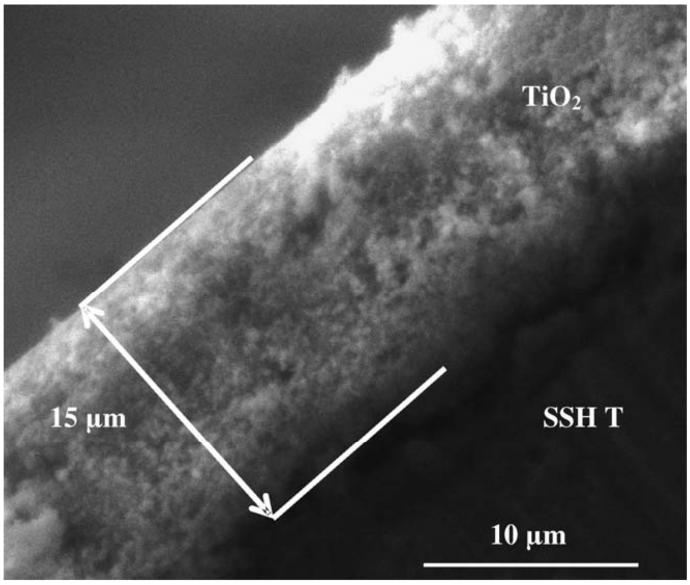

Figure 40 – Image MEB d'une coupe perpendiculaire du revêtement TiO_2 sur plaque d'inox

La surface développée par les revêtements de TiO_2 sur inox était de 300 $m^2/m^2_{métal}$) donc inférieure à celle observée avec des plaques d'aluminium anodisé. Toutefois, cette augmentation de la surface est entièrement due au support TiO_2 contrairement à l'aluminium pour lequel elle provenait exclusivement de l'alumine d'anodisation. Il a d'ailleurs été montré que la porosité et la surface spécifique du TiO_2 déposé est similaire à celle de la poudre de départ (10 m^2/gr). Cette technique permet de déposer des quantités de support de l'ordre de 1 à 1,5 mg de TiO_2 par cm^2 de surface métallique. Si cette quantité est apparemment faible, elle permet néanmoins la réalisation de réacteurs (multi-plaques) contenant une charge en catalyseur similaire à ce qui est typiquement utilisé dans un microréacteur catalytique classique de laboratoire (cf. III.6.1).

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

A noter que cette technique a été transposée des plaques aux mousses d'inox sans difficulté particulière. Seule la concentration en TiO_2 en suspension a dû être abaissée de 60 à 37% afin d'éviter le colmatage des alvéoles de la mousse (vide infra).

III.5 Elaboration d'une couche primaire de protection

Comme nous le verrons plus loin (cf. III.6.1), les résultats catalytiques obtenus avec les plaques d'inox placées dans un réacteur approprié se sont révélés décevants. Une des raisons principale est l'empoisonnement du revêtement catalytique par du fer provenant du substrat.

La technique choisie pour limiter la diffusion d'espèces depuis le substrat métallique s'inspire d'un autre travail réalisé à l'UCCS sur cette même thématique mais pour la réaction Fischer-Tropsch (thèse L. Guillou, UTC 2005). Dans ce cas, il s'agissait de déposer des catalyseurs à base de Co/SiO_2 sur les parois de canaux d'un réacteur de type « monocanal ». Dans cette étude, un prétraitement du métal avait été effectué par post-décharge de plasma d'azote. Il était suivi par le dépôt d'un polymère de polydimethylsiloxane obtenu par l'activation du monomère dans la post-décharge plasma (Remote Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition – RPE-CVD, Figure 41). Cette technique avait permis d'obtenir de très fine couches (quelques µm) de polymère ensuite minéralisé sous forme de silice par traitement sous oxygène également activé par le plasma.

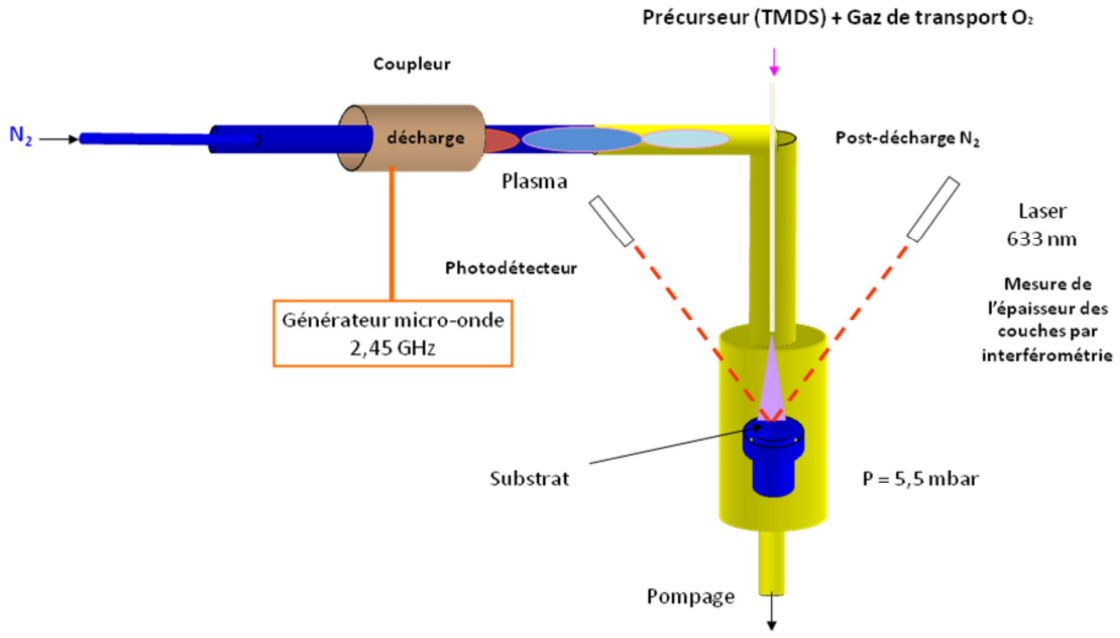

Figure 41 – schéma de fonctionnement de la RPE-CVD

© 2014 Tous droits réservés.

Ce même prétraitement a été étudié afin de déposer une couche intermédiaire entre l'inox et TiO_2, dans le but d'améliorer la tenue mécanique et de faire barrière aux espèces métalliques pouvant empoisonner la phase active. Ces travaux ont été réalisés dans le cadre du projet Millicat [145].

Les premiers travaux réalisés dans le cadre de ce projet ont permis de mettre au point les conditions de dépôt par RPE-CVD d'une couche de polymère siloxane sur des surfaces d'inox planes. Cette couche est ensuite traitée sous flux d'oxygène alimenté au travers de la post-décharge plasma, afin de minéraliser partiellement le polymère. Ensuite les plaques sont calcinées à 650°C sous air. L'ensemble de ce protocole, incluant les prétraitements de l'inox, le dépôt plasma, le post-traitement plasma ainsi que la calcination permettent d'obtenir des couches de SiO_2 stables et homogènes d'une épaisseur de l'ordre de 5 µm.

L'objectif étant d'utiliser des objets structurés comme substrats métalliques, le protocole de préparation de la sous–couche de SiO_2 a été adapté au dépôt sur des mousses métalliques (Figure 42). La principale difficulté à résoudre était l'obtention de dépôts homogènes de polymère au sein de la matrice du substrat. Pour assurer cette homogénéité, le montage expérimental initialement développé pour des surfaces planes (p.ex. des plaques planes ou gravées) a été modifié afin d'obliger le flux de gaz contenant le monomère activé dans la post- décharge plasma à traverser la mousse (Figure 43).

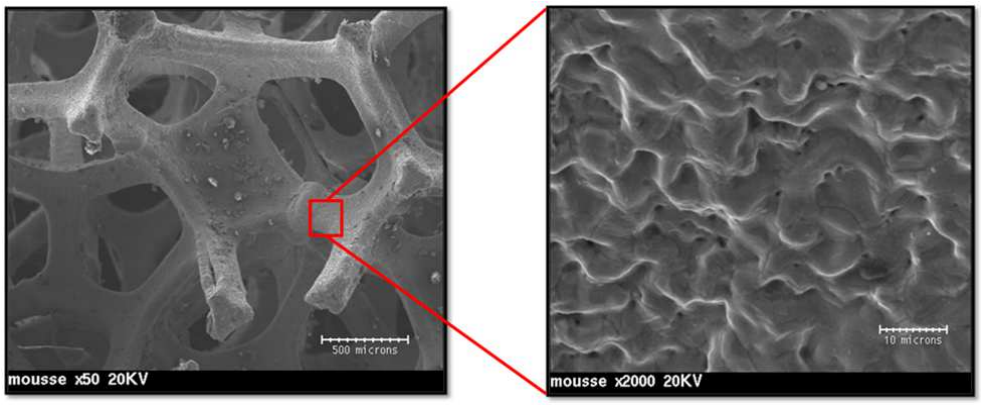

Figure 42 – Microscopie éléctronique à balayage (MEB) sur les mousses métalliques (Recemat)

Cette nouvelle configuration du système permet effectivement d'obtenir des dépôts homogènes au travers de pastilles de mousse de porosité 30ppi de 7 mm d'épaisseur. Une étape de calcination a également été effectuée afin de minéraliser la couche protectrice. Dans le cas des mousses, un optimum de stabilité et d'homogénéité a été obtenu pour une couche de SiO_2 de l'ordre de 15 µm.

145 - Projet ANR "Dépots catalytiques pour réacteurs milli et microstructurés" (Millicat) n°BLAN06-3_153939 (2006-2010)

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

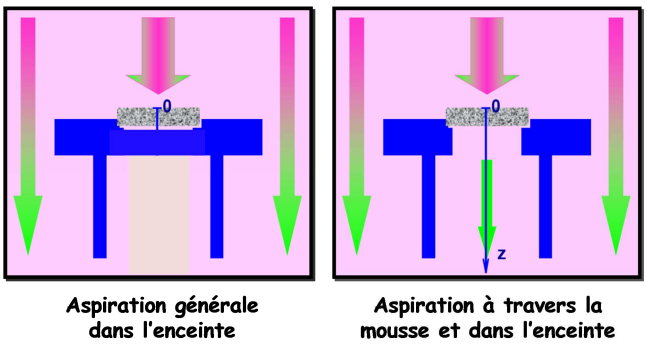

Figure 43 - Configuration de pompage sur l'installation de traitement plasma d'origine (gauche)et modifié pour mousses (droite).

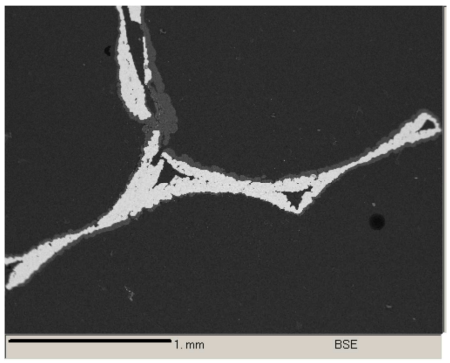

Figure 44 – Imagerie microsonde sur une coupe de mousse inox (les zones gris clair correspondent à SiO_x, le blanc à l'inox de la mousse).

Il convient de noter toutefois que cette couche n'est pas entièrement minéralisée, la stœchiométrie moyenne étant $SiO_{1.7}$ au lieu de SiO_2. De plus la présence de carbone résiduel du polymère a été mise en évidence par SPX. Il en résulte que la surface est plus hydrophobe qu'attendu et qu'un protocole de traitement a dû être développé afin d'augmenter le caractère hydrophile afin d'obtenir des dépôts de TiO_2 homogènes.

Le dépôt de la couche de protection et du revêtement de TiO_2 sont décrits en détails dans les publications [146] et [147]. La Figure 45 montre une coupe d'une branche de la mousse observée par microsonde de Castaing et où l'on distingue les différentes couches présentes à la surface de la mousse.

146 - A. Essakhi, A. Löfberg, P. Supiot, B. Mutel, S. Paul, V. Le Courtois, E. Bordes-Richard Studies in Surface Sciences and Catalysis, Vol. 175 (E. Gaigneaux and P. Ruiz, Eds) Elsevier 2010 p.17

147 - B. Mutel , P. Supiot, A. Essakhi, A.Löfberg, S. Paul, V. Le Courtois and E. Bordes-Richard Polymer Engineering and Science, 51/5, (2011) 940-947.

© 2014 Tous droits réservés.

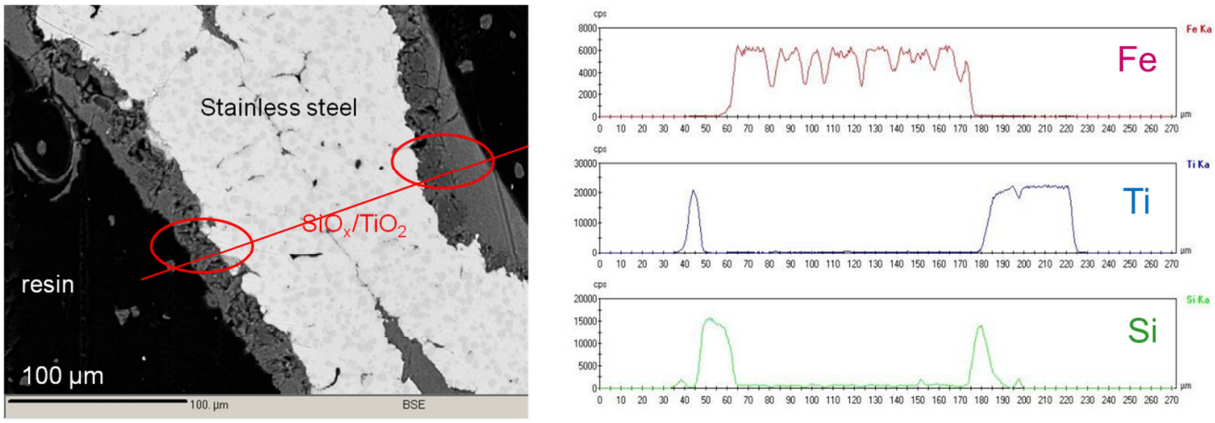

Figure 45 - Image et analyse par microsonde d'une coupe de mousse inox protégées par SiO_2 et revétue d'une couche de TiO_2

III.6 Propriétés catalytiques des systèmes structurés

Les catalyseurs structurés ont donc été testés pour la réaction de déshydrogénation oxydante du propane. Typiquement, la sélectivité en propène pour cette réaction décroît tandis que la sélectivité en CO_2 lorsque la conversion et la température augmentent, comme observé habituellement en oxydation des alcanes. Cette réaction est particulièrement sensible aux éventuels points chauds pouvant se former au sein du lit catalytique. Au-delà de l'intérêt purement économique que pourrait constituer l'amélioration des performances pour cette réaction, elle peut être considérée comme une véritable sonde afin de mettre en évidence l'existence de ces points chauds.

III.6.1 Plaques VO_x/TiO_2/Inox

Un réacteur a été conçu permettant de recevoir les plaques d'inox déjà fonctionnalisées (Figure 46). Les performances catalytiques ont été comparées avec celles obtenues avec des catalyseurs en poudre de même composition.

L'effet de la structuration étant attendu essentiellement sur la sélectivité, les propriétés catalytiques doivent être comparées autant que possible à même conversion et à même température. Cependant le comportement hydrodynamique des gaz en réacteur à plaques est très différent de celui d'un microréacteur à lit fixe de poudre, ce qui rend difficile la comparaison des résultats.

© 2014 Tous droits réservés.

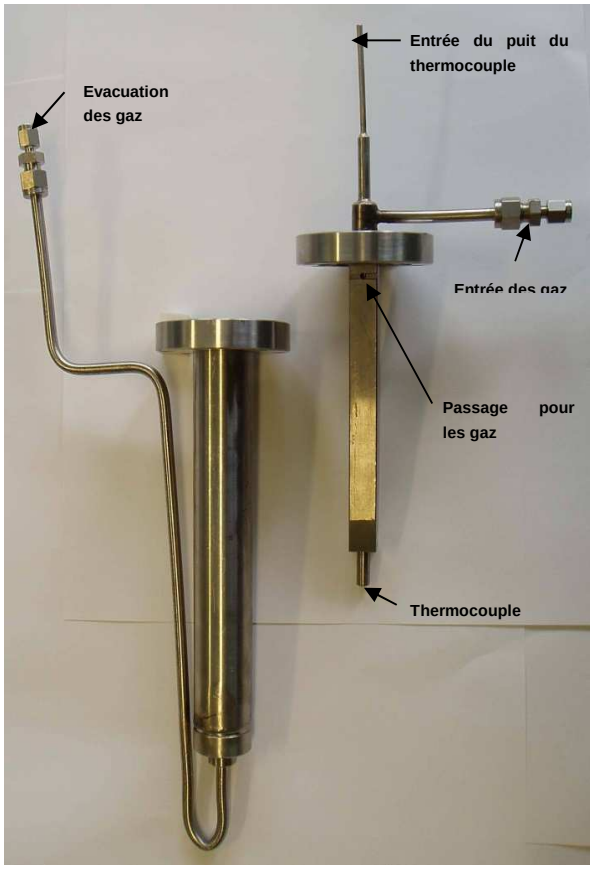

Figure 46 - photographie du réacteur pour plaques métalliques

Les propriétés catalytiques des catalyseurs sous forme de plaque se sont révélées moins bonnes par rapport à celle des catalyseurs en poudre. En effet, et pour résumer :

- Les courbes de conversion en fonction de la température sont décalées de 75 à 100 °C traduisant une moins forte activité des plaques catalytiques (Figure 47). A isoconversion (p.ex. 10%), la sélectivité en propène est de l'ordre de 40% avec le catalyseur sur plaques au lieu de 60% pour la poudre.
- En diminuant la quantité de catalyseur afin d'atteindre une conversion similaire à même température on constate que le catalyseur en poudre reste plus performant (Figure 48).

Ces résultats étaient bien évidemment très décevants et peuvent avoir deux causes principales :

- La sélectivité et l'activité inférieures peuvent s'expliquer par l'empoisonnement du catalyseur VO_x/TiO_2 par du fer (sous la forme Fe^{3+}) provenant du substrat. En effet, une coloration non homogène du revêtement catalytique était visible à l'œil nu (Figure 49). L'analyse SPX après réaction a montré un enrichissement en proche surface de Fe^{3+} mais pas d'oxyde de chrome qui aurait pu être attendu. L'oxyde de fer III est un catalyseur d'oxydation totale et sa présence en surface diminue

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

évidemment le nombre de sites actifs VO_x. Cependant il faut souligner que les plaques ont été caractérisées après une utilisation prolongée à des températures maximum de 550°C (hors point chaud éventuel).

- Le comportement hydrodynamique des gaz au sein du réacteur à plaque (dont la conception n'a pas été optimisée) n'est sans doute pas efficace. En particulier l'écoulement laminaire n'est pas favorable à une bonne interaction entre les gaz et les parois catalytiques.

Les travaux sur le réacteur à plaques catalytique n'auront donc pas abouti aux résultats espérés. Ils auront néanmoins permis de mettre en évidence certains point cruciaux devant être approfondis dans les travaux ultérieurs. En particulier, la géométrie plane du revêtement et la conception du réacteur se sont révélés peu propices à ce type de réaction, Par ailleurs, pour mettre en avant l'intérêt de mieux maîtriser le transfert de chaleur, une attention particulière doit être consacrée à la protection de la phase active contre d'éventuels empoisonnements ou autres inconvénients (stabilité).

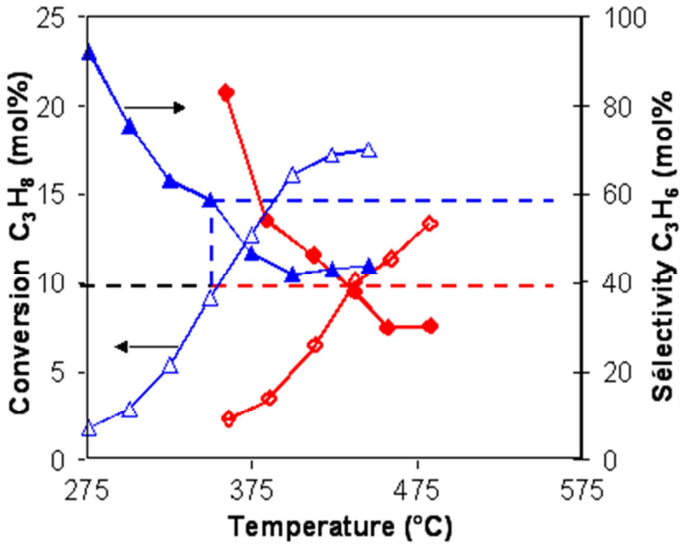

Figure 47 - Conversion du propane (symboles ouverts) et sélectivité en propène (symboles pleins) pour des catalyseurs poudre (0.2 g, 2 monocouches de VO_x/TiO_2) (triangles bleus) et plaque inox (7 plaques contenant 0.2 g, 2 monocouches VO_x/TiO_2) (losanges rouges) (O_2/C_3H_8 : 1/2 – T = 350-600°C – F = 100 cc/min)

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

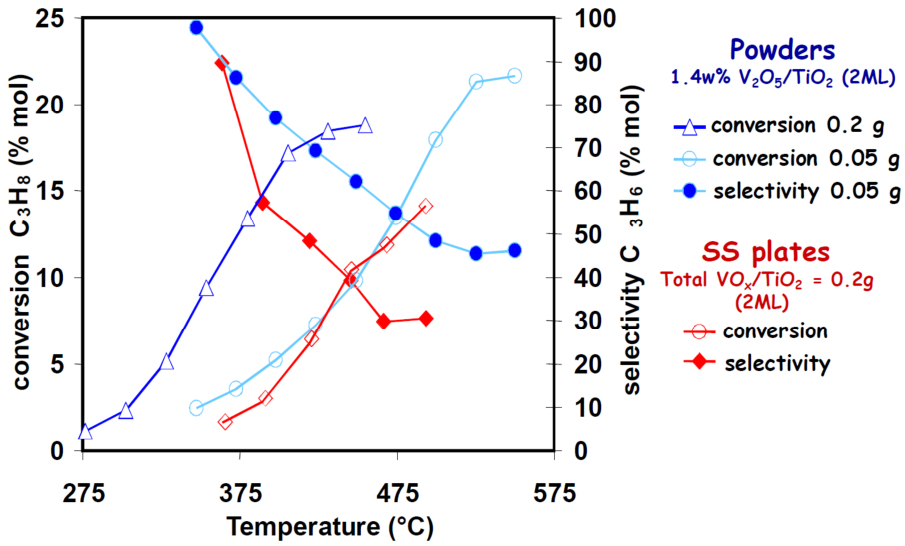

Figure 48 – Conversion du propane (symboles ouverts) et sélectivité (symboles fermés) pour des masses différentes de catalyseur en poudre 0.2 g (triangles) et 0.05 g (cercles), et des plaques (7 plaques = 0.2 g, losanges)

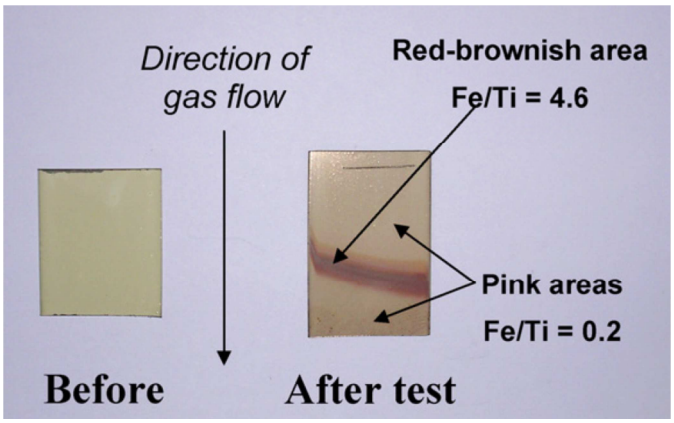

Figure 49 - Plaque d'inox recouverte de catalyseur VO_x/TiO_2 observée avant (à gauche) et après (à droite) les tests catalytiques en ODH du propane (les rapports indiquent le taux de Fe/Ti mesuré par analyse SPX) [148]

[148] A. Löfberg, T. Giornelli, S. Paul, E. Bordes-Richard, Appl. Catal. A : General 391 (2011) 43

© 2014 Tous droits réservés.

III.6.2 Mousses catalytiques

Le réacteur à plaques catalytiques n'a donc pas conduit aux améliorations de performances espérées d'une part à cause des propriétés d'écoulement de gaz défavorables et, d'autre part, à la suite de la migration de fer du substrat vers le catalyseur.

Pour pallier la première difficulté nous avons opté pour l'utilisation de mousses métalliques comme substrats, en l'occurrence des mousses d'inox (Porvair, 30-40 ppi, densité = 5.4%, porosité ouverte = 81%).

Dans le but de protéger la phase active contre la migration de fer depuis le substrat, ces mousses ont été protégées au moyen d'une couche de SiO_2 déposée par RPECVD (cf III.6) et ont été comparées à des mousses non protégées.

L'importante fraction de vide caractéristique des mousses métallique implique de travailler avec des lits catalytiques, et donc des réacteurs, plus volumineux de ceux habituellement employés pour l'étude de la réactivité de poudres. En effet, pour mettre en œuvre une quantité de catalyseur VO_x/TiO_2 de l'ordre de 200mg un volume d'env. 5,6 cm^3 de mousse revêtue doit être employé. Lorsque le catalyseur est utilisé sous forme de poudre, il est souvent dilué dans du SiC afin d'assurer une bonne homogénéité du lit mais, malgré cette dilution, le volume du lit catalytique dépasse rarement 1 cm^3 pour une masse de catalyseur équivalente.

Or, pour mettre en évidence l'amélioration des performances attendue par l'utilisation d'un lit structuré, il est nécessaire de comparer les systèmes dans des conditions opératoires aussi similaires que possible. Les mousses fonctionnalisées et les poudres ont donc été testées dans un même réacteur (Figure 50), la poudre étant diluée avec du SiC afin d'atteindre le même volume de lit catalytique. A chaque fois, le volume situé au-dessus du lit catalytique était rempli de grains de SiC (250µm) afin de réduire le volume mort du d'améliorer l'écoulement et le préchauffage des gaz.

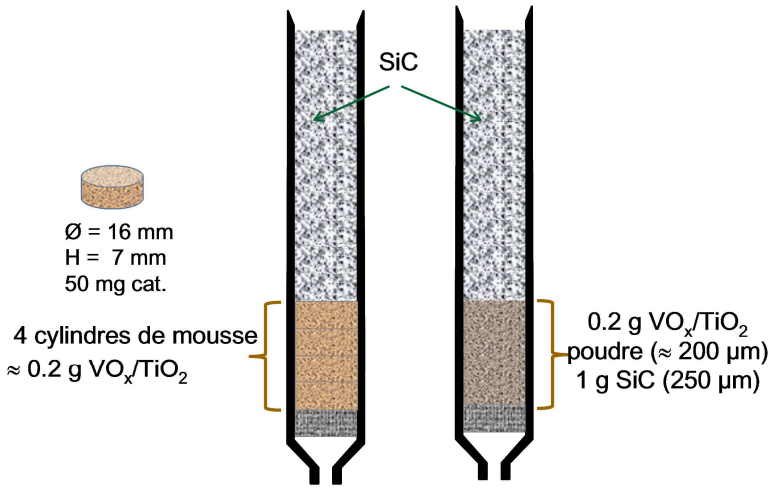

Figure 50 - Configuration des réacteurs à mousse et à poudre catalytiques pour l'ODH du propane

© 2014 Tous droits réservés.

Les résultats catalytiques obtenus dans les mêmes conditions opératoires en faisant varier la température sont exprimés en termes de conversion du propane X_{C3} et de l'oxygène X_{O2}, et de sélectivité en propène $S_{C3=}$ pour les mousses, **l'inox étant protégé** (7wt%V_2O_5/TiO_2/**SiO_2**/ms.inox) **ou pas** (7wt%V_2O_5/TiO_2/ms.inox) par la silice (Figure 51).

La conversion du propane est similaire pour les deux systèmes. Comme observé habituellement en oxydation des alcanes, la sélectivité $S_{C3=}$ décroît tandis que la sélectivité en CO_2 et la conversion croissent avec la température. Par contre **la sélectivité en propène est supérieure de 10% à pour les mousses protégées par la silice**. Ceci se reflète également par une conversion de l'oxygène beaucoup plus importante, et même totale à 500°C, avec les mousses non protégées. Toutes les autres conditions de préparation et de mise en œuvre étant équivalentes, il se pourrait que cette différence en sélectivité soit due à la présence d'oxydes de Fe^{3+}, Cr^{3+} sur les mousses non recouvertes par SiO_2 et qui catalysent l'oxydation totale à l'instar de ce qui a été observé sur les plaques.

La dilution du catalyseur en poudre dans le lit fixe et l'influence de la géométrie du réacteur ont été étudiées sommairement. Lorsque la poudre est peu diluée (Cat/SiC = 1/5) dans un micro-réacteur classique de laboratoire (D = 10 mm, V = $1cm^3$) elle se comporte de manière habituelle en ODH : en augmentant la température, la sélectivité $S_{C3=}$ décroît fortement quand X_{C3} augmente (Figure 52). Lorsque la même quantité de poudre est placée dans le même réacteur qui est utilisé pour les mousses, la dilution par SiC est plus grande (Cat/SiC = 1/20). La sélectivité $S_{C3=}$ est nettement meilleure et la conversion de O_2 comme la sélectivité en CO_x sont plus faibles à même conversion de propane. Ces améliorations peuvent résulter d'un meilleur transfert de chaleur radial entre grains de catalyseur et grains de SiC qui est un bon conducteur thermique.

Si l'on compare maintenant les mousses (avec SiO_2) et la poudre dans le même réacteur à la même vitesse volumique horaire (GHSV = 30 $L.h^{-1}.g_{cat}^{-1}$), on constate qu'à isoconversion la sélectivité $S_{C3=}$ est toujours supérieure avec les mousses [149, 150].

Ce résultat est d'autant plus encourageant si l'on considère que la fraction de vide du lit structuré est beaucoup plus importante de celle du lit en poudre, même dilué. Ceci a pour conséquence qu'à même GHSV, le temps de contact est supérieur pour la mousse ce qui a généralement pour conséquence de favoriser la combustion du propène et donc une moins bonne sélectivité. Il en résulte également une vitesse avancement de gaz plus lente dans le réacteur structuré qui devrait être a priori moins favorable au transfert de chaleur par convection dans la phase gazeuse.

Pour rendre compte de la meilleure sélectivité, on peut donc raisonnablement invoquer un meilleur transfert de chaleur par **conduction dans le métal** constituant la mousse.

149 - A. Löfberg, T. Giornelli, S. Paul, E. Bordes-Richard, Appl. Catal. A: General, 391 (2011) 43-51
150 - A. Löfberg, A. Essakhi, Y. Swesi, V. Meille, I. Pitault, M.-L. Zanota, S. Paul, P. Supiot, B. Mutel, V. Le Courtois, E. Bordes-Richard, Chem. Eng. Journal 176-177 (2011) 49-56

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

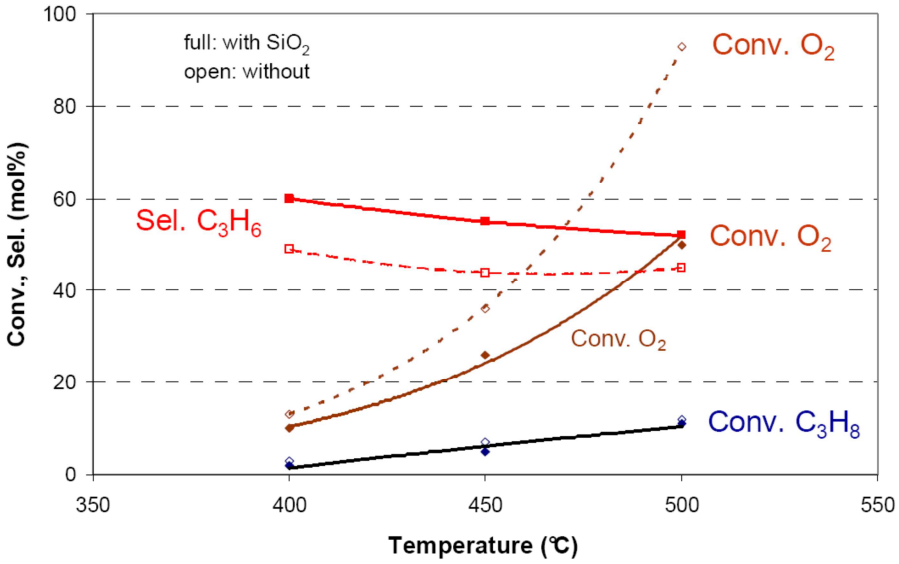

Figure 51 - Conversion des réactifs propane et oxygène et sélectivité en propène entre 400 et 500°C pour les mousses avec (symboles pleins) ou sans (symboles vides) silice (O_2/C_3H_8 : ½ ; F = 100 cc/min; C_3H_8/O_2/He/Ar = 5/2.5/67.5/25)

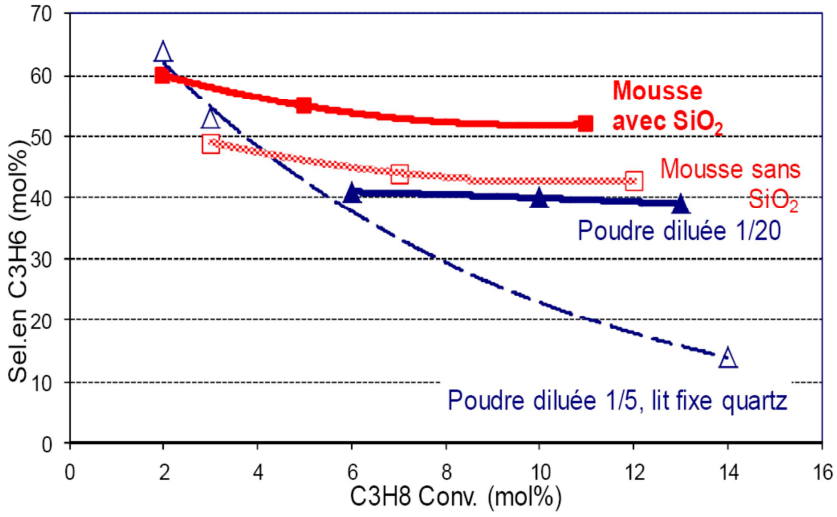

Figure 52 - Sélectivité en propène en fonction de la conversion du propane. Comparaison entre les mousses avec ou sans silice et les poudres selon la dilution avec SiC. (O_2/C_3H_8 : ½ ; F = 100 cc/min; C_3H_8/O_2/He/Ar = 5/2.5/67.5/25 ; T = 400-500°C)

© 2014 Tous droits réservés.

III.7 Conclusions et perspectives

Le sujet des revêtements catalytiques suscite un engouement toujours plus important au vu des enjeux de miniaturisation et d'intensification de procédés. En adoptant une démarche plus systématique de cette question, nous avons mis en évidence un grand nombre des difficultés, en particulier du point de vue expérimental, que l'évaluation des performances de ce type de système peut engendrer.

Le contrôle de la nature exacte de la phase active constitue certainement un des points cruciaux à examiner. Nous avons ainsi montré que, malgré tout le soin apporté aux expérimentations, une phase active pouvait être affectée par la méthode de préparation et/ou par la présence même du substrat métallique. Lors de la préparation du revêtement catalytique, il faut donc non seulement veiller à aboutir à une phase active identique, mais également tenir compte de la nécessité de maintenir son intégrité et donc apporter une forme de protection. La préparation de ce revêtement est rendue d'autant plus complexe puisque ceci multiplie le nombre d'étapes et donc le risque de modifier le catalyseur.

Nous avons choisi RPECVD pour la réalisation de cette couche interfaciale de protection à base de SiO_2. D'autres techniques peuvent bien entendu être envisagées. Celle-ci présente néanmoins l'intérêt de permettre de réaliser des couches de silice relativement homogènes et bien caractérisées. Il est également possible que cette couche de silice amorphe et dense contenant aussi du carbone apporte une certaine plasticité à l'ensemble du revêtement catalytique et contribue de ce fait à maintenir son intégrité physique, comme l'ont montré les tests de vieillissement. Le réel effet bénéfique de la structuration du catalyseur pour cette réaction modèle qu'ODH du propane a ainsi pu être mis en évidence.

La seconde difficulté majeure réside dans la comparaison des systèmes catalytiques structurés avec des lits catalytiques traditionnels dans des conditions expérimentales équivalentes. De fait, une des principaux avantages des systèmes structurés, en particulier par des mousses, est leur faible perte de charge liée à la nature très ouverte de ces structures. En revanche un inconvénient est la quantité de phase active plus faible pouvant être mise en œuvre à volume de réacteur constant. Une augmentation de l'épaisseur des revêtements et/ou une diminution de la taille des pores de la mousse pourraient toutefois être envisagée.

Par ailleurs, un catalyseur industriel est en général mis en œuvre dans les conditions opératoires permettant d'obtenir le meilleur rendement ce qui, pour des réactions d'oxydation sélective, signifie ne pas travailler à trop forte conversion des réactifs. Si un système structuré est plus sélectif, dans ce cas il peut être envisageable de travailler à plus forte conversion et donc, à défaut de pouvoir atteindre celle-ci au moyen d'une charge de catalyseur élevée, de compenser la plus faible activité par une température de réaction plus élevée dans le mesure ou la formation de points chauds est évitée. En retour il serait envisageable également de modifier la formulation catalytique pour la rendre beaucoup plus active à température plus faible, au lieu de modérer son activité comme il est d'usage en réacteur à lit fixe.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

Il est relativement évident que les systèmes structurés s'adresseront prioritairement à des réactions nouvelles (e.g. à partir de réactifs bio-sourcés) ou dangereuses, au regard de l'investissement qui pourrait être nécessaire pour transformer un procédé très efficace existant. Cependant la difficulté de faire réagir des alcanes avec une bonne sélectivité en produit en raison de la formation aisée d'oxydes de carbone conduit à poursuivre l'étude de ses réactions. Je continue à explorer ce type de système pour d'autres types de catalyseur, en particulier les catalyseurs VPO qui sont bien connus en oxydation ménagée des alcanes (butane – anhydride maléique) mais aussi pour d'autres réactions (y compris en valorisation des réactifs bio-sourcés). L'intérêt est aussi, comme dans le cas des catalyseurs VO_x/TiO_2, de pouvoir s'appuyer sur des catalyseurs amplement décrits dans la littérature.

Le développement de réacteurs structurés pour l'oxydation sélective fait également l'objet d'un contrat industriel portant sur la faisabilité du dépôt de la phase active sur différents substrats métalliques, et l'étude des pré-traitements requis pour obtenir des catalyseurs stables. Une première série de tests catalytiques a également été réalisée. Ils sont particulièrement encourageants mais, pour des raisons de confidentialité, n'ont pas été développés dans ce manuscrit.

D'un point de vue plus fondamental, de nombreuses questions demeurent quant aux effets dus au transport de matière dans les mousses par rapport à un lit fixe et donc au type d'écoulement, ainsi qu'au transfert de chaleur. En particulier la part relative de la convection par la phase gaz et de la conduction par la structure métallique au sein du lit comme aux parois du réacteur sont difficiles à déterminer. Parmi les nombreuses questions qui demeurent, la principale, et qui je l'espère guidera l'essentiel de mes travaux à l'avenir sur ce sujet, concerne toutefois la compréhension du mécanisme effectif par lequel l'amélioration des transferts thermique affecte le système catalytique à l'échelle du site actif.

En effet, toutes les études sur ce genre de système considèrent soit le réacteur dans son ensemble avec une amélioration éventuelle de ses performances d'ensemble, soit de manière plus détaillée par exemple avec des mesures de gradients de température au sein du lit catalytique (axialement ou radialement). L'échelle de ces mesures demeure toutefois de l'ordre du millimètre, au mieux. Une approche plus fine n'est pratiquement jamais considérée en raison de la difficulté de modéliser les échanges de chaleur à l'échelle microscopique sur des systèmes complexes tant en nature (couches/matériaux) qu'en géométrie (nature tridimensionnelle des mousses) mais aussi de celle d'obtenir des données expérimentales permettant de valider d'éventuels modèles. Des avancées significatives sont néanmoins envisageables au moyen d'une approche rigoureuse et systématique d'une réaction donnée notamment en modifiant les propriétés du revêtement catalytique (par exemple par la texture, l'épaisseur ou la composition) ou la conductivité du substrat (par sa nature/composition, sa densité, sa géométrie, …).

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

IV – REFORMAGE SEC DU METHANE

IV.1 Introduction

Le méthane est le constituant principal du gaz naturel et demeure la ressource en carbone et en énergie la plus abondante et la moins coûteuse disponible actuellement. L'utilisation de cette molécule sera d'autant plus privilégiée à l'avenir que les autres sources d'hydrocarbures, en particulier du pétrole, deviendront rares et coûteuses et que de nouvelles ressources en méthane seront développées, notamment à partir de la biomasse.

Parmi les méthodes de valorisation du méthane [151], la transformation en gaz de synthèse (reformage) suivie de la réaction de Fischer-Tropsch est actuellement la plus avancée industriellement. Le reformage du méthane en gaz de synthèse est également intéressant dans le cadre de la production d'hydrogène pour les piles à combustible. Trois voies sont possibles :

1. Le reformage oxydant : $CH_4 + ½\ O_2 \rightarrow CO + 2H_2$
2. Le vaporeformage : $CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3\ H_2$
3. Le reformage sec : $CH_4 + CO_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$

Parmi ces trois voies, l'oxydation directe par O_2 est énergétiquement la plus intéressante car elle est exothermique. La difficulté consiste cependant à éviter l'oxydation totale, d'où des sélectivités qui sont insuffisantes pour envisager, à ce jour, un développement industriel. Le vaporeformage, bien qu'endothermique et nécessitant donc des températures de réaction souvent supérieures à 1000K, est actuellement la voie privilégiée industriellement. Toutefois, le reformage sec par CO_2, également endothermique, présente l'avantage d'utiliser comme réactif une molécule à effet de serre dont le rôle dans le réchauffement climatique est maintenant bien établi.

Les principales difficultés à surmonter pour le développement du reformage sec sont la faible sélectivité en CO, H_2, due à diverses réactions parasites dont la réaction inverse du gaz à l'eau (RWGS, reverse water gas shift : $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$), ainsi qu'à la mauvaise stabilité du catalyseur vis-à-vis du cokage ($CH_4 \rightarrow C + H_2$; $2CO \rightarrow C + CO_2$)

Pour cette réaction de nombreuses formulations de catalyseurs ont été étudiées, en particulier à base de métaux précieux. Moins sensibles au cokage, ils présentent néanmoins l'inconvénient de leur coût. En alternative, des catalyseurs à base de métaux de transition (Ni, Co, Fe) ont également fait l'objet de nombreuses études mais ils présentent l'inconvénient de leur sensibilité au cokage.

L'objectif des travaux effectués dans le cadre des séjours de M. Rafik BENRABAA à l'UCCS était d'étudier l'effet de l'incorporation de Ni^{2+} dans des structures bien définies tels

151 - C. Hammond, S. Conrad, I. Hermans, ChemSusChem Vol. 5, Issue 9 (2012) 1668–1686

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

que des pérovskites ou des spinelles, afin d'obtenir de meilleures dispersions des espèces actives (Ni°) par destruction (partielle) de la matrice oxyde et d'en améliorer la stabilité et l'activité catalytique. Les spinelles de tipe AB_2O_4 ont été étudiés pour de nombreuses réactions catalytiques, notamment la déshydrogénation oxydante d'hydrocarbures, la décomposition d'alcools, l'oxydation sélective du CO, l'hydrodésulfuration. Dans notre cas, nous avons étudié $NiFe_2O_4$, qui est un spinelle AB_2O_4 inverse dans lequel les espèces Fe^{3+}sont distribuées de manière égale entre les sites tétraédriques A et octaédriques B alors que Ni^{2+} est situé en site B. Ce composé a été étudié de manière intensive eu égard à ses propriétés éléctro-magnétiques et optiques, mais pas en catalyse.

Dans un premier temps plusieurs méthodes de préparation ont été mises au point à des fins de comparaison : la coprécipitation (CP), la méthode sol-gel (SG) et la méthode hydrothermale (HT). Les matériaux obtenus ont été caractérisés de manière approfondie au moyen des différentes techniques disponibles au Laboratoire, notamment : la texture (BET, porosité), la diffraction de rayons X (également en température programmée), la spectrométrie Raman, la SPX et la microscopie électronique. Leur réductibilité a également été étudiée par TPR. Ensuite, les propriétés catalytiques de ces matériaux ont été étudiées pour le reformage sec du méthane.

IV.1.1 Résultats

Les principales caractéristiques physicochimiques des composés obtenus sont résumées dans le Tableau 2. Les détails relatifs aux méthodes de préparation peuvent être trouvés dans les publications [152] et [153].

Catalyseur	BET (S_{BET}, m^2/gr)	C_s XRD (nm)	a (Å)	Fe:Ni (EDX)	Fe:Ni (XPS)
CP-Na-650	2	23	8.341(8)	2.1	4.9
CP-NH-650	21	17	8.337(3)	3.8	4.2
HT-140-1	184	6	8.377(5)	2	1.8
SG-400	52	11	8.332(4)	1.8	2.4

Tableau 2 - Surface spécifique, taille de cristallite, paramètre de maille a, rapport Fe/Ni déterminés par EDX et XPS sur une sélection d'échantillons de $NiFe_2O_4$ obtenus respectivement par co-précipitation, synthèse hydrothermale et synthèse sol-gel.

152 - R. Benrabaa, H. Boukhlouf, E. Bordes-Richard, R.N. Vannier, A. Barama, Studies in Surface Science and Catalysis, Volume 175 (2010) 301-304

153 - R. Benraba, H. Boukhlouf, A. Löfberg, A. Rubbens, R.-N. Vannier, E. Bordes-Richard, A. Barama, Journal of Natural Gas Chemistry, 21 (2012) 595-604

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

Les caractérisations par Raman et DRX montrent que la phase $NiFe_2O_4$ est pure pour les catalyseurs préparés par sol-gel et par la voie hydrothermale, alors que la phase hématite Fe_2O_3 est également présente pour ceux préparés par co-précipitation.

Le comportement sous flux réducteur (H_2) en programmation de la température est également différent selon le mode de préparation ainsi que l'illustrent les Figure 53 et Figure 54 pour la TPR et la DRX en température programmée. Ces résultats permettent de proposer le schéma suivant de réduction du solide : à partir de ~270°C une réduction partielle du Ni ($NiFe_2O_4 \rightarrow Ni + (Ni_xFe_{2-x}O_4)$) suivie vers 350°C de la réduction totale du nickel ($Ni_xFe_{2-x}O_4 \rightarrow xNi (+ Fe_3O_4)$) et enfin à partir de 550°C la réduction de Fe et la formation d'un alliage NiFe ($Ni + Fe_3O_4 \rightarrow NiFe$).

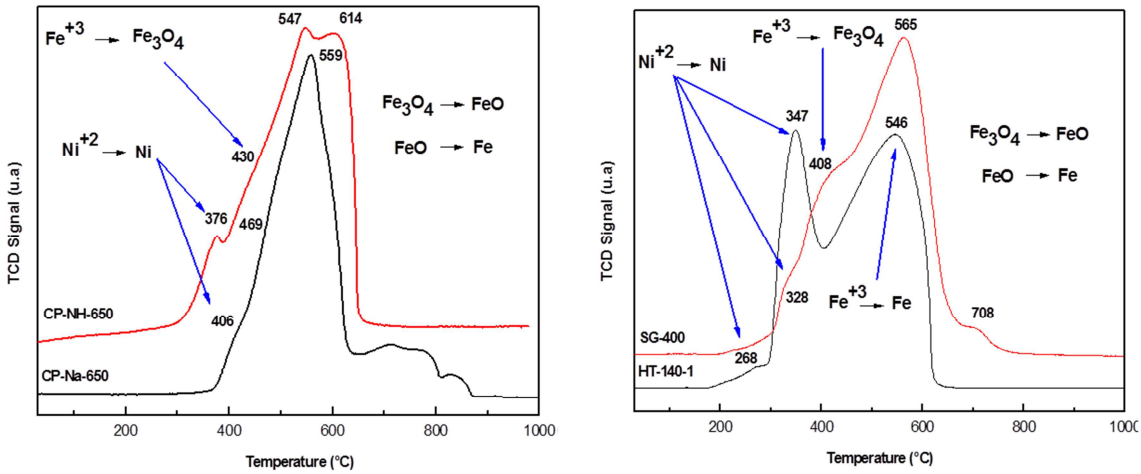

Figure 53 - TPR sous flux d'H_2 (5%) d'échantillons de $NiFe_2O_4$ préparés par coprécipitation en présence de NaOH ou de NH_4OH (CP-Na-650 et CP-NH-650), par sol-gel (SG-400) et synthèse hydrothermale (HT-140-1)

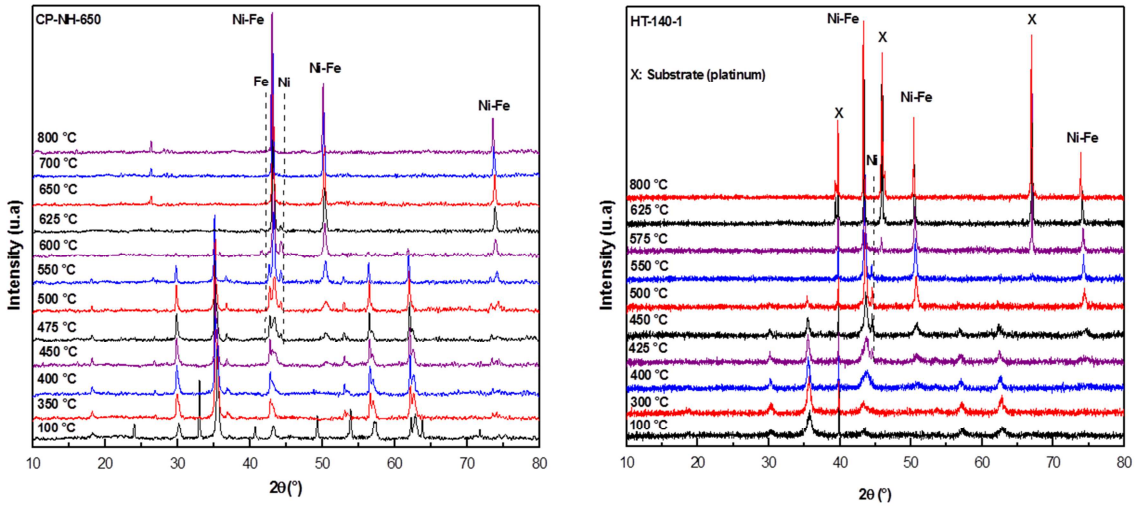

Figure 54 - DRX sous flux d'H_2 (3%) d'échantillons de $NiFe_2O_4$ préparés par copréciptitation en présence de NH_4OH (CP-NH-650) et synthèse hydrothermale (HT-140-1)

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

Les propriétés catalytiques en reformage sec du méthane ont été étudiées entre 800 et 650°C (CH_4:CO_2:He:Ar =20:10:10:50 ; 90 ml/min). Parmi les meilleurs catalyseurs obtenus par ces trois voies de synthèse, ceux obtenus par SG et par HT présentent des activités nettement supérieures à celles obtenues par co-précipitation, en accord avec les aires spécifiques. Le catalyseur obtenu par sol-gel présente la sélectivité la plus intéressante (max H_2/CO = 30%), mais elle demeure faible à cause d'une contribution importante de la réaction de RWGS ($CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$) (Figure 55).

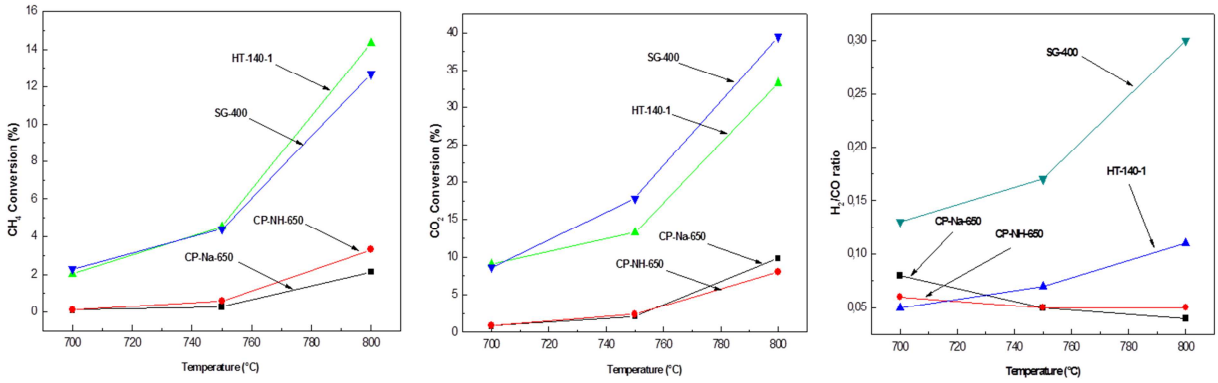

Figure 55 - Réactivité en reformage sec du méthane

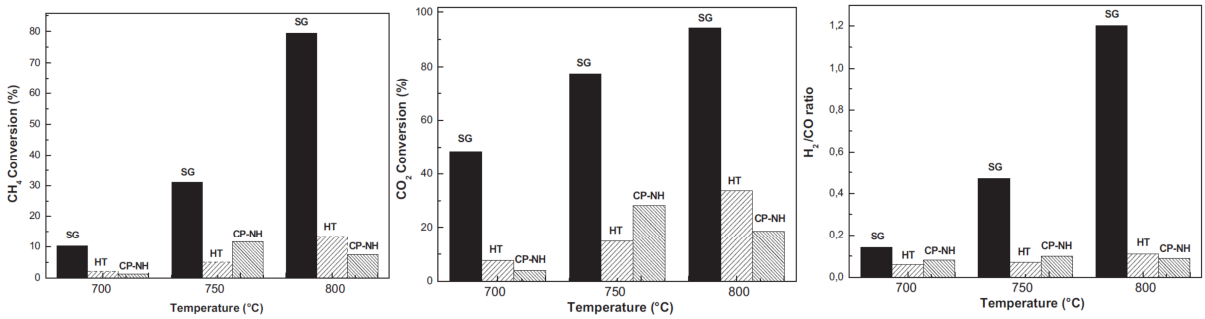

Figure 56 - Réactivité en reformage sec du méthane (CH_4 :CO_2 :He :Ar=20 :10 :10 :50 ; 90ml/min) après pré-réduction à 400°C (H_2 5%)

Lorsque ces échantillons sont soumis à une réduction préalable à 400°C sous H_2 (5%), les propriétés catalytiques sont sensiblement améliorées, en particulier dans le cas des catalyseurs préparés par sol-gel (Figure 56) [154]. En effet, outre le fait d'être fortement actif, il présente aussi la particularité de ne pas subir de cokage important, en particulier aux températures les plus basses (700 et 750°C) d'où une activité relativement stable. Une des raisons pouvant expliquer les améliorations observées sur les catalyseurs SG et non sur les HT (alors que ces derniers ont des aires spécifiques nettement supérieures) pourrait être une différence de réductibilité en faveur du SG. Celle-ci pourrait être due à la présence d'une partie des espèces Ni^{2+} en site tétraédrique, plus facilement réductibles qu'en site octaédrique, comme le suggère l'évolution du paramètre de maille *a* (Tableau 2).

154 - R. Benrabaa, A. Löfberg, A. Rubbens, E. Bordes-Richard, R. N. Vannier, A. Barama Catalysis Today, 203 (2013) 188

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

Ces faits laissent supposer que les espèces actives dans le catalyseur SG pourraient être Ni réduit (Ni°) fortement dispersées sur la phase $NiFe_2O_4$, avec pour effet de produire un catalyseur actif. La présence de Fe dans le support conduirait, comme espéré, à une plus grande stabilité vis-à-vis du cokage. Par contre, le revers de la présence de Fe est une forte contribution de la réaction inverse de gaz à l'eau due à son activité bien connue en hydrogénation, au détriment de la sélectivité.

Des travaux sont en cours pour confirmer ou infirmer ces hypothèses.

IV.2 Reformage sec en régime périodique

Les travaux décrits précédemment relèvent d'une approche « classique » de la réaction de reformage sec, à savoir dans un réacteur traditionnel à lit fixe et en co-alimentation des réactifs. D'autres modes de contact sont néanmoins envisageables, et impliquent une approche intégrée du catalyseur et du réacteur. Ainsi, pour le reformage oxydant, l'utilisation d'un recteur à membrane dense a déjà été évoquée dans le chapitre II de ce manuscrit.

L'approche que nous avons initiée depuis un peu plus d'un an consiste à effectuer cette réaction de reformage sec dans un réacteur à alimentation périodique. Le solide catalytique est exposé de manière cyclique et alternée à chacun des réactifs. Dans un premier temps, le solide est réduit par le méthane pour former CO et H_2, et dans un second temps il est réoxydé par CO_2 avec formation de CO.

En principe un tel système présente de nombreux avantages, en particulier :

- La production de H_2 est faite en absence de CO_2, avec pour conséquence d'éviter la réaction inverse du gaz à l'eau ($CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$)
- Le solide étant périodiquement réoxydé par CO_2, d'éventuels dépôts de carbone sont également éliminés limitant ainsi le risque de désactivation du catalyseur.

Un tel procédé s'inspire donc directement du **principe du découplage rédox**. Il faut toutefois préciser qu'il s'agit ici d'un fonctionnement rédox « forcé » par le mode d'alimentation. En effet il n'est pas établi de manière absolue que la réaction de reformage sec obéisse au mécanisme de Mars et Van Krevelen, même si des éléments en ce sens ont été récemment apportés par Sadykov et al [155, 156].

155 - V. Sadykov, V. Rogova, E. Ermakova, D. Arendarsky, N. Mezentseva, G. Alikina, N. Sazonova, A. Bobin, S. Pavlova, Y. Schuurman, C. Mirodatos, Thermochimica Acta 567 (2013) 27

156 - A. S. Bobin, V. A. Sadykov, V. A. Rogov, N. V. Mezentseva, G. M. Alikina, E. M. Sadovskaya, T. S. Glazneva, N. N. Sazonova, M. Yu Smirnova, S. A. Veniaminov, C. Mirodatos, V. Galvita, G. B. Marin, Top. Catal. 56 (2013) 958

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

Dans une réaction de découplage rédox, l'amélioration des performances est recherchée par l'utilisation de l'oxygène de réseau du solide réputé plus sélectif. Lorsque le mécanisme de Mars et Van Krevelen n'est pas applicable, les améliorations sont avant tout attendues par l'absence de réactions parasites (ainsi l'absence de réaction de RWGS). Le solide constitue un vecteur d'oxygène pour la réaction, à l'instar de ce qui se produit lors de la *combustion par boucle chimique* (chemical loop combustion), par exemple, et dont Adanez et al ont réalisé récemment une revue [157].

Veser et al [158, 159] ont également proposé récemment un système employant un solide vecteur d'oxygène inspiré du procédé par boucle chimique pour l'oxydation du méthane. Dans cette proposition, l'oxygène est remplacé par du gaz carbonique CO_2. Bien que nommé Chemical Loop Dry Reforming (reformage sec par boucle chimique) l'objectif de ce procédé n'est toutefois pas la production de syngas, voire d'hydrogène, mais l'oxydation totale du méthane en CO_2 et H_2O pour la production de chaleur.

D'autres travaux ont été réalisés par Praserthdam et al [160, 161], également basés sur un fonctionnement périodique pour le reformage sec du méthane. Ils se distinguent de notre approche dans la mesure où ils ne font pas appel à un solide vecteur d'oxygène. Dans la réaction avec le méthane, le solide conduit intégralement à la formation de carbone et d'hydrogène par cokage. Le carbone est ensuite réoxydé par CO_2 dans la seconde phase de la réaction. Dans ces conditions le solide ne constitue pas un vecteur d'oxygène mais fait uniquement office de catalyseur de cokage et le procédé vise la production d'hydrogène pur. Toutefois, vues les quantités importantes de carbone formé, CO_2 seul n'est pas suffisant pour régénérer le système et un apport de O_2 a dû être envisagé par les auteurs de ces travaux.

Dans une approche visant la production de gaz de synthèse par alimentation périodique, la principale difficulté consiste à développer des solides ayant les caractéristiques suivantes :

- Ils doivent présenter une capacité de stockage et de transfert d'oxygène.
- Ils doivent permettre l'activation du méthane.
- Ils doivent, dans les conditions de mise en œuvre, conduire sélectivement au gaz de synthèse (CH_4 + Sol-O $\rightarrow$ CO + $2H_2$ + Sol-R) et non à l'oxydation totale (CH_4 + 4Sol-O $\rightarrow$ CO_2 + $2H_2O$ + 4Sol-R) (où Sol-O et Sol-R représentent le solide oxydé et réduit, respectivement). La formation de sous-produits doit

157 - J. Adanez, A. Abad, F. Garcia-Labiano, P. Gayan, L.F. de Diego, Progress in Energy and Combustion Science 38 (2012) 215
158 - M. Najera, R. Solunke, T. Gardner, G. Veser, Chemical Engineering Research and Design 89 (2011) 1533
159 - S. Bhavsar, M. Najera, G. Veser, Chem. Eng. Technol. 35, No. 7 (2012), 1281
160 - E. Promaros, S. Assabumrungrat, N. Laosiripojana, P. Praserthdam, T. Tagawa, S. Goto, Korean J. Chem. Eng. 24(1) (2007) 44
161 - S. Assabumrungrat, S. Charoenseri, N. Laosiripojana, W. Kiatkittipong, P. Praserthdam, International Journal of Hydrogen Energy 34 (2009) 6211

© 2014 Tous droits réservés.
doc.univ-lille1.fr

aussi être limitée (p.ex les alcènes). La formation de carbone solide ($CH_4 \rightarrow C+ 2H_2$) doit être limitée mais n'est pas rédhibitoire dans la mesure où le solide est régénéré continuellement.

- La capacité de stockage d'oxygène doit pouvoir être reconstituée par réoxydation par le CO_2.

Les résultats obtenus à ce jour sont encourageants dans la mesure où des matériaux répondant à l'ensemble de ces critères ont été mis au point. Ils ne seront toutefois pas développés dans ce manuscrit pour des raisons de confidentialité (brevet en cours). L'optimisation de ce genre de système nécessite également un approfondissement et une meilleure compréhension des mécanismes et de la cinétique d'oxydo-réduction de ces matériaux, études qui sont actuellement en cours.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

V – CONCLUSION GENERALE

Les principales conclusions ayant été données dans les chapitres respectifs, elles ne seront que brièvement évoquées ici.

Dans le domaine du **découplage rédox par l'utilisation de membranes denses**, le concept est non seulement établi, mais il a été enrichi de perspectives intéressantes en terme de pilotage des propriétés de surface par l'intermédiaire d'une polarisation contrôlée du système. Ceci nécessite la conception et la fabrication de matériaux complexes, technologiquement proches de ceux des systèmes de piles à combustible à oxyde solide, mais bien entendu différents en termes de nature de matériaux d'électrolyte et surtout d'électrode.

La principale limitation réside dans la gamme de température dans laquelle ce type de système peut fonctionner et qui dépend essentiellement de la mobilité de l'oxygène dans le matériau de membrane. Ces températures sont en général trop élevées pour pouvoir être réellement considérés en oxydation sélective. Les seules applications envisageables actuellement sont dans le domaine du couplage oxydant ou du reformage du méthane.

De réelles avancées ne pourront voir le jour que par la poursuite de recherche de nouveaux matériaux conducteurs par ion oxyde à plus basse température, mais aussi par le développement de réacteurs mieux adaptés aux réactions d'oxydation sélective. Ceci concerne le design des réacteurs, mais aussi la réalisation de couches minces de géométrie plus ou moins complexe et la résolution des problèmes d'étanchéité inhérents à ce type de réacteur.

Les travaux réalisés dans le domaine des **réacteurs structurés** ont montré toute la difficulté de réaliser des revêtements catalytiques stables et bien caractérisés et donc d'évaluer correctement les bénéfices de la structuration d'un système catalytique par rapport à l'utilisation d'un réacteur à lit fixe traditionnel. Ce point est d'autant plus crucial que le développement de réacteurs structurés suscite toujours un engouement important.

D'un point de vue plus fondamental, des questions demeurent quant à la façon dont les échanges thermiques entre le substrat et le catalyseur affectent le comportement catalytique à l'échelle microscopique voire nanométrique, ces systèmes étant généralement considérés à l'échelle du réacteur. Cet aspect mérite sans aucun doute un approfondissement sans lequel des avancées substantielles sont difficilement envisageables à court ou moyen terme.

La valorisation du méthane et en particulier le reformage sec connaissent également un engouement important ces dernières années en raison d'une part de l'intérêt de cette réaction pour l'abattement du CO_2, mais aussi en vue d'utiliser les nouvelles ressources de

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

méthane qu'elles soient renouvelables (biogaz) ou fossile (gaz de schiste). Si dans ce domaine mes activités de recherche sont plus récentes, la mise en œuvre de cette réaction dans un système découplé est prometteuse et fera l'objet de travaux d'approfondissement au cours des prochaines années.

Même si, dans les différents sujets abordés, l'amélioration des performances espérée n'a pas toujours été obtenue, des avancées significatives vers une meilleure compréhension des systèmes ont été apportées.

Une approche intégrée couplant de nouveaux modes de contact et des matériaux catalytiques adaptés est complexe car elle nécessite de prendre simultanément en compte de multiples aspects d'un système catalytique. Il faut en permanence garder à l'esprit que la moindre modification d'un paramètre peut entièrement remettre en cause la pertinence de l'ensemble du système. Elle nécessite aussi de faire rencontrer des chercheurs d'horizons parfois très différents – qu'ils soient de la catalyse, de la chimie du solide, du génie catalytique, voire du monde socio-économique – qui n'ont pas toujours l'habitude de travailler ensemble et qui souvent ne partagent pas le même langage ou les mêmes priorités.

C'est une démarche dont le potentiel est sans doute inépuisable et dont ce travail ne constitue, je l'espère, qu'une étape.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

PRODUCTION SCIENTIFIQUE

Publications dans des revues à comité de lecture (liste exhaustive) :

1- Organometallic route to dimolybdenum carbide via a low temperature pyrolysis of a dymolybdenum alkyne complex.
J.-M. Giraudon, L. Leclercq and G. Leclercq and A. Löfberg, A. Frennet
Journal of Materials Science 28 (1993) 2449-2454
http://dx.doi.org/10.1007/BF01151678

2 - Bulk tungsten carbide as catalyst in hydrocarbon reactions: association of selectivity differences with surface composition as compared to the selectivity of Pt series metals
A. Frennet, G. Leclercq, L. Leclercq, G. Maire, R. Ducros, M. Jardinier-Offergeld, F. Bouillon, A. Löfberg, et al.
in: New Frontiers in Catalysis, Proc. 10th Int. Cong. on Catalysis, Vol. B, Budapest 1992, eds. L. Guczi, F. Solymosi and P. Tétényi (Akadémiai Kiadó/Elsevier, Budapest/Amsterdam, 1993) p. 927-936

3 - Pore structure of bulk tungsten carbide powder catalysts
A. Löfberg, L. Seyfried, P. Blehen, S. Decker, J.M. Bastin, A. Frennet.
Catalysis Letters 33 (1995) 165-173
http://dx.doi.org/10.1007/BF00817056

4 - Study of the preparation of bulk powder tungsten carbide by temperature programmed reaction with CH_4+H_2 mixtures
G. Leclercq, M. Kamal, J.M. Giraudon, P. Devassine, L. Feigenbaum and L. Leclercq, A. Frennet, J.M. Bastin, A. Löfberg, S. Decker and M. Dufour
Journal of Catalysis 158 (1996) 142-169
http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1996.0015

5 - Effect of the pretreatment of tungsten carbide on alkane reactions
Y. Zhuang, A. Löfberg, A. Frennet
Cuihua Xuebao (Chinese Journal of Catalysis) Vol. 18(1) (1997) 60-63

6 - Study of the preparation of bulk tungsten carbide catalysts with C_2H_6/H_2 and C_2H_4/H_2 carburizing mixtures
S. Decker, A. Löfberg, A. Frennet
Catalysis Letters 44 (1997) 229-239
http://dx.doi.org/10.1023/A:1018985227289

7 - Mechanism of WO_3 reduction and carburization in CH_4/H_2 mixtures leading to bulk tungsten carbide powder catalyst
A. Löfberg, A. Frennet, L. Leclercq, G. Leclercq, J.M. Giraudon
Journal of Catalysis, 189(1) (2000) 170-183
http://dx.doi.org/10.1006/jcat.1999.2692

8 - Hydrogenation of toluene over β-Mo_2C in the presence of thiophene
A.S. Mamede, J.M. Giraudon, A. Löfberg, L. Leclercq, G. Leclercq,
Applied Catalysis A: General , 227(1-2) (2002) 73-82
http://dx.doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00923-1

9 - Oxygen permeation vs catalytic properties of bismuth-based oxide ion conductors used for propene oxidation in a catalytic dense membrane reactor
A. Löfberg, S. Boujmiai, E. Capoen, M.C. Steil, C. Pirovano, R.N. Vannier, G. Mairesse, E. Bordes-Richard
Catal. Today, 91-92 (2004) 79-83
http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2004.03.013

10 - Grafting of VO_x/TiO_2 catalyst on anodized aluminum plates for structured catalytic reactors.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

T. Giornelli, A. Löfberg, E. Bordes-Richard
Thin Solid Films, 479 (1-2) (2005) 64-72
http://dx.doi.org/10.1016/j.tsf.2004.11.139

11 - A systematic study of the interactions developed between chemical partners (metal, ligands, counterion and support): design of alumina-supported nickel catalysts from diamine-nickel precursors
F. Négrier, E. Marceau, M. Che, J.-M. Giraudon, L. Gengembre, A. Löfberg
J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 2836-2845
http://dx.doi.org/10.1021/jp0403745

12 - Transient behaviour of dense membranes of BIMEVOX (Me = Cu, Co) catalysts in the oxidation of propane
A. Löfberg, C. Pirovano, M.C. Steil, R.N. Vannier, E. Bordes-Richard
Catal. Today, 112 (2006) 8-11
http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.042

13 - Oxygen permeation in layered bismuth-based materials - Part I, sintering and oxygen permeation fluxes
E. Capoen, C. Steil, G. Nowogrocki, M. Malys, C. Pirovano, A. Löfberg, E. Bordes-Richard, J.C. Boivin, G. Mairesse and R.N. Vannier
Solid State Ionics, 177 (2006) 483-488
http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2005.12.015

14 - Preparation and characterization of VO_x/TiO_2 catalytic coatings on stainless steel plates for structured catalytic reactors.
T. Giornelli, A. Löfberg, E. Bordes-Richard
Applied Catal. A General, 305 (2006) 197-203
http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.024

15 - $Bi_2V_{1-x}Me_xO_{5.5-\delta}$ (Me = Ta, Ni) Membranes for Selective Oxidation of C1-C3 Alkanes in a Catalytic Dense Membrane Reactor
A. Löfberg, H. Bodet, C. Pirovano, M.C. Steil, R.-N. Vannier, E. Bordes-Richard
Catal. Today, 117 (2006) 168-173 (5WCOC)
http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.049

16 - Catalytic dense membranes of doped $Bi_4V_2O_{11}$ (BIMEVOX) for selective partial oxidation: chemistry of defects *vs.* catalysis
A. Löfberg, H. Bodet, C. Pirovano, R.-N. Vannier, M.C. Steil, E. Bordes-Richard
Topics in Catalysis, 38 (2006) 169-179 (IRSEE)
http://dx.doi.org/10.1007/s11244-006-0082-x

17 - Selective oxidation of hydrocarbons in a catalytic dense membrane reactor: Catalytic properties of BIMEVOX (Me = Ta)
A. Löfberg, H. Bodet, C. Pirovano, M.C. Steil, R.N. Vannier, E. Bordes-Richard
Catal. Today, 118 (2006) 223-227 (ICCMR7)
http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2006.01.038

18 - BIMEVOX as dense membrane in catalytic reactor(ME = Co, Cu, Ta)
C. Pirovano, A. Löfberg, H. Bodet, E. Bordes-Richard, M.C. Steil, R.N. Vannier
Solid State Ionics, 177 (2006) 2241-2244 (Congres SSI)
http://dx.doi.org/10.1016/j.ssi.2006.01.025

19 - Catalytic Wall Reactor. Catalytic coatings of stainless steel by VO_x/TiO_2 and Co/SiO_2 catalysts.
T. Giornelli, A. Löfberg, L. Guillou, S. Paul, V. Le Courtois, E. Bordes-Richard
Catal. Today, 128 (2007) 201-207 (Concorde)
http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2007.07.023

20- From Al_2O_3-supported Ni(II) – ethylenediamine complexes to CO hydrogenation catalysts: importance of the hydrogen post-treatment evidenced by XPS
F. Négrier, E. Marceau, M. Che, J.-M. Giraudon, L. Gengembre, A. Löfberg
Catalysis Letters, 124 (2008) 18-23
http://dx.doi.org/10.1007/s10562-008-9514-5

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

21 - Electrochemical modification of the catalytic properties of composite membranes of substituted $Bi_4V_2O_{11}$ (BIMEVOX) for propane oxidation in a catalytic dense membrane reactor
H. Bodet, A. Löfberg, C. Pirovano, M.C. Steil, R.N. Vannier, E. Bordes-Richard
Catal. Today, 141 (2009) 260-263
http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2008.05.030

22- MoV-based catalysts in ethane oxidation to acetic acid: Influence of additives on redox chemistry
M. Roussel, S. Barama, A. Löfberg, S. Al-Sayari, K. Karim, E. Bordes-Richard
Catal. Today, 141 (2009) 288-293
http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2008.04.046

23- From Al_2O_3-supported Ni(II) – ethylenediamine complexes to CO hydrogenation catalysts: characterization of the surface sites and catalytic properties
E. Marceau, A. Löfberg, J.-M. Giraudon, F. Négrier, M. Che, L. Leclercq
Applied Catal. A General, 362 (2009) 34-39
http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.04.029

24- Elucidating the genesis of Bi_2MoO_6 catalyst by combination of synchrotron radiation experiments and Raman scattering
Chanapa Kongmark, Vladimir Martis, Annick Rubbens, Caroline Pirovano, Axel Löfberg, Gopinathan Sankar, Elisabeth Bordes-Richard, Rose-Noëlle Vannier and Wouter Van Beek
Chem. Commun., (2009) 4850-4852
http://dx.doi.org/10.1039/b907935a

25- Transient reactivity of vanadyl pyrophosphate, a catalyst for n-butane oxidation to maleic anhydride, in response to in-situ treatments
F. Cavani, D. De Santi, S. Luciani, A. Löfberg, E. Bordes-Richard, C. Cortelli, R. Leanza
Applied Catal. A General, 376 (2010), 66-75
http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.037

26- Synthesis of γ-Bi_2MoO_6 catalyst studied by combined high resolution powder diffraction, XANES and Raman spectroscopy
C. Kongmark, V. Martis, C. Pirovano, A. Löfberg, W. van Beek, G. Sankar, A. Rubbens, S. Cristol, R.-N. Vannier, E. Bordes-Richard
Catalysis Today, 157 (2010), 257-262 (6WCOC)
http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.071

27- Coating metallic foams and structured reactors by VO_x/TiO_2 oxidation catalyst: Application of RPECVD
A. Essakhi, A. Löfberg, P. Supiot, B. Mutel, S. Paul, V. Le Courtois, E. Bordes-Richard
Studies in Surface Sciences and Catalysis, Vol. 175 (E. Gaigneaux and P. Ruiz, Eds) Elsevier 2010 p.17
http://dx.doi.org/10.1016/S0167-2991(10)75003-5

28- Coating of Structured Reactors by Plasma Assisted Polymerization of TMDSO
B. Mutel , P. Supiot, A. Essakhi, A.Löfberg, S. Paul, V. Le Courtois and E. Bordes-Richard
Polymer Engineering and Science, 51/5, (2011) 940-947.
(Sixth International Symposium on Polyimides and Other High Temperature/High Performance Polymers, Melbourne FL (USA), 2009 Nov)
http://dx.doi.org/10.1002/pen.21899

29- Catalytic coatings for structured supports and reactors: VO_x/TiO_2 catalyst coated on stainless steel in the oxidative dehydrogenation of propane
A. Löfberg, T Giornelli, S. Paul, E. Bordes-Richard
Applied Catal. A General, 391 (2011) 43-51
http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2010.09.002

30- Materials chemistry for catalysis: Coating of catalytic oxides on metallic foams

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

E. Bordes-Richard, A. Essakhi, A. Löfberg, S. Paul, B. Mutel, P. Supiot, V. Le Courtois, P. Rodriguez, V. Meille
Microporous & Mesoporous Materials 140 (2011) 81-88
http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.10.018

31- Use of catalytic oxidation and dehydrogenation of hydrocarbons reactions to highlight improvement of heat transfer in catalytic metallic foams
A. Löfberg, A. Essakhi, Y. Swesi, V. Meille, I. Pitault, M.-L. Zanota, S. Paul, P. Supiot, B. Mutel, V. Le Courtois, E. Bordes-Richard
Chem. Eng. Journal 176-177 (2011) 49-56
http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2011.04.064

32- From Materials Science to Catalysis: Influence of the Coating of 2D- and 3D-Inserts on the Catalytic Behaviour of VO_x/TiO_2 in Oxidative Dehydrogenation of Propane
A. Essakhi, A. Löfberg, S. Paul, P. Supiot, B. Mutel, V. Le Courtois and E. Bordes-Richard
Topics in Catalysis, 54 (2011) 698-707
http://dx.doi.org/10.1007/s11244-011-9676-z

33- Nickel ferrite spinel as catalyst precursor for the dry reforming of methane: Synthesis, characterization and catalytic properties
R. Benraba, H. Boukhlouf, A. Löfberg, A. Rubbens, R.-N. Vannier, E. Bordes-Richard, A. Barama
Journal of Natural Gas Chemistry, 21 (2012) 595-604
http://dx.doi.org/10.1016/S1003-9953(11)60408-8

34- A Comprehensive Scenario of the Crystal Growth of γ-Bi_2MoO_6 Catalyst during Hydrothermal Synthesis.
C. Kongmark, R. Coulter, S. Cristol, A. Rubbens, C. Pirovano, A. Löfberg, G. Sankar, W. van Beek, E. Bordes-Richard, R.-N. Vannier
Crystal Growth & Design, 12 (12) (2012) 5994–6003
http://dx.doi.org/10.1021/cg301070e

35- Structure, reactivity and catalytic properties of nanoparticles of nickel ferrite in the dry reforming of methane
R. Benrabaa, A. Löfberg, A. Rubbens, E. Bordes-Richard, R. N. Vannier, A. Barama
Catalysis Today, 203 (2013) 188-195
http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.06.002

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

RESUME

L'intensification des procédés vise à assurer le développement de procédés plus efficaces, plus sûrs et moins coûteux en énergie comme en atomes. Elle peut être réalisée par l'intégration fonctionnelle, à savoir la combinaison de plusieurs opérations (mélange, séparation, échange de chaleur, …) au sein d'une seule unité ou par la réduction drastique de la taille des réacteurs (microréacteurs). Grâce à elle, des avancées majeures peuvent être attendues dans le domaine des réactions d'oxydation sélective, en particulier des alcanes, tant pour l'augmentation de productivité pour des réactions existantes que pour le développement de nouvelles réactions permettant, par exemple, l'exploitation de ressources en carbone alternatives.

Cette approche nécessite d'intégrer le mode de mise en contact du catalyseur dans le réacteur dès la conception, que ce soit à l'échelle du laboratoire ou à celle du développement industriel. Elle est au cœur de ma démarche scientifique et est illustrée par trois exemples dans les chapitres respectifs.

En premier, le découplage rédox du mécanisme réactionnel de Mars et Van Krevelen, typique de l'oxydation sélective, est réalisé dans un réacteur catalytique à membrane dense. Cette configuration permet d'éviter la coalimentation en hydrocarbure et en oxygène moléculaire responsable de l'oxydation totale. Elle nécessite toutefois le développement de matériaux conducteurs par ion oxyde ou mixtes. Elle offre également la possibilité d'intervenir sur la réactivité du système par l'ajout d'électrodes et d'un circuit électrique extérieur avec des conséquences utiles pour les réactions d'oxydation sélective étudiées.

Ensuite, l'exothermicité des réactions d'oxydation sélective peut être contrôlée par la réalisation de lits catalytiques structurés dans lesquels le catalyseur est en contact direct avec un substrat bon conducteur de la chaleur. Les performances peuvent être améliorées grâce à une réduction des points chauds responsables de l'oxydation totale et de la déactivation du catalyseur. Elle nécessite toutefois une approche méthodique dans la préparation et la caractérisation des revêtements catalytiques.

Enfin, l'utilisation d'un réacteur catalytique à alimentation périodique, inspirée du principe de découplage rédox, peut également être envisagée pour le reformage sec du méthane. Cette réaction présente un intérêt croissant au vu des nouvelles ressources de méthane disponibles mais aussi de la possibilité de valorisation du dioxyde de carbone.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr

ABSTRACT

Process intensification aims at developing more efficient, safer and less expensive processes in terms of energy and atom consumption. It can be realized by integrating several operations in a single one (mixing, separation, heat exchange …) or by the miniaturization of chemical reactors (microreactors). Selective oxidation reactions, in particular of alkanes, are certainly those for which such process improvements may lead to the greatest benefit for increasing productivity of existing reactions or for developing new reactions for e.g. exploitation of alternative carbon resources.

Such approach needs to integrate the way the catalysts will be used at industrial scale, in particular its contact mode, since its conception at laboratory scale. This is at the heart of my scientific work and is illustrated by three examples in respective chapters.

First, the decoupling of the Mars and Van Krevelen reaction mechanism, typical of selective oxidation reactions, has been realized by means of a catalytic dense membrane reactor. This type of reactor allows to separate the feeds of hydrocarbon and oxygen, and thus to limit total oxidation reactions which typically appear within co-feed systems. It needs the development of oxide ion or mixed conducting materials. It offers also interesting possibilities to intervene on the reactivity of the system by adding electrodes at the surfaces of the membrane and an external electric circuit with useful consequences for the selective oxidation reactions which have been studied.

Second, the exothermicity of selective oxidation reaction can be controlled by preparing structured catalytic beds in which the catalyst is in close contact with a good heat conducting substrate. Performances for selective oxidation reactions can be improved by limiting the hot spots which are typical in usual packed beds. These hot spots are generally responsible for total oxidation and catalysts deactivation. The use of such structured reactor needs a methodic approach in the preparation and the characterization of the catalytic coatings.

Finally, the use of a periodic feed reactor, inspired by the principle of redox decoupling, can also be applied to the dry reforming of methane reaction. There is an increasing interest for such reaction considering the new methane resources available but also for the possibility of valorizing carbon dioxide.

© 2014 Tous droits réservés.

doc.univ-lille1.fr