

50346
1995
53

900 20109506

n° d'ordre:

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN SPECTROCHIMIE

par

David BOUQUENIAUX

ETUDE MECANISTIQUE DU COUPLAGE OXYDANT DU METHANE
SUR ZIRCONES PURES ET DOPEES.

Soutenue le 23 Janvier 1995 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury:

Jean Pierre BONNELLE	Président du Jury
Barbara GRZYBOWSKA	Rapporteur
Elisabeth BORDES	Rapporteur
Yolande BARBAUX	Examineur
Gérard HECQUET	Examineur
Pierre CONFLANT	Examineur



à mes parents

à Christelle et Justine

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène, U.R.A. C.N.R.S n° 402, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur Jean Pierre BONNELLE, Professeur à l'Université de Lille 1, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire.

J'adresse mes plus chaleureux remerciements à Mademoiselle Yolande BARBAUX, Professeur à l'Université d'Artois, pour la compétence et la constante disponibilité avec lesquelles elle a suivi ce travail. Je lui suis très reconnaissant pour l'aide morale et scientifique qu'elle m'a apportée.

Mes remerciements vont également à Madame Louise DUHAMEL, Chargé de recherche à l'Université de Lille 1, pour la compétence avec laquelle elle a suivi ce travail.

Je suis très honoré de la présence dans ce jury de Mesdames Barbara GRZYBOWSKA, Professeur à l'Université de Kracovie (Pologne) et Elisabeth BORDES, Professeur à l'Université de Technologies de Compiègne. Je les remercie d'avoir bien voulu juger cette thèse et de l'intérêt qu'elles ont manifesté pour ce travail.

Monsieur Gérard HECQUET, directeur de recherche chez ATOCHEM, m'a fait l'honneur d'accepter d'examiner ce travail et de participer au Jury de cette thèse; je l'en remercie sincèrement.

Je remercie également Monsieur Pierre CONFLANT, Professeur à l'Ecole de Chimie de Lille pour avoir aimablement accepté d'examiner mon travail.

Enfin, il m'est également agréable d'associer à ces remerciements toutes les personnes que j'ai pu connaître au laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène pour leur amitié, leur humour et leur sympathie.

INTRODUCTION

p 1

CHAPITRE I : PRESENTATION DES CATALYSEURS

p 10

I Présentation

p 11

II Caractérisation

p 12

II.1 Analyse massique et aire BET

p 12

II.2 Analyse par diffraction de rayons X

p 14

II.3 Analyse SPX

p 15

II.4 Conductivité ionique

p 19

bibliographie

p 22

CHAPITRE II RESULTATS CATALYTIQUES

p 23

I - Le test catalytique

p 24

I - 1 Description

p 24

I - 2 Le test à blanc

p 24

II Les performances catalytiques

p 25

II - 1 Choix des conditions de test

p 26

II - 2 Evolution de la conversion en fonction de la température

p 26

II - 3 Comparaison des sélectivités à isoconversion

p 29

II - 4 Variation des sélectivités des produits de la réaction en fonction de la température

p 31

II-4-a Evolution des sélectivités des différents échantillons

p 31

II-4-b Sélectivités maximales des produits de la réaction

p 32

II - 5 Inversions des sélectivités

p 35

II - 6 Variation de la conversion en fonction des pressions partielles des réactifs.

p 36

II-6-a Variation de la conversion en fonction de la pression partielle de l'oxygène	p 36
II-6-b Variation de la conversion en fonction du méthane	p 37
II-7 Energies d'activation	p 38
Bibliographie	p 41

CHAPITRE III : POTENTIEL DE SURFACE p 42

POTENTIEL DE SURFACE : THEORIE p 43

I - ETUDE DES INTERACTIONS SURFACE-ATMOSPHERE OXYGENEE p 43

I.1 - ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE p 44

I.2 - DETERMINATION DE LA NATURE DES ESPECES OXYGENE p 44

I.3 - ETUDE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DES ESPECES OXYGENE: p 45

II - ETUDES DES INTERACTIONS SURFACE-ATMOSPHERE D'HYDROCARBURE p 48

III - ETUDE DES INTERACTIONS SURFACE-MELANGE REACTIONNEL: p 49

POTENTIEL DE SURFACE : APPLICATIONS p 51

I - ETUDE DES ZIRCONES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE p 51

I.1-Cas de ZrO_2CaO p 51

I.2 Cas des autres échantillons p 54

I.2 a Nature des espèces p 54

I.2 b Comparaison des valeurs de potentiel p 54

II - ETUDE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DES ESPECES OXYGENE	p 55
III - ETUDE DU POTENTIEL EN FONCTION DE LA NATURE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE	p 56
III.1 Etude du potentiel de ZrO₂CaO sous mélange réducteur	p 56
III.2 Etude des autres zircons	p 58
IV - INTERACTIONS SURFACE-ATMOSPHERE HYDROCARBURE	p 60
IV.1 Détermination des vitesses d'attaque des sites oxydés par les hydrocarbures	p 60
IV.2 Comparaison des vitesses d'attaque des espèces oxygène superficielles par les différents hydrocarbures	p 62
V - DETERMINATION DES ESPECES OXYGENE REACTIVES SOUS MELANGE REACTIONNEL	p 66
Bibliographie	p 72

CHAPITRE IV : DISCUSSION GENERALE PROPOSITION D'UN MODELE CINETIQUE

I - Modèle des réactions successives limitées par un état stationnaire.	p 74
I.1 introduction et résultats bibliographiques	p 74
I.2 - Présentation du modèle	p 79
I.3 Application à Sm₂O₃	p 81
I.4 Généralisation aux autres systèmes de la littérature	p 81
I.5 Application aux zircons	p 83
II - Modèle de réactions successives d'ordre 1	p 84
III - Application du modèle à l'oxydation dimérisante du méthane	p 87
IV - Comparaison du modèle et des résultats catalytiques	p 90
IV.1 Comparaison des sélectivités en C₂H₆	p 90
IV.2 Comparaison des sélectivités en C₂	p 95

V - Corrélation entre la conduction ionique et les résultats catalytiques	p 98
VI - Application du modèle cinétique à la bibliographie	p 99
VI - CONCLUSION	p 101
Bibliographie	p 104

CONCLUSION GENERALE

p 105

INTRODUCTION

L'immense réserve de gaz naturels à travers le monde (de l'ordre de $1,2 \cdot 10^{14}$ Nm³ en 1991 source O.C.D.E.) rend cette géo-source bon marché [1], et deviendra même dans le futur la source d'énergie la plus importante [2]. Ces réserves se situent pour la plupart en Alaska, Mer du Nord, Indonésie, Sibérie, Moyen-Orient et surtout sur les territoires de la C.E.I. ($2,8 \cdot 10^{13}$ Nm³) et en Iran ($1,27 \cdot 10^{13}$ Nm³) [3]. Très souvent, ce gaz cohabite avec les réserves de pétrole, mais le rapport gaz/huile ne fait qu'augmenter (figure 1) pour passer de 48% en 1970 à 82% en 1987, passant même à 90% en 1985 avant la découverte de nouveaux gisements pétroliers au Moyen-Orient [4-5].

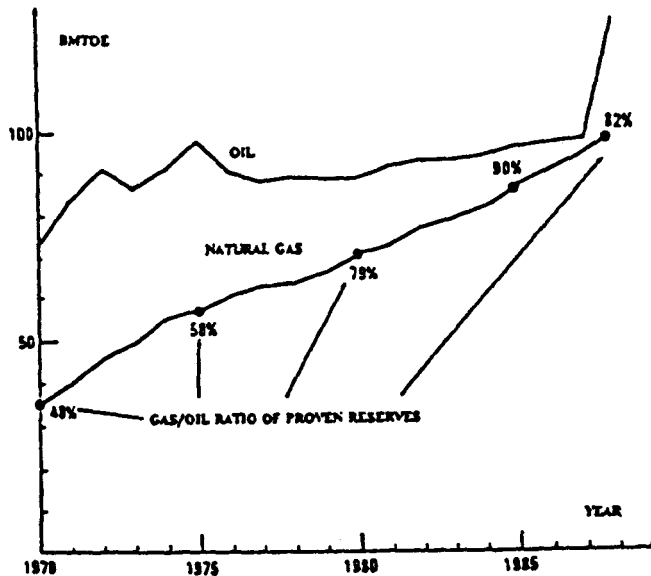


Figure 1 : L'évolution des ressources du pétrole et du gaz dans le monde [1].

Le méthane est le constituant principal de ces gaz naturels. Le transport de cet hydrocarbure, par bateau ou pipe-line, étant onéreux et en absence de procédés de transformation suffisamment économiques, la majorité du gaz est brûlée sur place (7.10^9 Nm³ en 1986 [6]) ou réinjectée dans la nappe. 95% de la part transportée sont actuellement utilisés pour le chauffage et les 5% restant sont transformés en gaz de synthèse pour la fabrication d'ammoniac et de méthanol [7]. En dehors de la formation de CO (plus de 90%) qui se fait sur de nombreux oxydes [8] et permet, entre autres, la conversion de Fischer-Tropsch, le méthane est à l'origine de deux réactions: soit son oxydation partielle en méthanol et formaldéhyde [9], soit son oligomérisation en hydrocarbures plus lourds. Cette dernière étant thermodynamiquement défavorisée en phase gaz à haute température, la catalyse est indispensable.

En effet, la déshydrogénation dimérisante directe du méthane possède une enthalpie libre positive [10]:



Tandis que l'introduction d'un oxydant permet d'obtenir une enthalpie libre négative grâce à la formation d'eau.



En présence de catalyseurs hétérogènes, l'excès d'oxygène conduit à l'oxydation partielle et totale, et son défaut à la dimérisation [11]

La réaction d'oxydation totale [12] ne sera pas étudiée dans cette thèse. En ce qui concerne la synthèse d'hydrocarbure et plus particulièrement celle de l'éthane et de l'éthylène par oxydation dimérisante du méthane, les travaux pionniers de Keller et Bashin en 1982 [13] et de Hinsien et Baerns en 1983 [14] ont rapidement montré que des oxydes métalliques tels que SnO, PbO et MgO étaient capables d'activer le méthane à des températures de l'ordre de 923 à 1073 K.

A cause du pourcentage élevé de méthane contenu dans le gaz naturel (40 à 95% en volume), la transformation du méthane en hydrocarbures plus lourds (couplage oxydant du méthane: C.O.M.) est devenue un vrai challenge économique et technique. La plupart des recherches en ce domaine vise à obtenir des conversions élevées du méthane et des sélectivités importantes en éthane et en éthylène. Malheureusement, le rendement en C₂ n'a jusqu'aujourd'hui jamais excédé 25 à 30%, limite théorique prédite par Labinger et Ott [15-16], quels que soient le catalyseur et les conditions opératoires. Cette limite de 25% a été confirmée dans les travaux de Mc Carty et Coll. [17], même si Burch et Tsang pensent que la technologie doit permettre de dépasser cette limite fatidique [18]

Le nombre d'articles concernant l'oxydation partielle du méthane et le couplage oxydant du méthane (C.O.M.) n'a cessé d'augmenter depuis 1984 pour atteindre plus de 120 articles en 1991 [19]. Le sujet de cette thèse n'est pas de reprendre la pléthore de publications concernant le C.O.M. et de les illustrer par l'étude de catalyseurs oxydes, plus ou moins performants, dans la réaction du C.O.M. sous oxygène [20]. L'objet de ce travail est de comprendre l'interaction entre les molécules gazeuses d'oxygène et de méthane avec la surface du catalyseur pendant la réaction, mais également d'en déduire un modèle cinétique pour la dimérisation oxydante du méthane.

L'interaction entre les gaz et le catalyseur oxyde se produit au niveau de la surface de ce dernier. Sous oxygène pur mais également sous mélange réactionnel, il apparaît en surface des espèces oxygène chargées : O₂⁻, O⁻ et O²⁻ [21-22]. Ce sont ces espèces qui sont en équilibre avec la phase gaz. Elles réagissent avec les molécules hydrocarbonées et sont responsables de la première étape de la réaction : l'abstraction d'un hydrogène du méthane par la surface [23].

La plupart des revues [10, 19] concernant l'oxydation partielle du méthane aborde le cas de Li/MgO et cite les travaux de Lundsford et Coll. [24]. Ces derniers ont montré que sur Li/MgO c'est l'espèce O⁻ qui est en interaction avec la phase gaz. Cette espèce serait responsable de l'abstraction d'un hydrogène du CH₄ et la libération de CH₃[·] dans

la phase gaz [25]. Il faut cependant noter que les travaux les plus récents [26] ont mis en évidence la formation de phases carbonates dans les catalyseurs qui seraient responsables de la réaction de C.O.M. et rendent les conclusions de Lundsford et coll. sujettes à caution.

Selon les solides et les auteurs les espèces en équilibre avec le mélange réactionnel sont différentes. De plus, les auteurs discutent de l'espèce responsable d'une meilleure sélectivité en C2, là aussi des différences existent.

Une étude effectuée à partir d'un cluster $Mg_{21}(O_{20})^{3+}$ montre que l'abstraction d'un hydrogène du méthane par O^- se fait avec une barrière d'activation nulle, alors que cette barrière est élevée avec O^{2-} [27,28,29]. Toutefois, le fait qu'il a parfois été établi que la phase lente de la réaction du C.O.M. est la rupture de la liaison C-H, est incompatible avec la grande réactivité de l'espèce O^- comparée à l'espèce O^{2-} . Il semble donc que l'espèce O^- ne soit pas l'espèce active dans cette réaction.

Dans le C.O.M., l'espèce O^- est la plus citée : sur Li/MgO [10,19,24] sur des pérovskites [30-31], sur MoO_3/SiO_2 [31], sur SiO_2 [20]. Pour certains auteurs l'espèce O^- est responsable d'une oxydation partielle du méthane [10] tandis que l'espèce O^{2-} serait responsable de l'oxydation totale. Par contre, les travaux du laboratoire ont montré par mesure potentiel de surface que l'espèce O^{2-} était responsable de la réaction de C.O.M. sur Sm_2O_3 [20, 33] et sur ZrO_2-CaO [34]; et que l'espèce O^- était l'intermédiaire de l'oxydation totale du méthane sur Co_3O_4 [21-22] et sur la silice [34].

D'ailleurs plus généralement, au niveau de la catalyse d'oxydation des hydrocarbures, Bielanski et Haber [36] postulent que l'espèce responsable de l'oxydation partielle est en fait O^{2-} , ce qui a été largement vérifié au laboratoire sur différents oxydes : V_2O_5/TiO_2 [36], $Bi_2Mo_3O_{12}$ [38-39], $\alpha-Bi_2O_3$ et MoO_3 [39].

Dans le cas de solides conducteurs ioniques, il existe non seulement des espèces oxygène en surface mais également des espèces oxygène du réseau: O^{2-} . Certains auteurs pensent qu'il existe un lien entre la catalyse d'oxydation du méthane et les propriétés de

conduction du solide utilisé [40-41]. L'objet de notre travail est d'étudier plus spécialement ce problème en utilisant des solides conducteurs ioniques du type zircone et zircone stabilisée à l'oxyde d'yttrium ou à l'oxyde de calcium, bien connus dans la littérature.

Actuellement de nombreuses applications de ces solides conducteurs ioniques apparaissent dans la littérature et les brevets [42]. En particulier, Vayenas, dans le domaine de l'"électrocatalyse", a développé un réacteur nommé: NEMCA (Non-Faradaic Electrochemical Modification of Catalytic Activity) [43-44]. On retrouve également ces solides électrolytes dans d'autres applications concernant la catalyse:

support de catalyseur [45-46]

réacteur à membrane [44 et 47]

catalyse et électrocatalyse [48 à 59]

Nous avons utilisé ces solides dans la réaction de dimérisation oxydante du méthane.

Ces solides sont présentés et caractérisés à l'aide de différentes techniques dans le chapitre I

Dans le chapitre II, nous présentons les performances catalytiques des échantillons dans la réaction de couplage oxydant du méthane (C.O.M.).

Dans le chapitre III, nous avons mené une étude mécanistique grâce à la mesure de potentiel de surface dans le but de déterminer les espèces oxygène intervenant dans la réaction catalytique et dans les réactions de dégradation des produits.

Grâce à l'ensemble des résultats nous avons pu corrélérer les tests catalytiques avec un certains nombres de faits obtenus au niveau des caractérisations (conduction ionique, potentiel de surface...). Ces corrélations sont développées dans le chapitre IV. Au sein de ce chapitre nous proposons également un modèle cinétique qui reprend certains résultats des chapitres II et III. Ce modèle est ensuite confronté aux résultats de la bibliographie.

Bibliographie

- [1] H.Mimoun, *New J. Chem*, **11**, 513, 1987
- [2] W.Häfele et W.Terhost, *Chem. Ind.*, **37**, 12, 1985
- [3] C.A.Jones, J.J.Leonard et J.A.Sofranko, *Energy and fuels*, **1**, 12, 1987
- [4] S.Carnot, *Annual Survey Cedigaz*, Rueil malmaison (France), 1987
- [5] J.St.Just et A.Garat, *l'énergie*, 385, 3
- [6] S.Maïer et F.J.Müller, *Chem. Ing. Tech.*, **58**, 1, 1986
- [7] C.Cameron et H.Mimoun, *Workshop-NATO*, Bonas (France), 1987
- [8] A.K.Bhattacharya, J.A.Breach, S.Chand, D.K.Ghorai, A.Hortridge, J.Keary et K.K.Mallick, *Appl. Catal.*, **80**, L1, 1992
- [9] H.D.Gesser, N.R.Hunter et C.B.Prakash, *Chem. Rev.*, **85**, 235, 1985
- [10] Y.AmemoMiya, V.I.Birss, M.Goledzinowski, J.Galuska et A.R.Sanger, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **32**, N°3, 163-227, 1990
- [11] J.S.J.Hargreaves, G.J.Hutchings et R.W.Joyner, *Nature*, **348**, 428, 1990
- [12] R.Pitchaï et K.Klier, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28**, 13, 1986
- [13] G.E.Keller et M.M.Bashin, *J. Catal.*, **73**, 9, 1982
- [14] W.Hinsen et M.Baerns, *Chem. Zeit.*, **107**, 1983, 223
- [15] J.A.Labinger et K.C.Ott, *J. Phys. Chem*, **91**, 2682, 1987
- [16] J.A.Labinger, *Catal. Lett.*, **1**, 371, 1988
- [17] J.G.McCarty, A.B.McEwen et M.A.Quinlan, *Stud. Surf. Sci. Catal*, **55**, 417, 1990
- [18] R.Burch et S.C.Tsang, *Appl. Catal.*, **65**, 259, 1990
- [19] O.V.Krylov, *Catal. Tod.*, **18**, N°3, 209-302, 1993
- [20] A.Cherrak, *Thèse*, Lille N°1073, 1993
- [21] Y.Barboux, J.P.Bonnelle et J.P.Beaufils, *J. Chem. Res.(S)*, 48-49, 1979
- [22] Y.Barboux, J.P.Bonnelle et J.P.Beaufils, *J. Chem. Res.(M)*, 556-581, 1979
- [23] J.H.Lunsford, W.Martin, et D.J.Driscoll, *Prep. Div. Petrol. Chem. Am. Chem. Soc.*, **29**, 920, 1984
- [24] T.Ito, J.X.Wang, C.H.Lin et J.H.Lundsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5062, 1985
- [25] D.J.Driscoll, M.Wilson, J.X.Wang et J.H.Lundsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 58, 1985
- [26] K.P.Keil, J.G.Goodwin et G.Marcelin, *J.Catal*, **131**, 143s, 1991
- [27] S.P.Mehandru, A.B.Anderson et J.F.Brazdil, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1715, 1988
- [28] S.P.Mehandru, A.B.Anderson et J.F.Brazdil, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **83**, 463,

1987

- [29] V.R.Choudhary, A.M.Rajput, D.B.AKolekar et V.A.Seleznev, *Appl. Catal.*, **62**, 171, 1990
- [30] R.D.Golpaska, D.Karami, R.Ahmadi et E.Bagherzadeh, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **51**, N°2, 393-400, 1993
- [31] Weiping Ding, Yi Chen et Xiancai Fu, *Appl. Catal.*, **104**, 61-75, 1993
- [32] Y.Barboux. A.Elamrani et J.P.Bonnelle *Catal. Tod.*, **1**, 147-156, 1987
- [33] A.Cherrak, R.Hubaut et Y.Barboux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, **88**, N°21, 3241, 1992
- [34] D.Bouqueniaux, L.Jalowieki-Duhamel, et Y.Barboux, *Stud. Surf. Sci. And Catal.*, Elsevier, **82**, 419-426,1994
- [35] A.Cherrak, R.Hubaut, Y.Barboux, J.P.Bonnelle et R Elamrani, *Proceedings du 1^{Er} Colloque Franco-Magrébin de catalyse*, Eds A.Ghorbel et al , Hammamet (Tunisie), **II**, 205-213, 1993
- [36] A.Bielanski et J.Haber, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **32**, N°3, 163, 1979
- [37] B.Grzybowska, Y.Barboux et J.P.Bonnelle, *J. Chem. Res. (M)*, 650, 1981
- [38] J.M.Libre, Y.Barboux, B.Grzybowska et J.P.Bonnelle, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **30**, 249, 1982
- [39] J.M.Libre, Y.Barboux, B.Grzybowska, P.Conflant et J.P.Bonnelle, *Appl. Catal.*, **6**, 315-328, 1983
- [40] A.Cherrak, R.Hubaut, Y.Barboux et G.Mairesse, *Catal. Lett.*, **15**, 377-383, 1992
- [41] D.Wolf, *Catal. Lett.*, **27**, 207-220, 1994
- [42] B.C.H.Steele, *Mat. Sci. Eng.*, **B13**, 79-87, 1992
- [43] C.G.Vayenas et Coll., *Catal Today*, **11**, 1992
- [44] D.Eng et M.Stoukides, *Catal-Review-Science & Eng.*, **33**, 375-412, 1991
- [45] P.D.L.Mercera, *Appl.Catal*, **78**, 79-96, 1991
- [46] Tsutomu Yamagachi, *Catal Today*, **20**, N°2, 199-218, 1994
- [47] E.A.Hazbun, *U.S. Patent.*, n° US 4827071, 1989
- [48] M.Stoukides et C.G.Vayenas, *J. Catal.*, **70**, 137-146, 1981
- [49] J.N.Michaels et C.G.Vayenas, *J. Catal.*, **85**, 477-487, 1985
- [50] B.C.Nguyen, T.A.Lin et D.M.Mason, *J. Electrochem.Soc.*, **133**, 1807-1815, 1986
- [51] C.G.Vayenas, *Solid State Ionics*, **28-30**, 1521-1539, 1988
- [52] S.Sugiyama, K.Shimodan, H.Hayashi, N.Shigemoto, K.Miyaura, K.Saitoh et

J.B.Moffat.,*J.Catal.*,141,279-286,1993

[53] K.Tanabe, T.Yamagachi, *Catal Today*, 20, N°2, 185-198, 1994

[54] A.G.Andersen et coll., *Catal. Lett.*, 27, 221-233, 1994

[55] V.M.Niemi et A.O.I.Krause, *Catal. Lett.*, 28, 397-408, 1994

[56] A.Z.Khan et E.Ruckenstein, *J. Catal.*, 139, 304-321, 1993

[57] P.E.Marti, M.Maciejewski et A.Baiker *J. Catal.*, 139, 494-509,1993

[58] P.Tsiakaras et C.G.Vayenas, *J. Catal.*, 144, 333-347,1993

[59] S.Han, J.Martenak, R.E.Palermo, J.A.Pearson et D.E.Walsh, *J. Catal.*, 148,
134-137,1994

CHAPITRE I

PRESENTATION DES CATALYSEURS

PRESENTATION DES CATALYSEURS

I Présentation

Les différents échantillons étudiés appartiennent à la famille des oxydes de zirconium ZrO_2 . Ces échantillons proviennent de l'entreprise DEGUSSA qui est spécialisée dans la fourniture de matériaux de type céramique.

- La série des ZrO_2HT . Ces échantillons sont issus d'un même type de préparation mais contiennent des concentrations variables en Yttrium. Cette série comprend un solide non dopé nommé: ZrO_2HT , et deux autres composés dopés à l'yttrium nommés: ZrO_2HTY3 et ZrO_2HTY8 .
- Un oxyde de zirconium pyrogéné sans dopant nommé: ZrO_2VP
- Un oxyde de zirconium dopé au calcium nommé: ZrO_2CaO

L'ajout d'oxyde de calcium et d'oxyde d'yttrium dans la zircone (ZrO_2 de type fluorite) permet de stabiliser la structure de celle ci [1 à 4], mais également permet d'induire des vacances anioniques à l'intérieur du réseau [5]. En effet, le degré d'oxydation du calcium et de l'yttrium respectivement Ca^{2+} et Y^{3+} sont plus faibles que celui du zirconium Zr^{4+} . Il apparait donc des vacances d'ions oxygène afin de conserver la neutralité et de stabiliser la structure [6] (Cf Figure I.1 [7]).

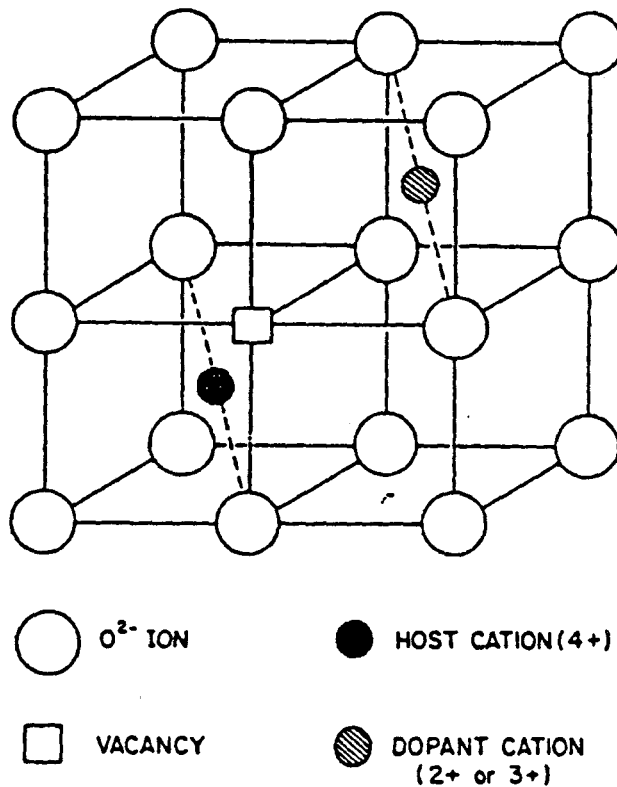


Fig I.1 Oxyde de structure fluorite avec cation dopant et vacance anionique d'oxygène

Les vacances ainsi formées permettent le transport et la mobilité des ions oxygène O^{2-} à l'intérieur du réseau [8-9]. Ces solides sont donc connus dans la littérature comme conducteurs ioniques (ions O^{2-}) et sont utilisés comme électrolyte solide conducteur d'ions oxygène [10-11].

II Caractérisation

II.1 Analyse massique et aire BET

Les échantillons ont été caractérisés par la méthode BET afin de connaître leurs aires spécifiques respectives. Une microanalyse a également été effectuée par le centre d'analyse C.N.R.S. de Vernaison afin d'obtenir leurs compositions en masse.

Les différents résultats obtenus sont résumés dans le tableau ci dessous:

Catalyseurs	% massique d'yttrium	% massique de calcium	Aire BET m ² /g
ZrO ₂ HTY8	11	0	9,9
ZrO ₂ HTY3	4,1	0	18,8
ZrO ₂ HT	0	0	13,4
ZrO ₂ VP	0	0	39,5
ZrO ₂ CaO	0	3,2	< 1

Tableau I.1 Caractéristiques massiques et aire BET des échantillons

La variation des aires spécifiques des différentes familles d'échantillon : ZrO₂HT, ZrO₂CaO, ZrO₂VP, est due à leurs méthodes de préparation respectives.

Les échantillons de préparation HT ont des aires spécifiques du même ordre de grandeur bien que l'échantillon ZrO₂HTY3 ait une aire spécifique plus grande, elles sont toutes inférieures à 20 m².g⁻¹

Seul l'échantillon ZrO₂VP atteint 39,5 m².g⁻¹.

ZrO₂CaO, quant à elle, présente une aire BET inférieure à 1 m².g⁻¹. Cette faible valeur aura des conséquences importantes lorsqu'on discutera les performances catalytiques des différents échantillons.

II.2 Analyse par diffraction de rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X a été réalisée au laboratoire de cristallographie et physico-chimie du solide de Lille URA CNRS N°452 (ENSCL) sur un diffractomètre automatique Siemens D5000 (Cf annexe I)

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau I.2:

échantillons	Phase Cristallographique	Système cristallins	Paramètres de maille
ZrO ₂ HT	ZrO ₂ Baddeleyite	monoclinique P2 ₁ /c	a = 5,3129 Å b = 5,2125 Å c = 5,1471 Å β = 99,2°
ZrO ₂ VP	ZrO ₂ biphasique	Orthorhombique monoclinique (idem ZrO ₂ HT)	a = 5,042 Å b = 5,092 Å c = 5,257 Å a = 5,3129 Å b = 5,2125 Å c = 5,1471 Å β = 99,2°
ZrO ₂ HTY3	Y _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.93}	Cubique Fm3m	a = 5,139 Å
ZrO ₂ HTY8	Y _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.93}	Cubique Fm3m	a = 5,139 Å
ZrO ₂ CaO	Ca _{0.15} Zr _{0.85} O _{1.85}	Cubique Fm3m	a = 5,135 Å

Tableau I.2

L'ajout de dopants tels que l'yttrium ou le calcium, transforme la structure monoclinique ou orthorhombique de départ en une maille cubique faces centrées de type fluorite [4] figure I.2.

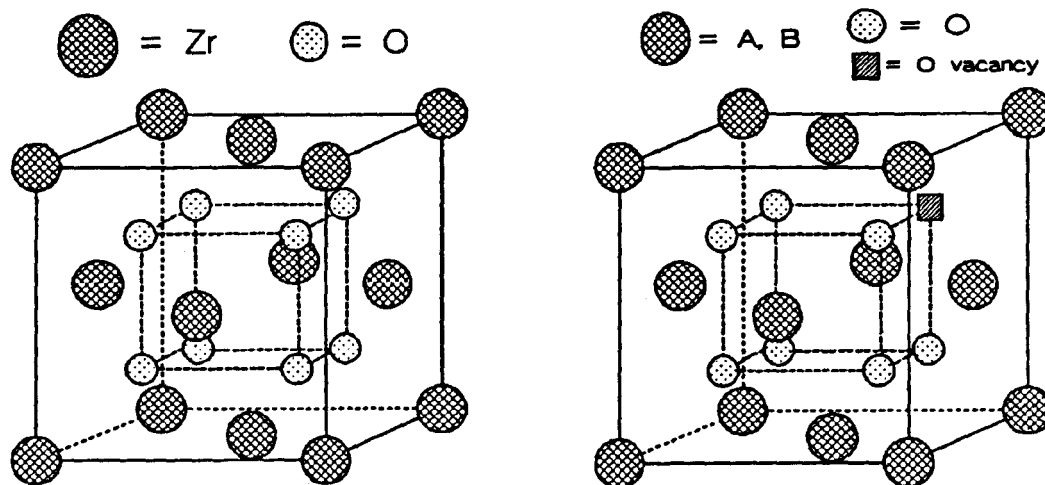


Fig I.2 ZrO₂ de type fluorite (à gauche) et ZrO₂ dopé avec vacance anionique de structure pyrochlore (à droite)

II.3 Analyse SPX

L'étude de la surface de l'échantillon par spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X a été effectuée sur un appareil de type Kratos AEI ES 200B (Cf annexe II)

Le spectre général (balayage de 0 à 1486 eV) a montré l'absence d'impuretés au niveau des pics S.P.X. pour tous les échantillons. Seule une faible quantité de magnésium est détectée sous forme de pic Auger dans l'échantillon ZrO₂CaO

Le tableau I.3 ci-dessous donne les différentes énergies de liaison correspondant aux pics détectés. Les résultats tiennent compte de la fonction de transfert de l'appareil: à cet effet, le pic du carbone C_{1s} a servi de référence.

Energie de liaison	ZrO ₂ HTY8 en eV	ZrO ₂ HTY3 en eV	ZrO ₂ HT en eV	ZrO ₂ VP en eV	ZrO ₂ CaO en eV
C1s	285	285	285	285	285
O1s	529.9	530.1	530.1	530.2	530.0
Zr3d _{3/2}	184.4	184.2	184.3	184.2	184.3
Zr3d _{5/2}	182.2	182	182.1	182	182.1
Y3d	157.4	157.6			
Ca2p					346.3
Mg					315.4 (pic Auger)

Tableau I.3 Energies de liaison des pics détectés en SPX

L'ajout de dopant n'occasionne aucun glissement chimique notable comme le montre la figure I.3 . Les largeurs à mi-hauteur du pic O_{1s} des différents échantillons sont semblables excepté sur l'échantillon ZrO₂CaO où il apparait des composantes du type oxygène hydroxylé et carbonylé (532 eV).

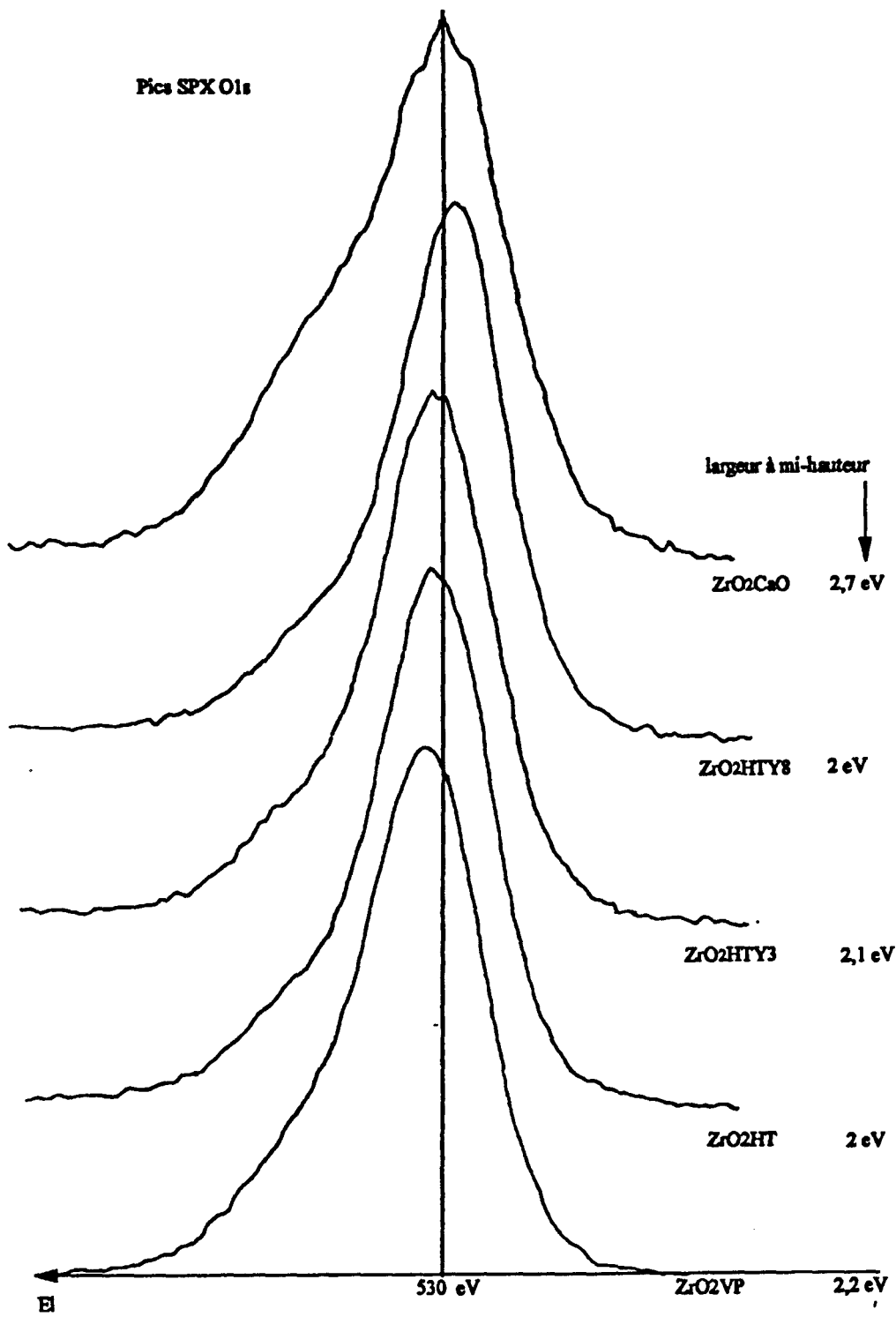


Fig I.3 Pics S.P.X O_{1s} des différents échantillons

La spectroscopie de photoélectrons permet également de déterminer les stoechiométries de surface. En effet, l'intensité des signaux dépend à la fois de la concentration de l'élément considéré et d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux (Cf annexe II).

Dans le cas de nos échantillons, les aires correspondant aux pics de $Zr3d_{3/2,5/2}$, $Y3d_{3/2,5/2}$, $Ca2p_{1/2,3/2}$ sont prises en compte pour les calculs des rapports atomiques des éléments dopant sur le zirconium

Les résultats obtenus sont illustrés par le tableau I.4 (le symbole D signifie Dopant)

Catalyseur	Cs	Cm	Cs/Cm
ZrO ₂ HTY8	ZrO _{2,16} Y _{0,3}	ZrY _{0,2}	1.5
ZrO ₂ HTY3	ZrO _{2,05} Y _{0,14}	ZrY _{0,06}	2.3
ZrO ₂ HT	ZrO _{1,92}		
ZrO ₂ VP	ZrO _{2,02}		
ZrO ₂ CaO	ZrO _{2,53} Ca _{0,14}	ZrCa _{0,11}	1.2

Tableau I.4 Stoechiométrie superficielle et massique des échantillons

Cs et Cm étant respectivement les stoechiométries déterminées par le spectre SPX et par l'analyse élémentaire.

Nous avons reporté dans la dernière colonne le rapport des concentrations des dopants respectivement en surface et dans la masse

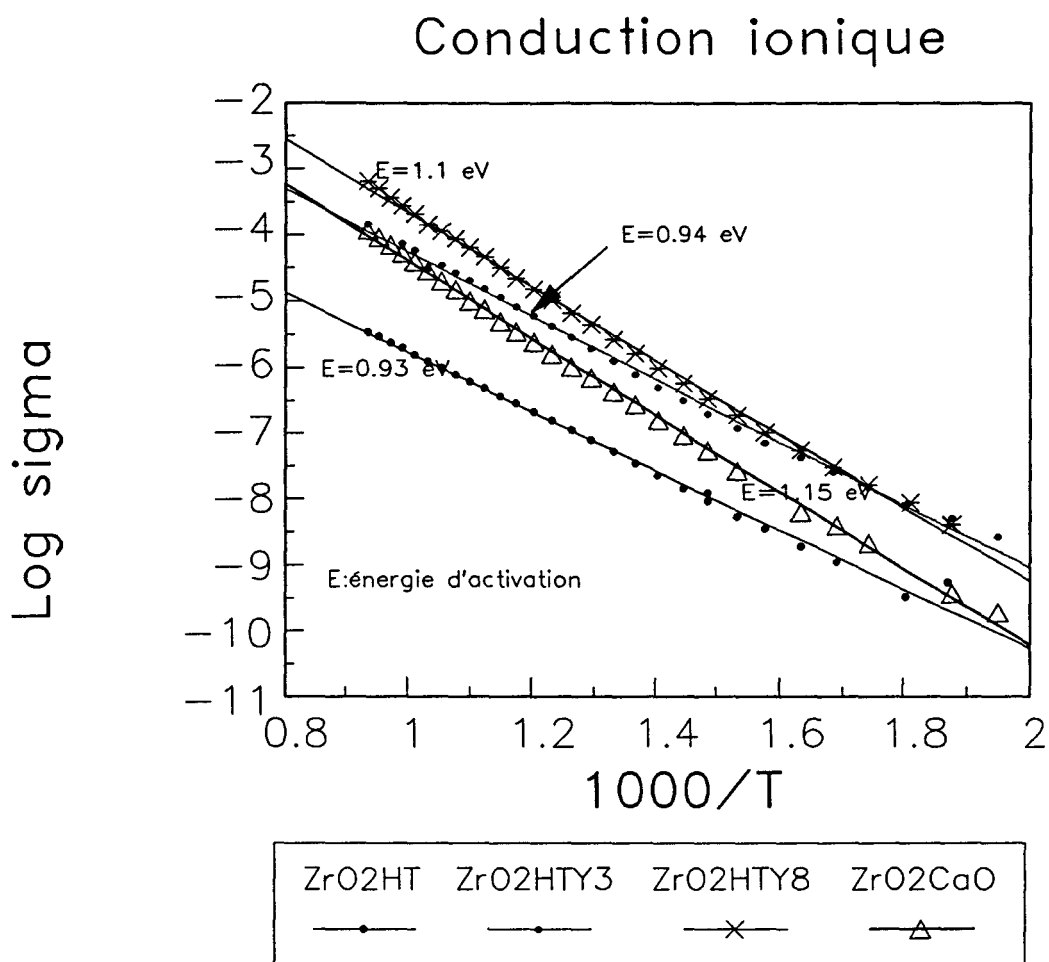
Sur les zircons dopés à l'yttrium, on observe un enrichissement en surface en dopant. Ce phénomène est plus important quand la teneur en yttrium de l'échantillon est plus faible (S/M=2,3 pour ZrO₂HTY3 et S/M=1,5 pour ZrO₂HTY8).

La zircone dopée au calcium: ZrO_2CaO présente des rapports atomiques Ca sur Zr massiques et superficiels du même ordre de grandeur ($Cs/Cm = 1,2$) et voisins de 0.13. Ces valeurs sont proches de la phase cristallographique découverte pour cet échantillon: $Ca_{0.15}Zr_{0.85}O_{1.85}$.

En ce qui concerne l'échantillon ZrO_2HTY8 , on retrouve au niveau massique (analyse élémentaire) un rapport Y (dopant) sur Zr équivalent à celui de sa phase cristallographique.

II.4 Conductivité ionique

Les échantillons de zircone employés sont connus comme conducteurs ioniques d'ions oxygène [9-10]. Nous avons donc réalisé la mesure de la conductivité ionique, sur les différents échantillons, au laboratoire de cristallographie et physico-chimie du solide. Ces mesures se font dans une cellule développée au sein de ce laboratoire (Cf. annexe III). La figure I.4 donne les résultats obtenus sur les échantillons de la série ZrO_2HT .



FigI.4 Conductivité ionique des échantillons ZrO₂HT en fonction de 1/T

Le tableau I.5 reprend les valeurs des énergies d'activation obtenues d'après les mesures de conductivité ionique (Cf Figure I.4)

échantillon	ZrO ₂ HT	ZrO ₂ HTY 3	ZrO ₂ HTY 8	ZrO ₂ CaO
Ea en eV	0.93	0.94	1.10	1.15

Tableau I.5 Energie d'activation en conductivité ionique

Les valeurs des énergies activation sont conformes à celles de la littérature pour des échantillons de la famille des zircons (souvent voisines de 1eV) [12,13].

On vérifie que les valeurs de conductivité ionique relevées après 500°C sont élevées et que les échantillons de zircons employés sont de bons conducteurs ioniques.

On note aussi une augmentation de la conductivité ionique des échantillons en fonction de l'ajout de dopant CaO ou Y₂O₃. En effet, on observe la conduction ionique la plus faible pour l'échantillon ZrO₂HT.

Aux températures de tests catalytiques (500°C-800°C), ZrO₂HTY8 possède une conduction ionique plus élevée que ZrO₂HTY3, donc la concentration en dopant à une influence sur la conductivité ionique.

ZrO₂VP étant de structure biphasique, on ne peut exploiter de façon correcte les courbes de spectroscopie d'impédance qui nous donnent la conductivité ionique des échantillons.

- [1]: T.H.Estell et S.N.Flengas, *Chem. Rev.*, **70**, 339,1970
- [2]: V.S.Stubican et coll.,*Science and technology of zirconia III, Adv. Ceram*, **24**, 71, 1988
- [3]: B.Bastide, P.Odier et J.P.Coutures,*J.Am.Ceram.Soc.*, **71**, 449, 1988
- [4]: P.J.Gelling et H.J.M.Bouwmeester, *Catal. Today*, **12**, 1992
- [5]: A.S.Nowick, *MRS Bulletin*, **16**, 38-41, 1991
- [6]: C.B.Azzoni et A.Paleari, *Solid State Ionics*, **44**, 267-273, 1991
- [7]: R.Orlando, C.Pisani et C.Roetti, *Physical Review*, **45**, 592, 1992
- [8]: W.D.Kingery et coll., *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, 483-488, 1992
- [9]: A.Dwivedi et A.N.Cormack, *Philosophical Magazine A*, **61**, 1-22, 1990
- [10]: A.J.Burggraf et coll., *Adv. Solid State. Chem.*, **1**, 259-293, 1989
- [11]: A.S.Nowick, *Diffusion in crystalline solids*, Ed. G.E.Murch A.S.Nowick, p143, 1984
Academic Press.
- [12] K.Yamana, S.Nakamura, T.Yoshimura, K.Ina et W.Weppner, *Solid State Ionics*, **53-56**,
763-768, 1992
- [13] R.M.Dell et A.Hooper, *Materials Science Series SOLID ELECTROLYTES*, Ed.
P.Hagenmuler et W.Van Gool, p297, 1978 Academic press.

CHAPITRE II

RESULTATS CATALYTIQUES

RESULTATS CATALYTIQUES

I - Le test catalytique

I-1 Description

Le test catalytique est décrit dans l'annexe IV. La réaction d'oxydation du méthane est étudiée entre 773°K et 1023°K, sous une pression atmosphérique, sur les différents échantillons de zircone en notre possession.

La poudre est déposée entre deux couches de laine de silice à l'intérieur d'un réacteur cylindrique en alumine (AL23 Degussa). Le mélange gazeux contient du méthane, de l'oxygène et de l'azote. Le flux gazeux total est de 25 [n]ml/min. (Cf annexe IV)

Les produits de la réactions, c'est à dire l'éthane, l'éthylène, l'oxyde de carbone et le dioxyde de carbone, sont analysés par chromatographie (Varian) (Cf annexe IV)

I-2 Le test à blanc

Afin de déterminer si le réacteur en alumine est inerte vis à vis de l'oxydation du méthane, un test en absence totale de catalyseur (test à blanc) a été effectué dans les mêmes conditions que les tests catalytiques ($P_{CH_4}/P_{O_2}=2$, $CH_4/O_2/N_2=0,24/0,12/0,64$). Les résultats obtenus après traitement des données chromatographiques sont donnés dans le tableau II.1.

Température	773	823	873	933	973
conversion CH ₄	0,12	1	2,95	5,02	7
conversion O ₂	2,05	5,1	9,58	13,33	16,1
Sélectivité C ₂	47,7	48,5	25,6	13,1	13,15
Sélectivité CO _x	17	52,8	87,2	88,7	86,3
Bilan carbone	64	101,3	112,8	101,8	97,45

Tableau II.1 : Résultats de couplage oxydant obtenu en absence de catalyseur dans le réacteur.

On constate que pour les températures réactionnelles utilisées la conversion du méthane augmente avec la température ,mais reste néanmoins faible <7% . Le réacteur en alumine convient pour l'étude de la dimérisation oxydante du méthane à condition que les catalyseurs étudiés soient plus actifs, ce qui est le cas pour les zircones.

II Les performances catalytiques

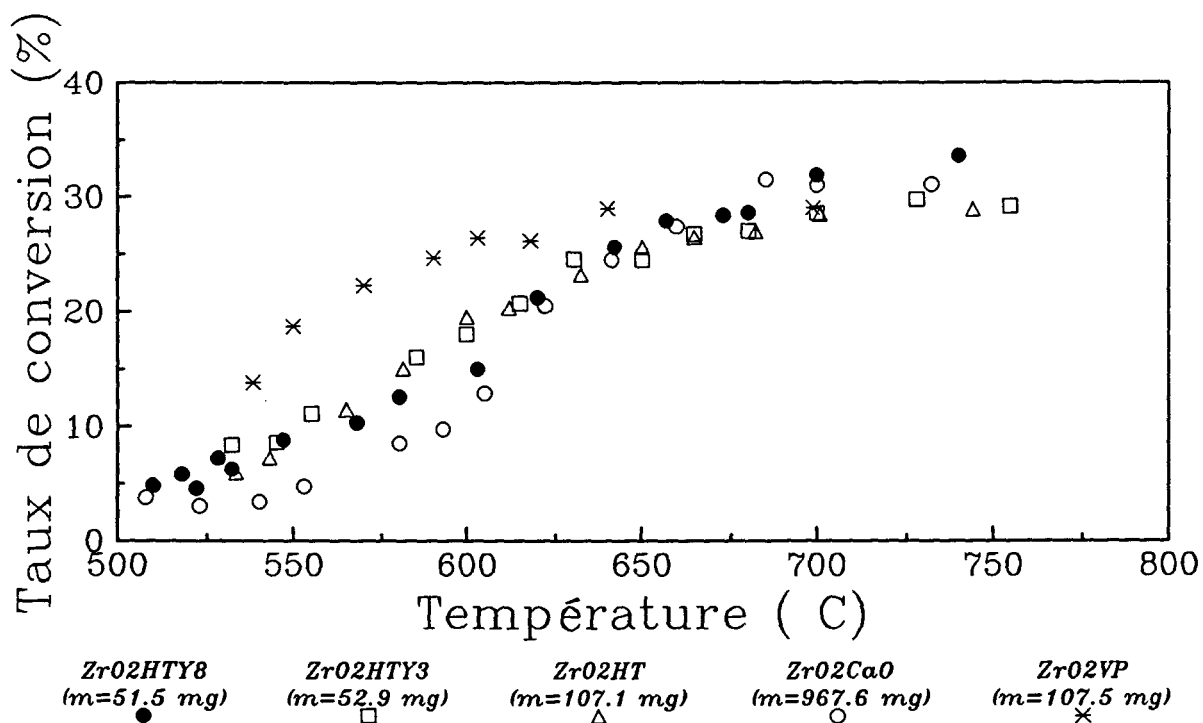
Les performances catalytiques des catalyseurs pour la réaction de dimérisation oxydante du méthane sont généralement comparées à des températures assez élevées de l'ordre de 973°K-1023°K. Ces conditions opératoires correspondent à une conversion du méthane optimale quand l'étude est effectuée en fonction de la température. Une limite du rendement en C₂, c'est à dire de la conversion multipliée par la sélectivité en C₂, est généralement observée. En effet, 25% de rendement semble être la valeur maximale vers laquelle tendent les meilleurs catalyseurs de dimérisation oxydante du méthane [1]. Il faut rappeler que Labinger et Ott ont prédit une limite théorique de 30% de rendement [2-3] et que Burch et Tsang pensent que la technologie doit permettre de dépasser cette limite fatidique [4]. Il sera par conséquent intéressant de pouvoir situer la gamme de rendement dans laquelle se trouvent les catalyseurs étudiés.

II - 1 Choix des conditions de test.

Dans la littérature les meilleures sélectivités en C_2 sont obtenues pour des rapports P_{CH_4}/P_{O_2} élevés (≥ 4) [5], la consommation d'oxygène est alors voisine de 100%, ce qui stoppe la réaction de dégradation des C_2 . Il n'est pas possible dans ces conditions de comparer valablement les catalyseurs, c'est pourquoi nous avons choisi un rapport $P_{CH_4}/P_{O_2} = 2$

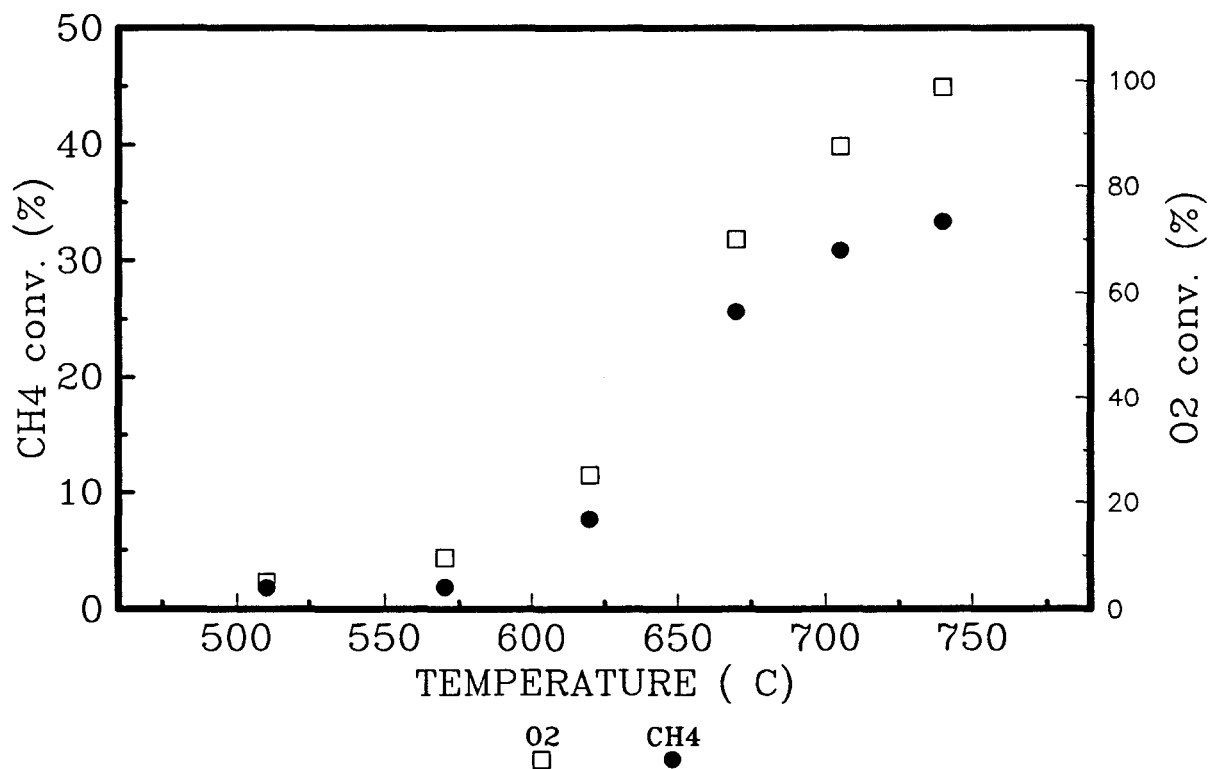
II - 2 Evolution de la conversion en fonction de la température

Les masses de catalyseurs sont choisies de manière à obtenir des conversions en CH_4 similaires (Cf FigII.4). En effet, la comparaison des performances catalytiques n'a de sens que si la conversion est la même. Les échantillons n'ayant pas la même aire spécifique, les masses sont donc différentes pour chaque échantillon.



FigII.4 Conversion du méthane en fonction de la température

La conversion du méthane augmente avec la température quelque soit le catalyseur étudié, pour se stabiliser ensuite à des températures qui varient en fonction des solides. Cependant les pentes des courbes obtenues sont différentes selon les catalyseurs. Ainsi le taux de conversion du méthane de ZrO_2VP augmente très rapidement dès $525^\circ C$, mais la conversion du méthane est très vite limitée par la consommation totale de l'oxygène ($600^\circ C$). ZrO_2VP est surtout un catalyseur d'oxydation totale. ZrO_2CaO présente la pente la plus faible jusqu'à $600^\circ C$, mais l'oxygène n'est totalement consommé que vers $700^\circ C$ Cf FigII.5.



FigII.5 conversions en fonction de la température sur ZrO_2CaO

ZrO_2HTY8 , ZrO_2HTY3 et ZrO_2HT ont des comportements intermédiaires entre ZrO_2VP et ZrO_2CaO . Le taux de conversion en méthane qu'ils génèrent croît régulièrement jusqu'à $700^\circ C$, température à partir de laquelle le manque d'oxygène stoppe la progression de la réaction (Cf Fig II.6: exemple de ZrO_2HTY3).

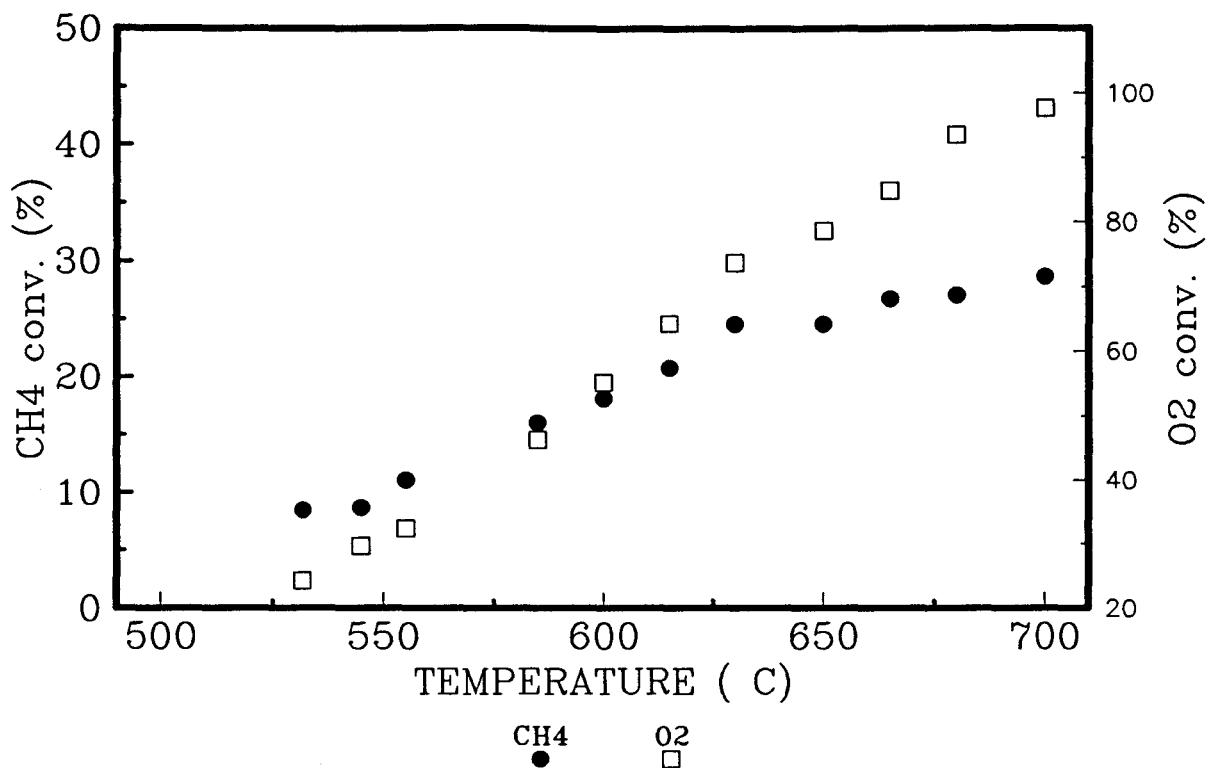


Fig II.6 conversions en fonction de la température sur ZrO_2HTY3

Dans le domaine de température compris entre $680^{\circ}C$ et $750^{\circ}C$, les valeurs de la conversion en méthane pour tous les catalyseurs étudiés se situent entre 27% et 32% (isoconversion), ce qui permettra de comparer les sélectivités des différents catalyseurs.

Lorsque l'on compare la conversion obtenue (exemple conversion d' O_2) ramenée à la masse de catalyseur employée en fonction de la température (Cf Fig II.7), on s'aperçoit que dans la série étudiée, les catalyseurs les plus performants sont ZrO_2HTY8 ET ZrO_2HTY3 .

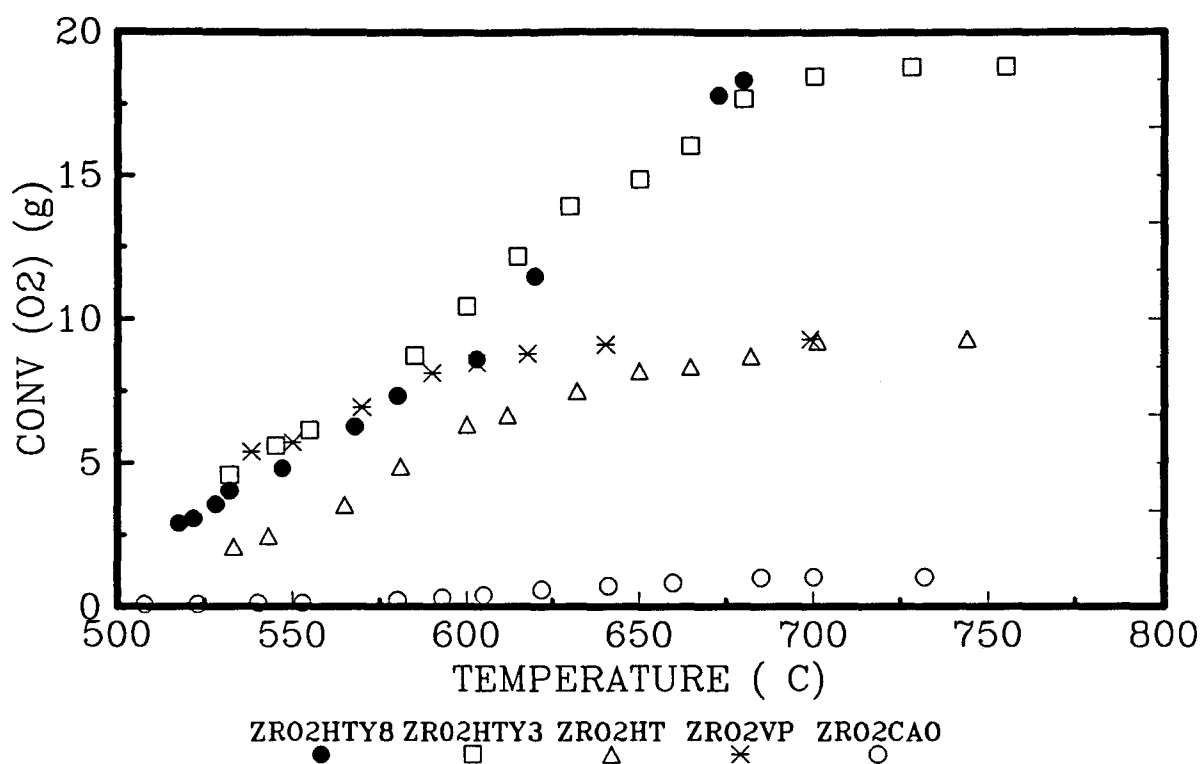


Fig II.7 Evolution de la conversion d'oxygène ramené à la masse de catalyseur en fonction de la température

Pour une même température, ZrO_2HT et ZrO_2VP convertissent deux fois moins de réactifs que les zircons dopés à l'yttrium. Le taux de conversion engendré par ZrO_2CaO reste très faible quelque soit la température. Les masses utilisées pour les quatre autres échantillons sont comprises entre 50 et 100 mg. Dans le cas particulier de ZrO_2CaO , la masse de poudre requise pour atteindre l'isoconversion est multipliée par un facteur 20 par rapport aux autres zircons dopés (ZrO_2HTY8 , ZrO_2HTY3)

II - 3 Comparaison des sélectivités à isoconversion

A 680°C, le taux de conversion du méthane pour les différents solides testés est compris entre 27% et 30% et peut être considéré comme constant. Les sélectivités en C_2 formés sur les différents échantillons peuvent donc être comparées Cf tableau II.2

Sélectivité	C ₂ H ₄ %	C ₂ H ₆ %	Total C ₂
ZrO ₂ HTY8	11	2,6	13,6
ZrO ₂ HTY3	6,3	2,8	9,1
ZrO ₂ HT	5,6	2,5	8,1
ZrO ₂ VP	3,3	3,5	6,8
ZrO ₂ CaO	9,9	2,2	12,1

Tableau II.2

Parmi les catalyseurs testés, ZrO₂HTY8 donne la meilleure sélectivité dans la formation de C₂ (13,6%). Le fait de diminuer la quantité d'yttrium de 11% en masse (Cf chap. I) à 4% puis à 0% en masse, fait chuter la sélectivité en C₂ de 13,6 à respectivement 9,1% puis 8,1%. Ainsi, la présence d'yttrium dans la zircone favorise très nettement la formation d'éthane et d'éthylène au cours de l'oxydation dimérisante du méthane.

La sélectivité en C₂ obtenue sur ZrO₂CaO est relativement élevée : 12,1%. ZrO₂VP donne de légèrement moins bons résultats que ZrO₂HT: 6,8 contre 8,1 de sélectivité en C₂ obtenue sur ZrO₂HT. Ces deux zircons étant issues de préparations différentes, le rôle du mode de préparation des solides est important [6], mais nettement moins que celui de l'ajout de dopant. C'est peu être la différence d'aire spécifique qui pourrait expliquer les variations entre ZrO₂VP et ZrO₂HT.

L'influence de l'aire spécifique sur la sélectivité du C.O.M. est assez controversée. Certains auteurs trouvent un rendement en C₂ inversement proportionnel à l'aire spécifique [7 à 11]. Cette perte de rendement serait due à la perte préférentielle de sites de coins non sélectifs.

Par exemple, Parida et Rao trouvent une diminution de l'aire spécifique lors de l'addition d'alcalin à MgO et, parallèlement, une augmentation de la quantité des C₂. Ce résultat est expliqué par le fait que la formation et la collision des radicaux (CH₃·) avec les espèces oxygène augmentent avec l'aire spécifique ce qui entraîne une plus grande

quantité de CO₂ [12].

Le frittage est aussi un aspect important puisqu'il tend à diminuer l'aire spécifique et donc à augmenter la sélectivité en C₂ [7]. Ce frittage peut éventuellement fournir une aire spécifique optimale et non minimale.

II - 4 Variation des sélectivités des produits de la réaction en fonction de la température

II-4-a Evolution des sélectivités des différents échantillons

Les figures II.8 à II.11 nous donnent l'évolution des sélectivités des produits en fonction de la température pour chaque échantillon.

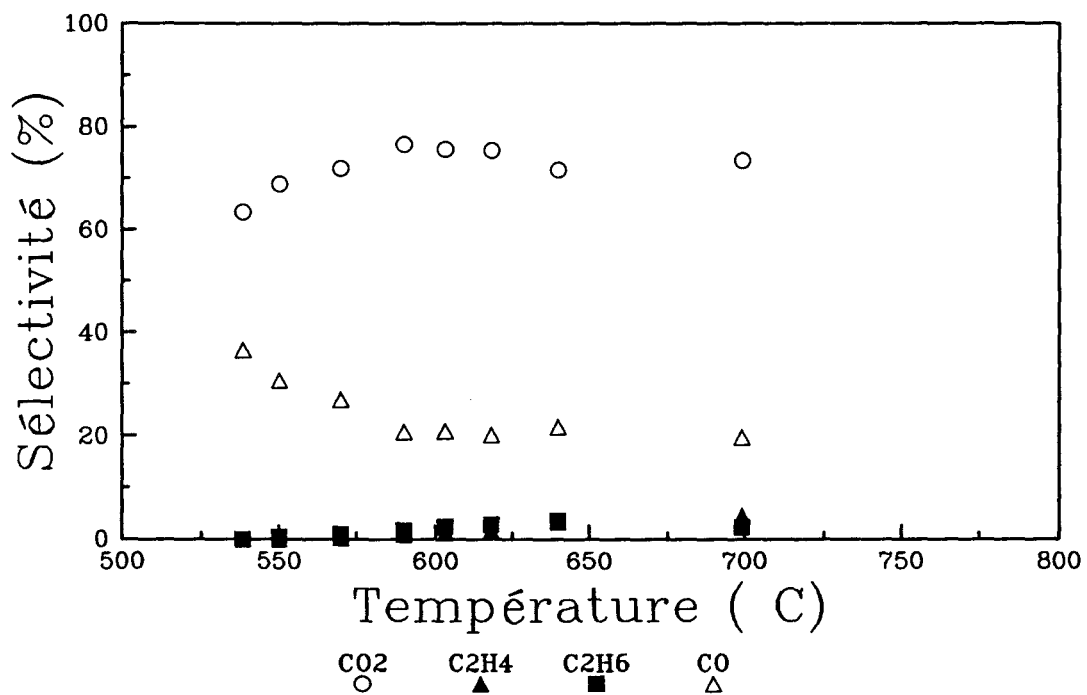


Fig II.8 Evolution des sélectivités des produits de la réaction en fonction de la température sur ZrO₂VP

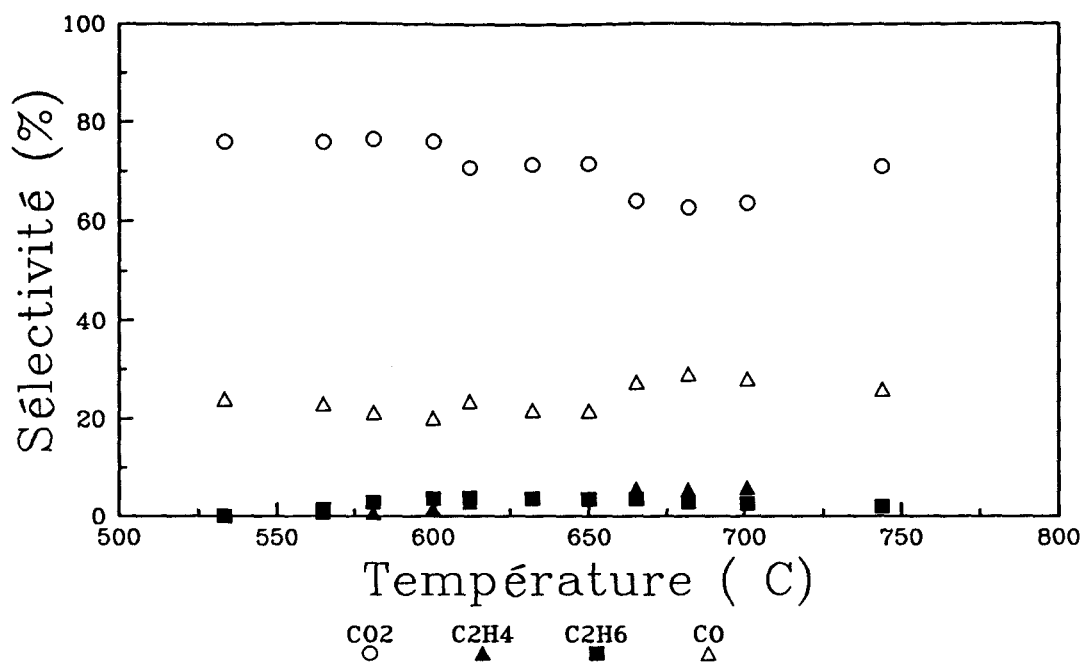


Fig II.9 Evolution des sélectivités des produits de la réaction en fonction de la température sur ZrO₂HT

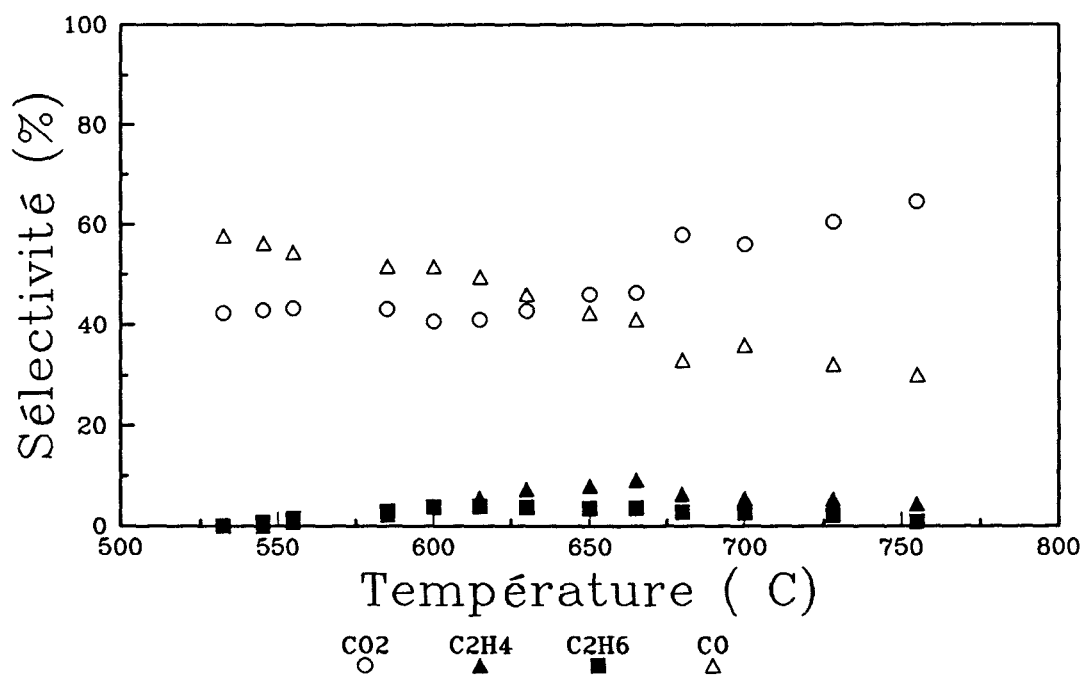


Fig II.10 Evolution des sélectivités des produits de la réaction en fonction de la température sur ZrO₂HTY3

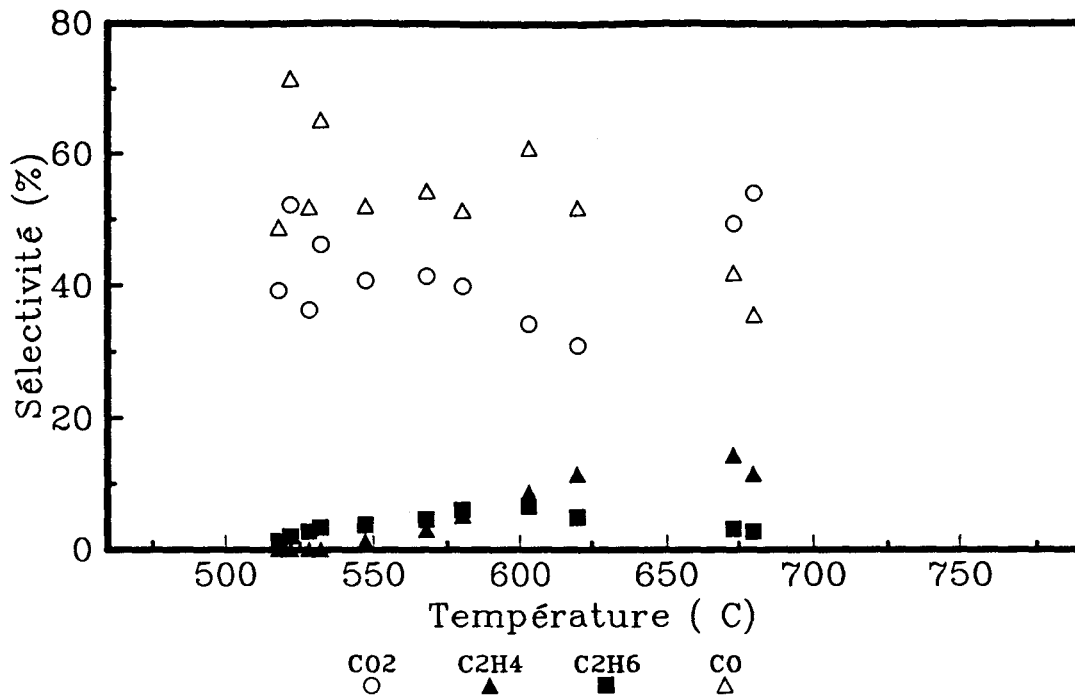


Fig II.11 Evolution des sélectivités des produits de la réaction en fonction de la température sur ZrO₂HTY8

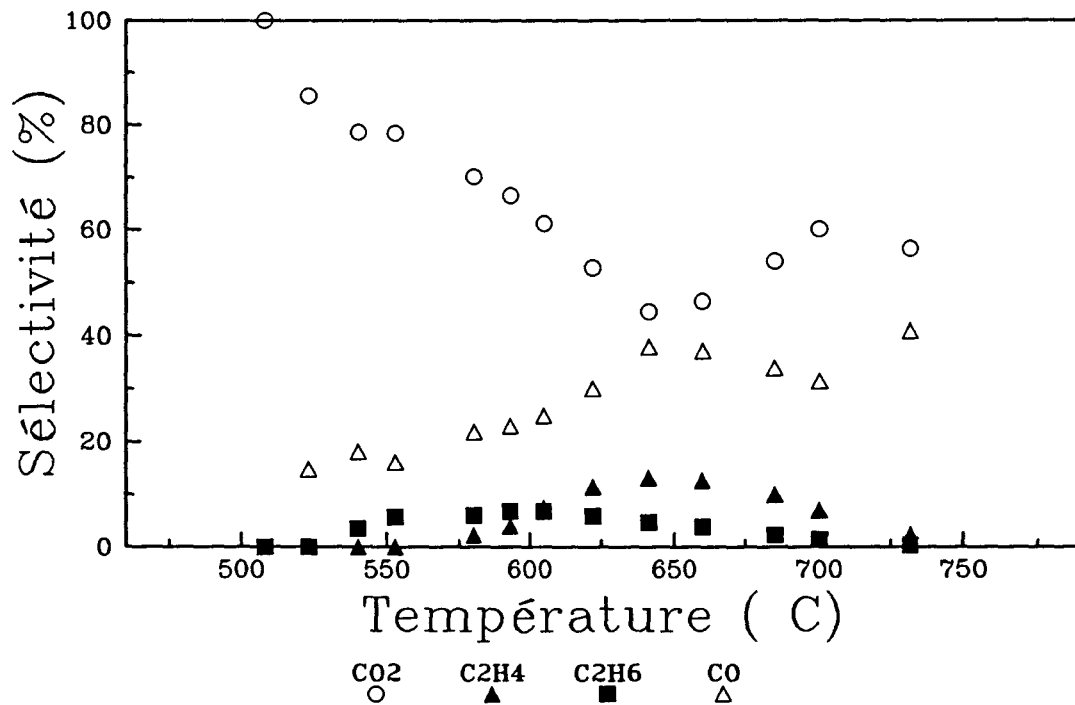


Fig II.12 Evolution des sélectivités des produits de la réaction
en fonction de la température sur ZrO_2CaO

II-4-b Sélectivités maximales des produits de la réaction

Le tableau II.3 nous donne les sélectivités maximales obtenues

	ZrO_2HTY8	ZrO_2HTY3	ZrO_2HT	ZrO_2VP	ZrO_2CaO
Température °C	657	665	665	640	641
Sélectivités C_2H_4 %	14,9	9,1	5,7	3,3	13
Sélectivités C_2H_6 %	3,7	3,55	2,8	3,5	4,7
sélectivités C_2 %	18,6	12,65	8,5	6,8	17,7
Température °C	510	540	533	538	523
Sélectivité CO_2 %	25	42,3	76	63,4	85,4
Sélectivité CO %	75	57,7	24	36,6	14,6
Total CO_x	100	100	100	100	100

Tableau II.3

Au voisinage de 520°C, quelque soit le catalyseur, seuls les produits d'oxydation totale sont obtenus: CO et CO_2 .

L'examen des résultats obtenus sur ZrO_2HTY8 , ZrO_2HTY3 , ZrO_2HT montre que la sélectivité en CO est d'autant plus élevée que la quantité d'yttrium dans l'échantillon est importante. Seul le composé ZrO_2CaO favorise la formation de CO_2 à 523°C.

Quelque soit l'échantillon testé, les meilleures sélectivité en C_2 sont obtenues dans une gamme de température comprise entre 640°C et 665°C. Le catalyseur ZrO_2HTY8 avec 18,6% de sélectivité en C_2 à 657°C est le plus sélectif, devant ZrO_2CaO dont la sélectivité en C_2 est très voisine: 17,7% à 641°C. De plus, dans le domaine de température compris entre 641°C et 657°C, les taux de conversion de ZrO_2HTY8 et ZrO_2CaO sont semblables.

La sélectivité en C_2 , quant à elle, dépend de la présence de dopant et de sa concentration. Une teneur optimale en dopant permet d'obtenir une sélectivité optimale en C_2 . Ainsi, une concentration en calcium de 3,2% en masse ou une teneur en yttrium de 11% en masse permet les même performance catalytique. On peut néanmoins souligner que ces performances catalytiques sont obtenues avec une concentration en calcium plus faible que celle de l'yttrium. Ce résultat est cependant à prendre avec précaution compte tenu de l'aire spécifique nettement différente des deux échantillons

II - 5 Inversions des sélectivités

Dans le cas particulier de l'échantillon ZrO_2HTY8 , mais ce phénomène est observable sur tout les échantillons testés, on retrouve une inversion de sélectivité entre C_2H_6 et C_2H_4

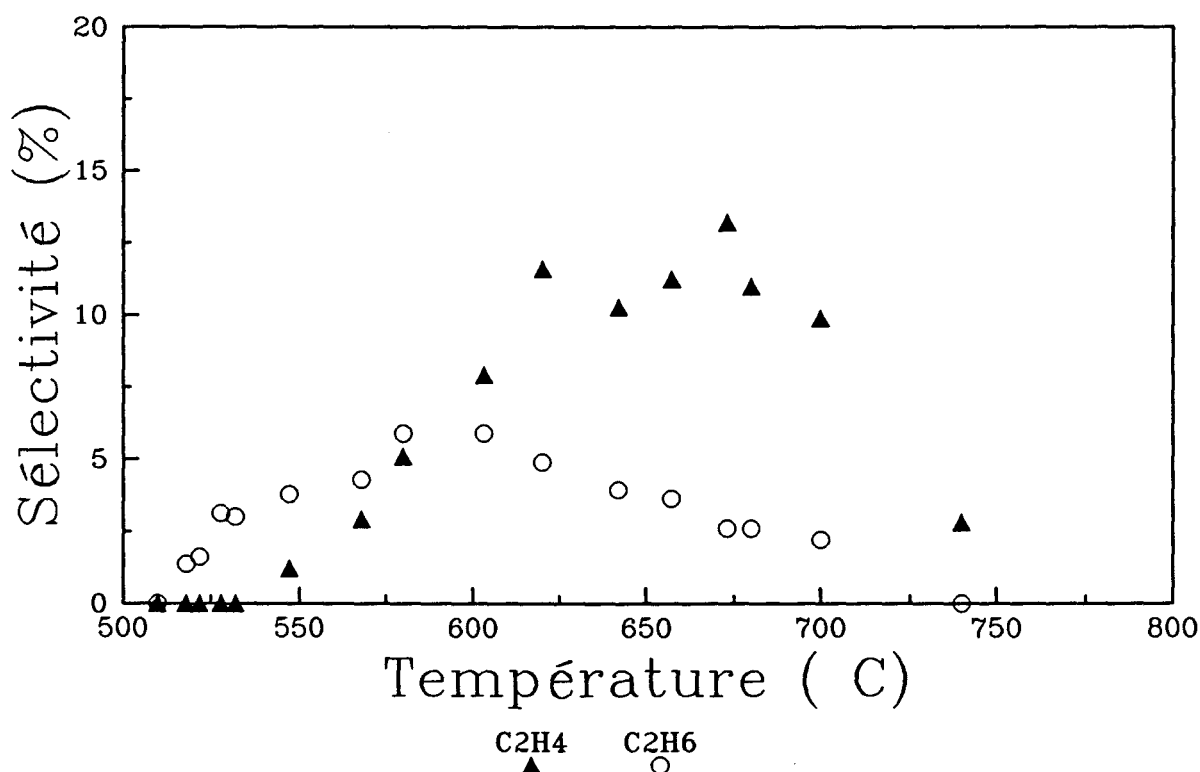


Fig II.13 Variation des sélectivités de l'éthane et de l'éthylène en fonction de la température sur ZrO_2HTY8

Si on se reporte à la figure II.13, lorsque le rapport des pressions d'éthane sur éthylène est inférieur à 1, l'éthane est préférentiellement formé (jusque 560°C environ). Quand il devient supérieur à 1, la vitesse de disparition de l'éthane devient plus grande que la vitesse

de disparition de l'éthylène. Par conséquent, à ce stade de la réaction, l'éthylène est préférentiellement formé. Cette inversion des cinétiques de formation de l'éthane et de l'éthylène apparaît à des températures spécifiques à chaque catalyseur. Les figures II.8 à II.12 donnent l'évolution des sélectivités en C_2H_4 , C_2H_6 , CO et CO_2 pour les échantillons testés en fonction de la température. Les températures des points d'inversion C_2H_4 - C_2H_6 relevées sur ces courbes sont les suivantes:

échantillons	ZrO ₂ HTY8	ZrO ₂ HTY3	ZrO ₂ HT	ZrO ₂ VP	ZrO ₂ CaO
T _{inversion} °C	590	600	630	640	605

Tableau II.5

La présence d'yttrium a pour effet de diminuer la température du point d'inversion de 30° à 40°C selon sa teneur. Notons également que la température du point d'inversion de la zircone stabilisée au calcium est proche de celle de ZrO₂HTY3.

L'inversion des sélectivités en CO et CO_2 n'apparaît que pour les zircons stabilisés à l'yttrium et à des températures plus élevées que les températures d'inversion C_2H_4 - C_2H_6 . Cette inversion est probablement liée à une consommation d'oxygène plus ou moins élevée. Il n'existe apparemment pas de lien entre les températures d'inversion C_2H_4 - C_2H_6 et CO- CO_2 .

II - 6 Variation de la conversion en fonction des pressions partielles des réactifs.

Les ordre cinétique par rapport aux deux réactifs, le méthane et l'oxygène, ont été mesurés à 500°C pour un catalyseur test: ZrO₂HTY8

II-6-a Variation de la conversion en fonction de la pression partielle de l'oxygène

Afin de connaître l'ordre par rapport à l'oxygène dans l'oxydation dimérisante du méthane, une étude a été réalisée à 500°C en maintenant P_{CH_4} constant et égale à 24%, et en faisant varier P_{O_2} . L'évolution de la conversion du méthane en fonction de P_{O_2} (Fig II.1) nous permet de déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'oxygène.

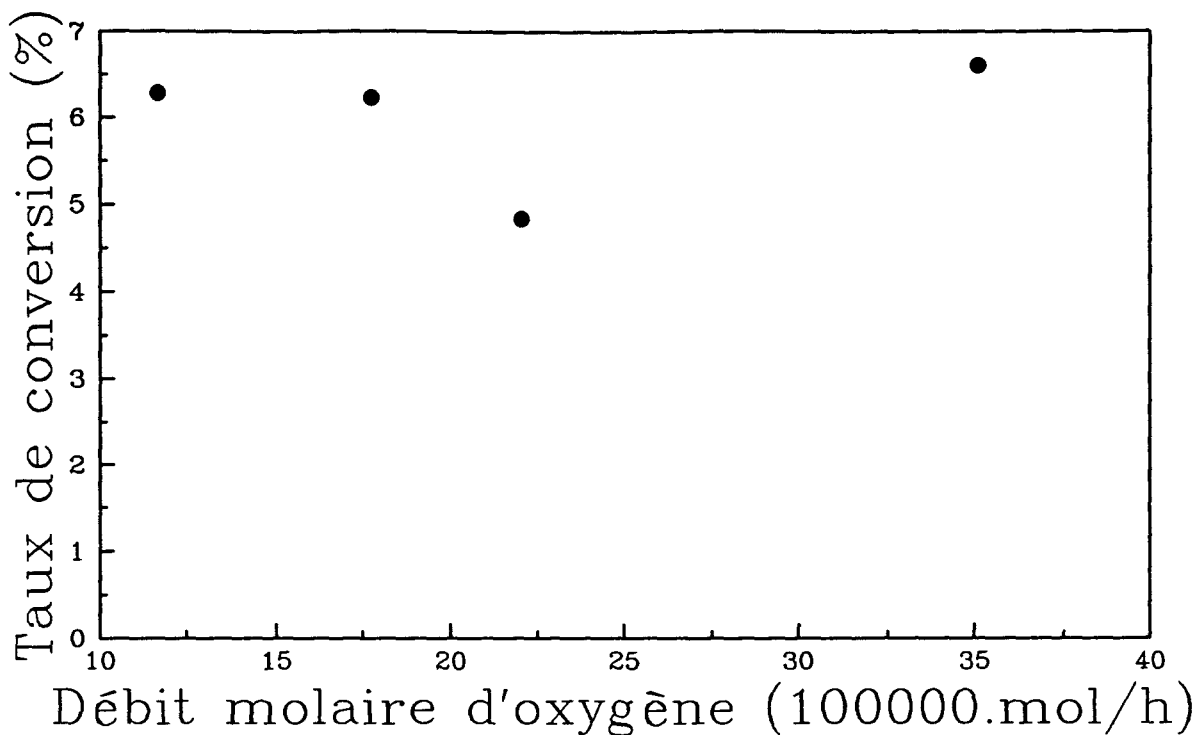


Fig II.1 Taux de conversion de méthane en fonction du débit d'oxygène initial sur ZrO_2HTY_8 à 773°K

Comme le montre la Figure II.1, le taux de conversion reste pratiquement constant quelque soit la valeur de P_{O_2} . L'ordre par rapport à l'oxygène est nul.

II-6-b Variation de la conversion en fonction du méthane

Si la pression d'oxygène est maintenue constante, l'étude en fonction de la pression du méthane peut, à son tour, être réalisée. Si cet ordre est égal à 1, la courbe représentant la conversion de CH_4 , lorsque celle-ci est faible, en fonction du débit molaire de méthane en entrée de réacteur doit être une droite passant par l'origine (Cf Fig II.2)

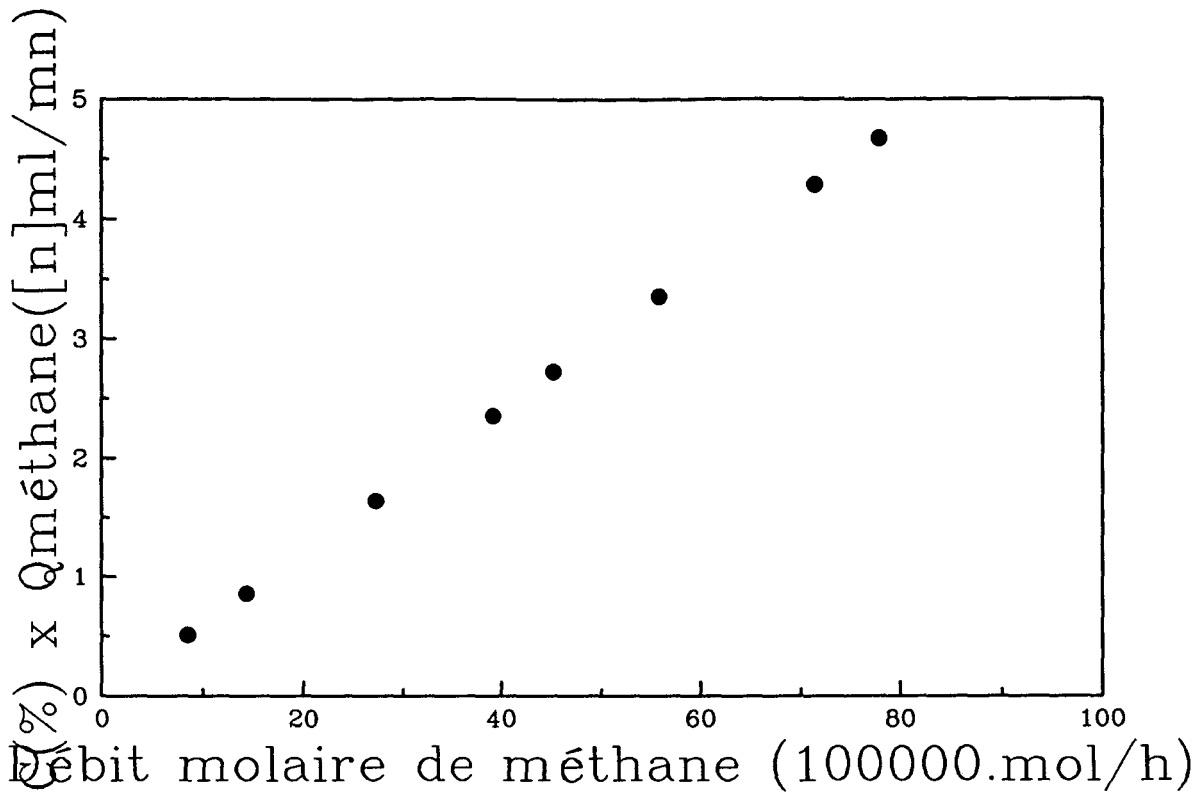


Fig II.2 Taux de conversion de méthane multiplié par le débit de méthane en fonction du débit de méthane initial sur ZrO_2HTY8 à $773^{\circ}K$

C'est ce que l'on trouve expérimentalement, la réaction d'oxydation dimérisante du méthane est bien d'ordre 1 par rapport au méthane.

II-7 Energies d'activation

La conversion du méthane obtenue est caractéristique de la vitesse de réaction du réactif. Cette dernière obéit à la loi d'Arrhénius, où la constante de vitesse de la phase lente varie en fonction de la température de la manière suivante:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{RT}\right)$$

Soit en prenant le logarithme:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{\Delta E}{RT}$$

De ce fait en traçant $\ln(\text{conversion CH}_4) = f(1/T)$ (température en degrés kelvin) et en relevant la pente de la droite, on a accès à l'énergie d'activation de la réaction comme le montre la figure II.14

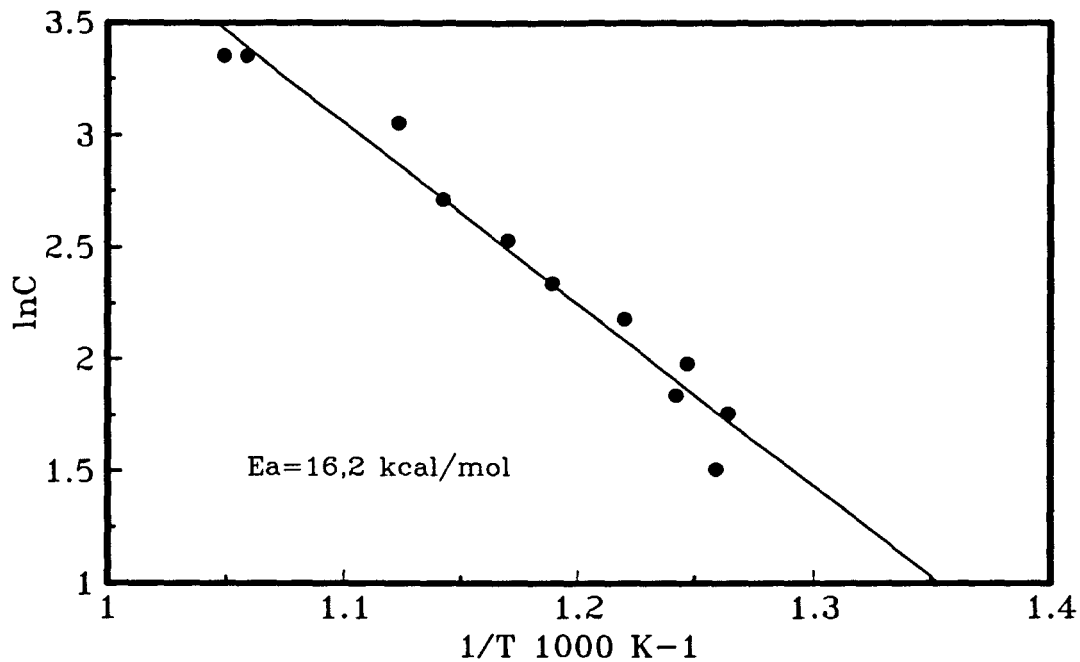


Fig II.14 Logarithme de la conversion en CH_4 en fonction de l'inverse de la température sur $\text{ZrO}_2\text{HTY8}$

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant:

	$\text{ZrO}_2\text{HTY8}$	$\text{ZrO}_2\text{HTY3}$	ZrO_2HT	ZrO_2VP	ZrO_2CaO
Energie d'activation en kcal/mol	16,2	16,8	22,4	7,3	24,2

Tableau II.6 Energie d'activation de la réaction pour les différents échantillons

Le mode de préparation des solides influence l'énergie d'activation. En effet, l'énergie d'activation obtenue sur ZrO_2HT est égale à 22,4 kcal/mol tandis que n'est que de 7,3 kcal/mol sur ZrO_2VP .

Le rôle de la teneur en dopant est également mis en évidence: Le fait de diminuer la concentration en yttrium de 11%, à 4% puis 0%, fait augmenter l'énergie d'activation respectivement 16,2 , à 16,8 puis à 22,4 kcal/mol.

La nature de l'élément dopant est également un élément important. En effet, la zircone dopée au calcium présente une énergie d'activation de 24,2 kcal/mol alors que celle de la zircone dopée à l'yttrium vaut 16,8 kcal/mol pour des teneurs en dopant similaires.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J.G.McCarty, A.B.McEwen, et M.A. Quinlan, *Stud. Surf. Sci. Catal*, **55**, 1990, 405
- [2] J.A.Labinger et K.C.Ott, *J. Phys. Chem.*, **91**, 1987, 2682
- [3] J.A.Labinger, *Catal. lett.*, **1**, 1988, 371
- [4] R.Burch et S.C.Tsang, *Appl. Catal.*, **65**, 1990, 259
- [5] A.Z.Khan et E.Ruckenstein, *J. Catal.*, **139**, 304, 1993
- [6] S.Sugiyama, J.B.Moffat et coll. *J. Catal.*, **141**, 279, 1993
- [7] E.Iwamatsu, T.Moriyama, N.Takasaki et K.Aïka, *J. Catal.*, **113**, 25, 1988
- [8] S.P.Mehandru, A.B.Anderson et J.F.Brazdil, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1715, 1988
- [9] S.P.Mehandru, A.B.Anderson et J.F.Brazdil, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.*, **83**, 463, 1987
- [10] V.R.Choudary, A.M.Rajput, D.B.Akolekar et V.A.Selenev, *Appl. Catal.*, **62**, 171, 1990
- [11] J.H.Lundsford, C.H.Lin, J.X.Wang et K.D.Campbell, *Mat. Res. Sa. Symp. Proc.*, **111**, 305, 1988
- [12] K.M.Parida et J.B.Rao, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **44-1**, 95, 1991

CHAPITRE III

POTENTIEL DE SURFACE

POTENTIEL DE SURFACE :

THEORIE

La mesure de potentiel de surface donne directement la variation de la charge de la surface d'un catalyseur soumis à différents traitements (annexe V). Le but de ce chapitre est de donner le principe de l'exploitation des mesures du potentiel de surface obtenues dans certaines conditions expérimentales (température, pressions partielles des réactifs) et de dégager les informations utiles pour la compréhension de certains mécanismes catalytiques. Nous avons appliqué cette étude aux échantillons de Zircone : ZrO_2HT , ZrO_2HTY3 , ZrO_2HTY8 et ZrO_2CaO , dans le cas de la réaction de C.O.M.

I-ETUDE DES INTERACTIONS SURFACE-ATMOSPHERE OXYGENEE

De nombreux travaux ont eu lieu au laboratoire sur l'adsorption de l'oxygène à la surface des catalyseurs oxydes [1 à 7] . Ils montrent que l'adsorption d'oxygène se traduit par une variation négative du potentiel de surface. Différentes espèces oxygène chargées (O_2^- , O^- , O^{2-}) existent à la surface des oxydes et une espèce oxygène chargée existera à des températures d'autant plus élevées que la charge par atome d'oxygène sera plus élevée.

L'étude du potentiel de surface en fonction de la température sous faible pression d'oxygène permet de déterminer les espèces oxygène adsorbées en équilibre avec la phase gaz. En effet, à chaque espèce correspond un dipôle $\mu = el$ qui impose un potentiel en surface lors des équilibres oxygène gaz-espèces oxygène en surface. Ce potentiel va intervenir au niveau du travail d'extraction des électrons Φ , en particulier au niveau de la barrière de potentiel que doit surmonter l'électron franchissant la frontière de phase.

I.1-ETUDE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Pendant la mesure , le solide à étudier est placé sous flux d'argon et d'oxygène . La température est ensuite augmentée par paliers . La réversibilité est vérifiée en faisant décroître la température ce qui indique un équilibre entre le mélange gazeux et la surface. La charge des espèces oxygène croît dans l'ordre O_2^- , O^- et O^{2-} . L' étude de la variation du potentiel de surface en fonction de la température permet de déterminer les domaines ou le potentiel varie peu, indiquant l'existence thermodynamique des espèces oxygènes. Chaque domaine de température correspond donc à la prédominance d'une espèce oxygène.

I.2-DETERMINATION DE LA NATURE DES ESPECES OXYGENE

La détermination de la nature de cette espèce se fait par l'étude des variations du potentiel de surface en fonction de la pression d'oxygène à température constante.

La chimisorption ionique de l'oxygène est caractérisée par les équilibres suivants:



La loi d'action des masses appliquée à l'équilibre (1) donne:

$$\frac{[O_{2ads}^-]}{P_{O_2}} = K_1 \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$$

où V_s est le potentiel de surface et k la constante de Boltzmann.

On en déduit:

$$V_s = \frac{kT}{e} \ln(O_2^-) + \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + cte$$

Selon le modèle d'adsorption proposé (annexe V) on aura:

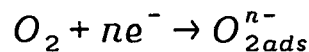
$$V_s = a(O_2^-) \quad d'o\grave{u} \quad V_s + \frac{kT}{e} \ln V_s = \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + cte$$

$$V_s = b(O_2^-)^2 \quad d'o\grave{u} \quad V_s + \frac{kT}{2e} \ln V_s = \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + cte$$

Pour des valeurs qui ne sont pas proche de zéro, ce qui est le cas sous oxygène, on peut négliger les variations de $\ln V_s$ devant celle de V_s , on a alors :

$$V_s = \frac{kT}{e} \ln P_{O_2} + cte$$

Dans le cas général, pour un équilibre du type:



où n représente la valeur du nombre d'électron échangés entre l'oxygène gazeux et les espèces oxygènes , on aura:

$$V_s = \frac{kT}{ne} \ln P_{O_2} + cte$$

et

$n=1$ quand l'espèce O_2^- sera en équilibre avec l'oxygène gazeux.

$n=2$ quand ce sera l'espèce O^-

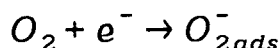
$n=4$ correspondant à l'espèce O^{2-}

I.3 - ETUDE DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION DES ESPÈCES OXYGÈNE:

Avant chaque étude cinétique, le solide doit subir un traitement afin de désorber les espèces chimisorbées de la surface. Un traitement sous argon permet de désorber une partie de l'oxygène chimisorbé sans réduire le réseau de l'oxyde. Les cinétiques de la variation du potentiel lors de l'introduction d'oxygène sont mesurées en fonction du temps.

Comme dans le cas de toute étude cinétique, le but est de déterminer l'ordre de la réaction par rapport au réactif et d'établir un mécanisme d'adsorption en fonction des valeurs des paramètres obtenues.

Dans le cas de la réaction:



La vitesse de formation de l'espèce O_2^- s'écrit:

$$\frac{d[O_2^-]}{dt} = K' P_{O_2} \exp\left(-\frac{eV}{kT}\right)$$

suivant la relation liant V à $[O_2^-]$ (annexe V), deux équations sont possibles:

$$V_s = \alpha [O_2^-] + V_0 \quad \frac{dV_s}{dt} = \alpha K' P_{O_2} \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$$

$$V_s = b [O_2^-]^2 + V_0 \quad \frac{dV_s}{dt} = b^{\frac{1}{2}} K' P_{O_2} (V_s - V_0)^{\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$$

En négligeant les variations de $(V_s - V_0)^{1/2}$ devant celles de l'exponentielle, on aura la même équation de type Elovich:

$$\frac{dV_s}{dt} = A P_{O_2} \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$$

équation qui donne par intégration

$$V_s = \frac{kT}{e} \ln(t + t_0) + cte$$

avec

$$t_0 = \frac{kT}{eAP_{O_2}}$$

pratiquement t_0 est une constante que l'on ajuste afin d'aligner les points de la courbe $V_s = f(\ln t + t_0)$.

D' une façon générale, l' équation cinétique d'adsorption d' une espèce oxygène chargée s'écrit:

$$\frac{dV_s}{dt} = C P_{O_2}^\alpha \exp\left(-\beta \frac{eV_s}{kT}\right)$$

V_s : potentiel de surface

C: constante de vitesse apparente

k: constante de Boltzmann

T: température en K

P_{O_2} : pression partielle en oxygène

α : ordre par rapport à O_2

β : nombre d'électron mis en jeu lors du processus d'adsorption

par intégration on a:

$$V_s = \frac{kT}{\beta e} \ln(t + t_0) - \frac{kT}{\beta e} \ln t_0$$

avec

$$t_0 = \frac{kT}{\beta e A P_{O_2}^\alpha}$$

Les paramètres cinétiques α et β sont déterminés à partir des transformées semi-logarithmiques de l' évolution du potentiel de surface en fonction du temps d'adsorption de

l'oxygène, à différentes pressions d'oxygène.

- β est calculé à partir de la pente de la droite $V_s = f\{\ln(t + t_0)\}$.

- α peut être déterminé par deux méthodes :

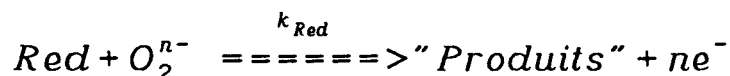
soit par le calcul de la pente de la droite $\ln\left(\frac{dV_s}{dt}\right) = f(\ln P_{O_2})$
à potentiel constant.

Soit par le calcul de la pente de la droite $\ln(t + t_0) = f(\ln P_{O_2})$
valeur prise à potentiel constant.

II-ETUDES DES INTERACTIONS

SURFACE-ATMOSPHERE D'HYDROCARBURE

La méthode utilisée permet de suivre les cinétiques des réactions du méthane, de l'éthane et de l'éthylène avec les espèces oxygène adsorbées à la surface. En général, on peut écrire:



La vitesse de cette réaction s'écrit:

$$v = - \frac{d[O_2^{n-}]}{dt} = k_{Red} \cdot P_{Red}^\alpha [O_2^{n-}]$$

Dans cette réaction, l'ion oxygène perd sa charge. Dans l'hypothèse où le potentiel de surface est proportionnel à la concentration superficielle des espèces oxygène, la loi cinétique de variation du potentiel s'écrit:

$$- \frac{dV_s}{dt} = k_{Red} \cdot P_{Red}^\alpha \cdot (V_s - V_\infty)$$

équation qui donne par intégration:

$$\ln(V_\infty - V_s) = - k_{Red} \cdot P_{Red}^\alpha \cdot t + (\ln(V_\infty - V_0) = cte)$$

Equation dans laquelle V_∞ représente le potentiel de surface en absence des espèces oxygène adsorbées en surface et V_0 le potentiel au temps $t=0$.

Dans le cas où le potentiel de surface est proportionnel au carré de la concentration superficielle des espèces oxygène, la loi cinétique de variation du potentiel s'écrit:

$$-\frac{dV_s}{dt} = 2k_{Red} \cdot P_{Red}^\alpha \cdot (V_s - V_\infty)$$

équation qui donne par intégration:

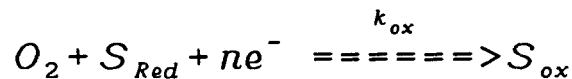
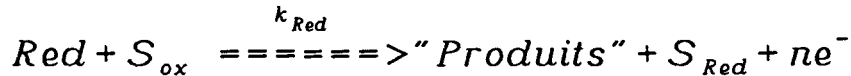
$$\ln(V_\infty - V_s) = -2k_{Red} \cdot P_{Red}^\alpha \cdot t + (\ln(V_\infty - V_0) = cte)$$

On peut constater que la loi cinétique est la même quel que soit le type de barrière de potentiel

III- ETUDE DES INTERACTIONS

SURFACE-MELANGE REACTIONNEL:

L'espèce oxygène intervenant à l'état stationnaire sous mélange réactionnel dépend des pressions partielles de l'oxygène et de l'hydrocarbure. Les variations observées peuvent être interprétées par un mécanisme d'oxydation et de réduction successives des sites superficiels [2-8-9-10]:



Où S_{ox} et S_{Red} représente le site superficiel respectivement oxydé et réduit. Les vitesses respectives de chaque étape sont alors:

$$v_{Red} = k_{Red} \cdot P_{Red} \cdot [S_{ox}]$$

$$v_{ox} = k_{ox} \cdot P_{O_2} \cdot [S_{Red}] \cdot \exp\left(-\frac{neV_s}{kT}\right)$$

à l'état stationnaire les vitesses d'oxydation et de réduction sont égales:

$$v_{ox} = v_{Red}$$

d'où:

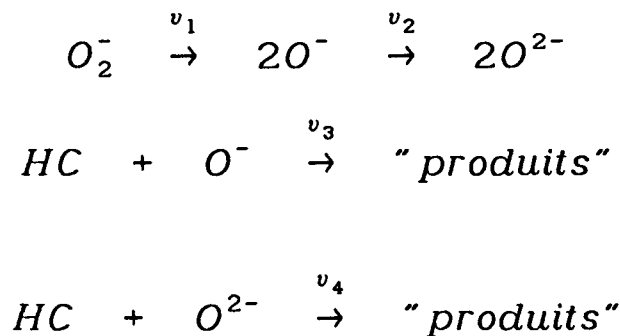
$$V_s = \frac{kT}{ne} \ln \frac{k_{ox} \cdot P_{O_2} \cdot [S_{Red}]}{k_{Red} \cdot P_{Red} \cdot [S_{ox}]} + cte$$

$$V_s = \frac{kT}{ne} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{Red}} + \left(\frac{kT}{ne} \ln \frac{k_{ox} \cdot [S_{Red}]}{k_{Red} \cdot [S_{ox}]} \approx cte \right) + cte$$

$$V_s = \frac{kT}{ne} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{Red}} + cte$$

Pour vérifier cette hypothèse, les courbes représentant les variations de V en fonction de $\ln P_{O_2}$ et $\ln P_{Red}$ doivent être des droites de pentes égales à $(kT)/(ne)$, n est alors le nombre d'électrons par molécule O_2 dans le processus catalytique, on obtient ainsi la nature des espèces qui interviennent: O_2^{n-} .

Aux températures élevées (environ $500^\circ C$) on trouve souvent O^{2-} comme espèce oxygène thermodynamiquement la plus stable, en équilibre avec une atmosphère d'oxygène-argon. L'introduction d'un gaz réducteur tel un hydrocarbure léger va modifier l'équilibre, et on aboutira au bout de quelques minutes à un état stationnaire d'interaction entre la nouvelle phase gaz (oxygène-argon-HC) et la surface du solide. Dans cet état stationnaire il est possible que ce soit une espèce différentes des O^{2-} ; O^- par exemple qui soit l'espèce active. En effet plusieurs cinétiques interviennent:



Si la vitesse v_3 est supérieure à la vitesse v_2 , l'espèce O^{2-} ne se formera pas et, dans ce cas, l'espèce active sera O^- .

POTENTIEL DE SURFACE :

APPLICATIONS

I- ETUDE DES ZIRCONES EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

En potentiel de surface, lorsque les dipôles correspondant à chaque espèce oxygène ont des valeurs très différentes (cas généralement le plus fréquent), il est facile de distinguer les domaines d'existence des différents équilibres d'adsorption d'oxygène : domaine où le potentiel reste stable. Ainsi, les valeurs de potentiel mesurées en fonction de la température, sous faible pression d'oxygène, font apparaître trois paliers correspondant aux espèces O_2^- , O^- et O^{2-} (Co_3O_4 [1-2], MoO_3/SiO_2 [7], V_2O_5/TiO_2 [9], Annexe V)

I.1-Cas de ZrO_2CaO

Dans le cas de l'échantillon de zircone dopée au calcium ZrO_2CaO étudié, on n'observe pas les trois paliers de manière distincte. En fait on observe une augmentation régulière du potentiel de surface et un palier à partir de $300^\circ C$ (Cf fig III.1). Cette forme de la courbe de variation du potentiel ne permet pas de distinguer de façon claire les domaines d'existence des différentes espèces adsorbées. Il est donc nécessaire d'effectuer les mesures des variations du potentiel de surface en fonction de la pression d'oxygène à différentes températures, afin de déterminer les domaines de stabilité des différentes espèces.

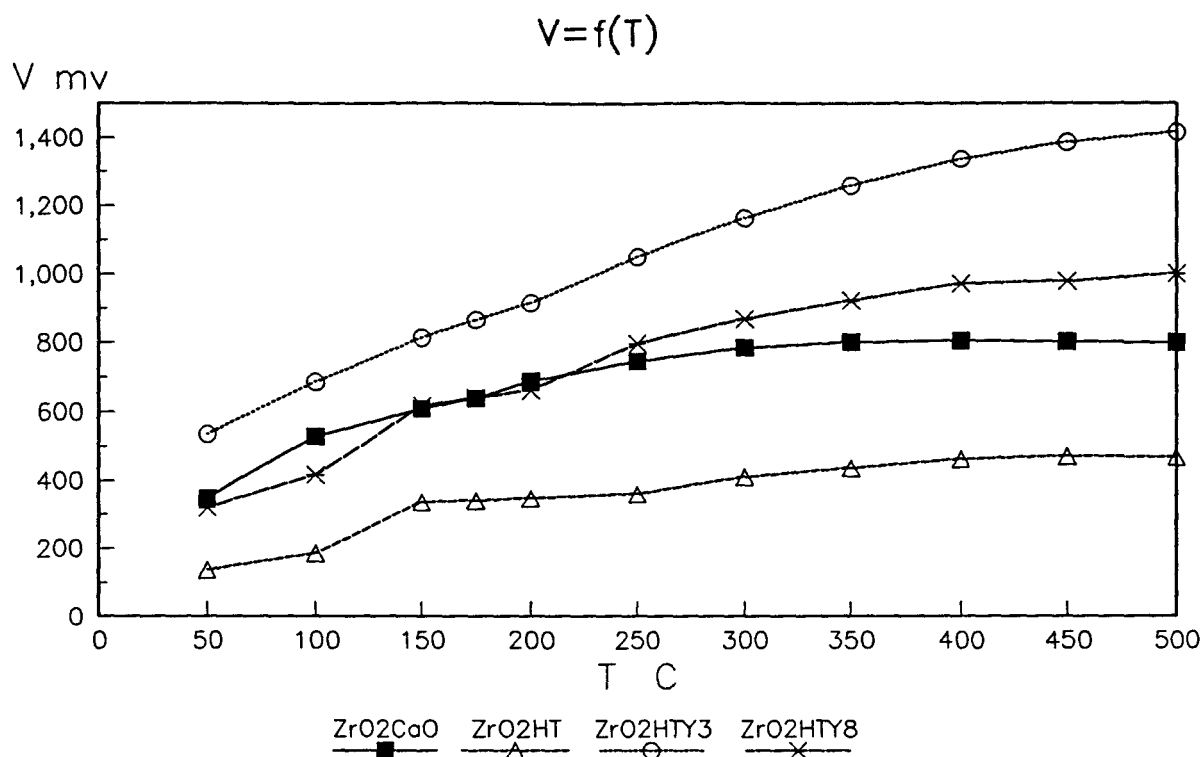


Fig III.1 Evolution du potentiel en fonction de la température

La détermination de la nature des espèces est présentée dans le paragraphe I.2. La température étant maintenue à une valeur constante, on enregistre les variations du potentiel en fonction de la pression partielle d'oxygène dans le gaz vecteur. Ceci pour des valeurs croissantes et décroissantes de P_{O_2} afin de vérifier la reproductibilité des mesures

La courbe $V_s = f(\ln P_{O_2})$ est une droite (fig.III.2) dont la pente est égale à $\frac{kT}{ne}$, n étant le nombre d'électrons extrait du solide par molécule O_2 pour former l'espèce adsorbée. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau III.1

V=lnPO2 à 500 C

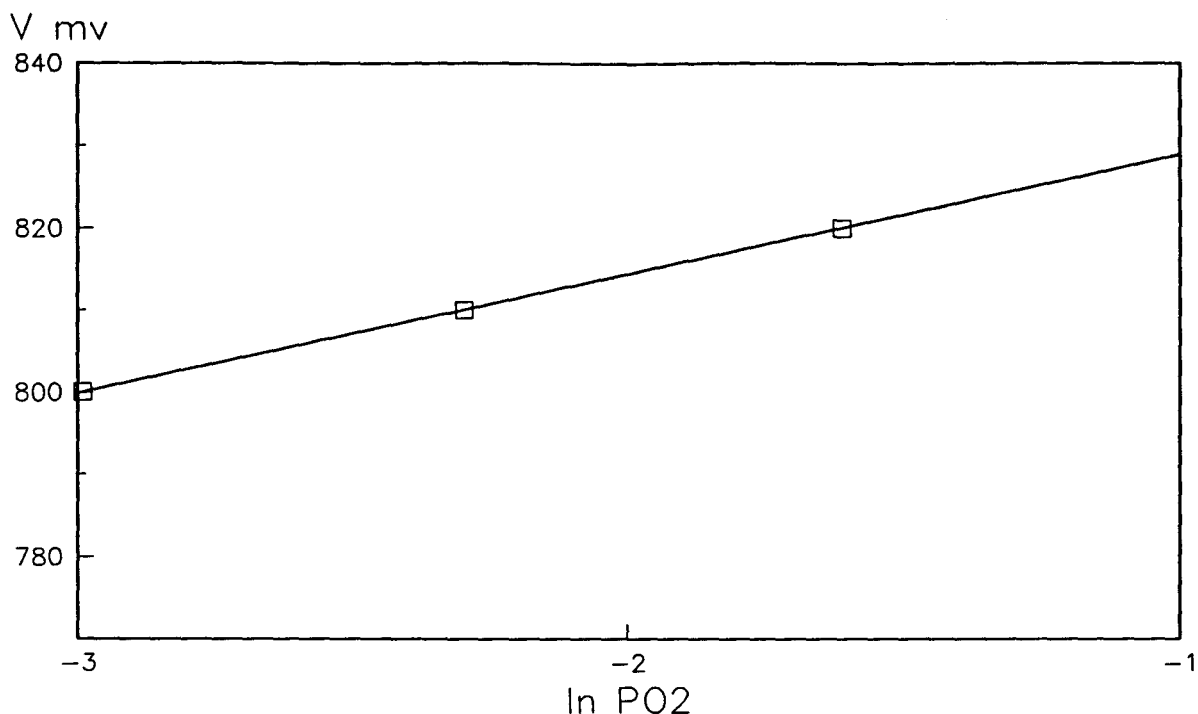


Fig III.2 Evolution du potentiel en fonction du logarithme de la pression d'oxygène à 500°C pour ZrO₂CaO

ZrO ₂ CaO	200°C	n = 1,17	espèce O ₂ ⁻
	300°C	n = 2,13	espèce O ⁻
	375°C	n = 4,05	espèce O ²⁻
	500°C	n = 4,3	espèce O ²⁻

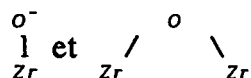
Tableau III.1 Nature des espèces oxygènes observées sur ZrO₂CaO en fonction de la température.

On observe une augmentation de la valeur de n donc de la charge portée par l'oxygène, lorsque l'on augmente la température, comme cela est vérifié sur tous les oxydes étudiés au laboratoire. A 500°C, l'espèce adsorbée en équilibre avec la phase gaz est O²⁻.

On observe pratiquement aucune différence de potentiel dans les domaines d'existence de O⁻ ≤ 300°C et O²⁻ ≥ 375°C. Ceci peut être dû à deux causes :

-un recouvrement différent d'espèces soit O⁻ soit O²⁻

-un moment dipolaire égal des deux espèces schématisé selon



L'oxygène O^{2-} ponté étant situé à une distance plus faible de la surface que l'espèce O^- simplement liée.

Les mesures gravimétriques n'ont pas permis d'observer une différence de masse, la première hypothèse ne peut cependant pas être exclue, les recouvrements étant probablement trop faibles pour être détectés.

I.2 Cas des autres échantillons

I.2 a Nature des espèces

Les autres échantillons ont un comportement sous oxygène tout à fait semblable à ZrO_2CaO (la figure III.1), le palier correspondant aux espèces O_2^- est plus ou moins bien marqué, par contre il n'existe pas de différence nette entre les espèces O^- et O^{2-} .

Le tableau suivant donne les espèces oxygène adsorbées en équilibre avec la phase gaz à 500°C pour différents échantillons.

ZrO ₂ HT	500°C	n=5,12	espèce O^{2-}
ZrO ₂ HTY3	500°C	n=4,75	espèce O^{2-}
ZrO ₂ HTY8	500°C	n=4,16	espèce O^{2-}

Tableau III.2

A 500°C , c'est l'espèce adsorbée O^{2-} qui est en équilibre avec la phase gaz pour tous les échantillons. Donc pour des températures supérieures à 500°C , températures de la réaction d'oxydation catalytique du méthane, l'espèce adsorbée est O^{2-} .

I.2 b Comparaison des valeurs de potentiel

La zircone non dopée présente la plus faible valeur du potentiel de surface. L'introduction de dopant Ca ou Y augmente le potentiel, la surface est plus négative que celle de la zircone non dopée, ceci est conforme à la stoechiométrie superficielle obtenue (Cf chapitre I) : la quantité d'oxygène superficiel est pratiquement la même quelque soit l'échantillon, et les ions Ca^{2+} et Y^{3+} sont moins chargés que les ions Zr^{4+} . Il n'existe néanmoins pas de relation quantitative entre la valeur du potentiel et la concentration du dopant, l'échantillon $\text{ZrO}_2\text{HTY3}$ ayant une valeur du potentiel plus négative que l'échantillon $\text{ZrO}_2\text{HTY8}$

II ETUDE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DES ESPECES OXYGENE

Cette étude a été réalisé sur l'échantillon ZrO_2HT . L'échantillon est chauffé à 773°K sous flux d'argon pur. Lorsque le potentiel est stable, on introduit une faible pression d'oxygène à une température constante et on enregistre les variations du potentiel en fonction du temps. L'expérience est renouvelée pour différentes pressions d'oxygène. Cette étude permet de déterminer le nombre d'électrons mis en jeu pendant l'étape déterminante du processus d'adsorption ainsi que l'ordre par rapport à l'oxygène.

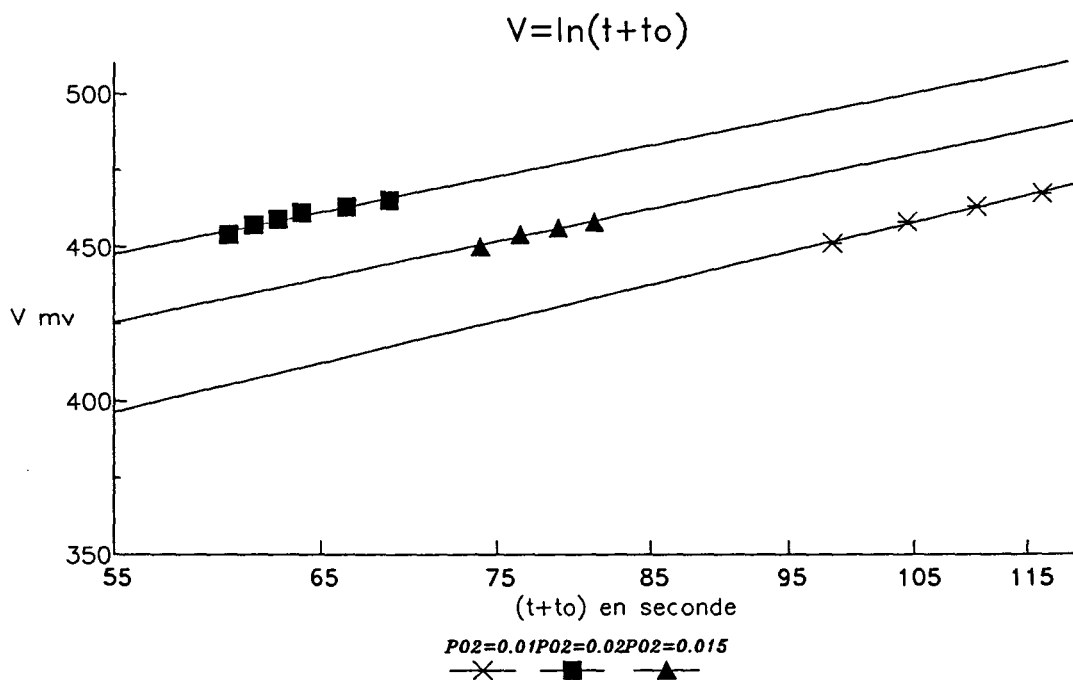
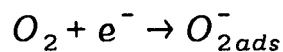


Fig III.3 Cinétique de variation du potentiel de surface en fonction du temps pour différentes pressions d'oxygène.

L'exploitation des courbes obtenues nous donne un nombre d'électron échangé $\beta = 0,8$ soit environ 1, mais également l'ordre par rapport à l'oxygène $\alpha = 0,8$ soit environ 1. La loi cinétique trouvée est :

$$\frac{dV_s}{dt} = C P_{O_2} \exp\left(-\frac{eV_s}{kT}\right)$$

Donc l'étape limitante de la formation des espèces O^{2-} à $500^\circ C$ est:



III ETUDE DU POTENTIEL EN FONCTION DE LA NATURE DE L'ATMOSPHERE GAZEUSE

III.1 Etude du potentiel de ZrO_2CaO sous mélange réducteur

Comme nous l'avons vu précédemment le potentiel de surface varie en fonction de la pression d'oxygène, donc de la composition du mélange gazeux qui circule dans la cellule de mesure. Les diagrammes suivant (Fig III.4) donnent les valeurs du potentiel stabilisé de la zircone dopée au calcium sous différents mélanges gazeux, dont la composition correspond aux conditions d'utilisation de cette céramique en catalyse d'oxydation.

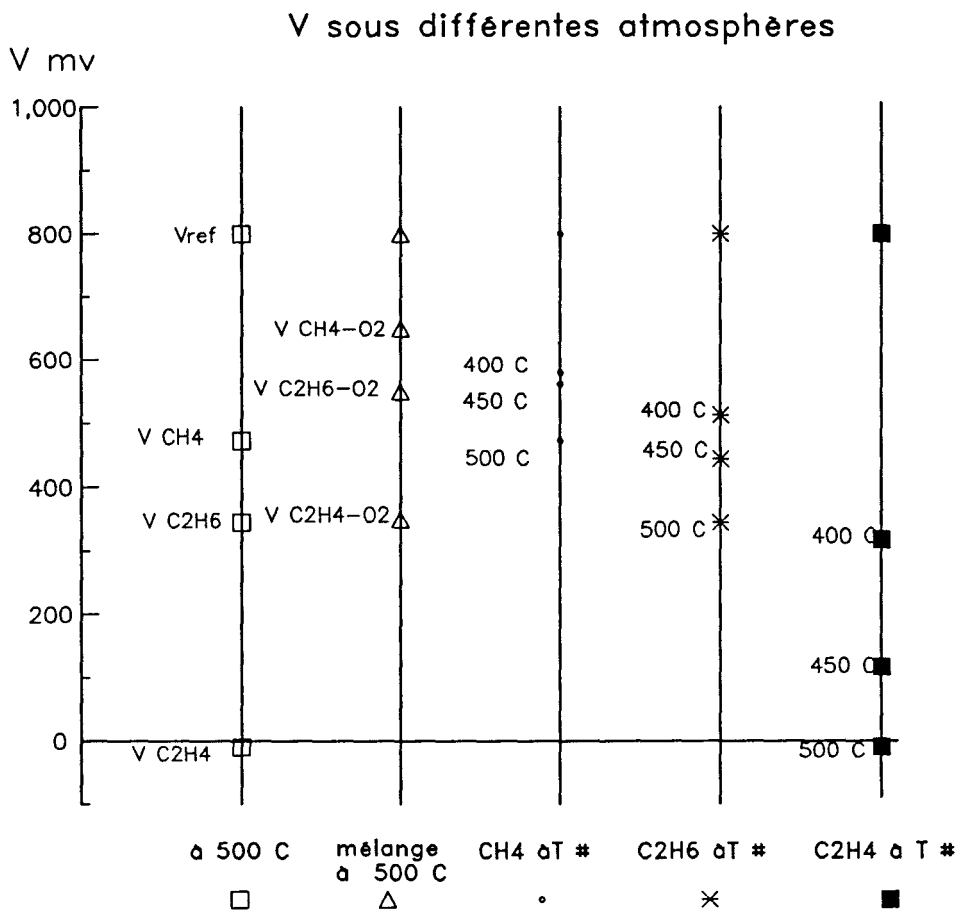


FIG III.4 Evolution du potentiel sous différentes atmosphères et températures pour l'échantillon ZrO₂CaO

Nous avons appelé V_{ref} le potentiel sous mélange argon-oxygène (95%-5%). Nous avons ensuite placé dans le graphe les différents potentiels observés après stabilisation sous mélange d'argon-hydrocarbure : CH₄, C₂H₄, C₂H₆ (Arg 90% - HC 10%). Les valeurs extrêmes 800 et -10 mv correspondent respectivement aux états oxydé et réduit du catalyseur à 500°C.

Aux températures d'expérimentation, on observe une croissance du pouvoir réducteur entre, dans l'ordre, le méthane, l'éthane et l'éthène. L'éthane est le méthane ayant des comportements assez proche : 100mv. La réduction est donc plus importante pour l'éthène, ce que nous constatons sur la figure au niveau des potentiels $V_{éthène} < V_{éthane} < V_{méthane}$.

Lorsque l'on diminue la température de réduction, on observe une augmentation du potentiel stabilisé sous mélange réducteur (Fig III.4). Il y a donc une influence de la température sur la réduction des sites oxydés par les trois hydrocarbure utilisés.

Sous mélange catalytique, le potentiel est intermédiaire entre sa valeur sous oxygène (800mv) et sa valeur sous réducteur. Sous mélange méthane-oxygène, la surface est beaucoup plus oxydée que sur éthane ou éthylène-oxygène

III.2 Etude des autres zircons

Nous avons reporté sur la figure III.5 les niveaux de potentiel des différentes zircons placées sous oxygène-argon et sous mélange réducteur hydrocarbure-Argon.

Les résultats obtenus sont qualitativement les mêmes que ceux décrit précédemment : tous les échantillons sont réduits par les hydrocarbures, les pouvoirs réducteurs sont tels que :



Il existe néanmoins des différences notables sur l'amplitude des variations observées. La zircone non dopée, qui possède le potentiel sous oxygène le plus faible, est celle qui présente la plus faible réduction sous hydrocarbure (330 mv), de plus le pouvoir réducteur des trois hydrocarbures est pour cet échantillon pratiquement le même.

La zircone $\text{ZrO}_2\text{HTY3}$ dont le potentiel sous oxygène est le plus élevé, est la plus réductible, les deux autres ZrO_2CaO et $\text{ZrO}_2\text{HTY8}$ ont des comportements intermédiaires. Sous mélanges catalytiques les niveaux de potentiel sont comme pour ZrO_2CaO tels que:

$$V_{[\text{O}_2]} > V_{[\text{CH}_4-\text{O}_2]} > V_{[\text{C}_2\text{H}_6-\text{O}_2]} > V_{[\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}_2]}$$

Les écarts entre les niveaux sont peu différents pour les trois échantillons ZrO_2HT pure et dopées à l'yttrium et plus important pour la zircone dopée au calcium.

Dans la série des zircons ZrO_2HT les niveaux de potentiel sous les différentes atmosphères montrent des comportements tout à fait parallèles, la zircone non dopée est la moins réductible, elle est également celle dont le potentiel est le moins négatif. La zircone dopée au calcium est par contre la plus réductible.

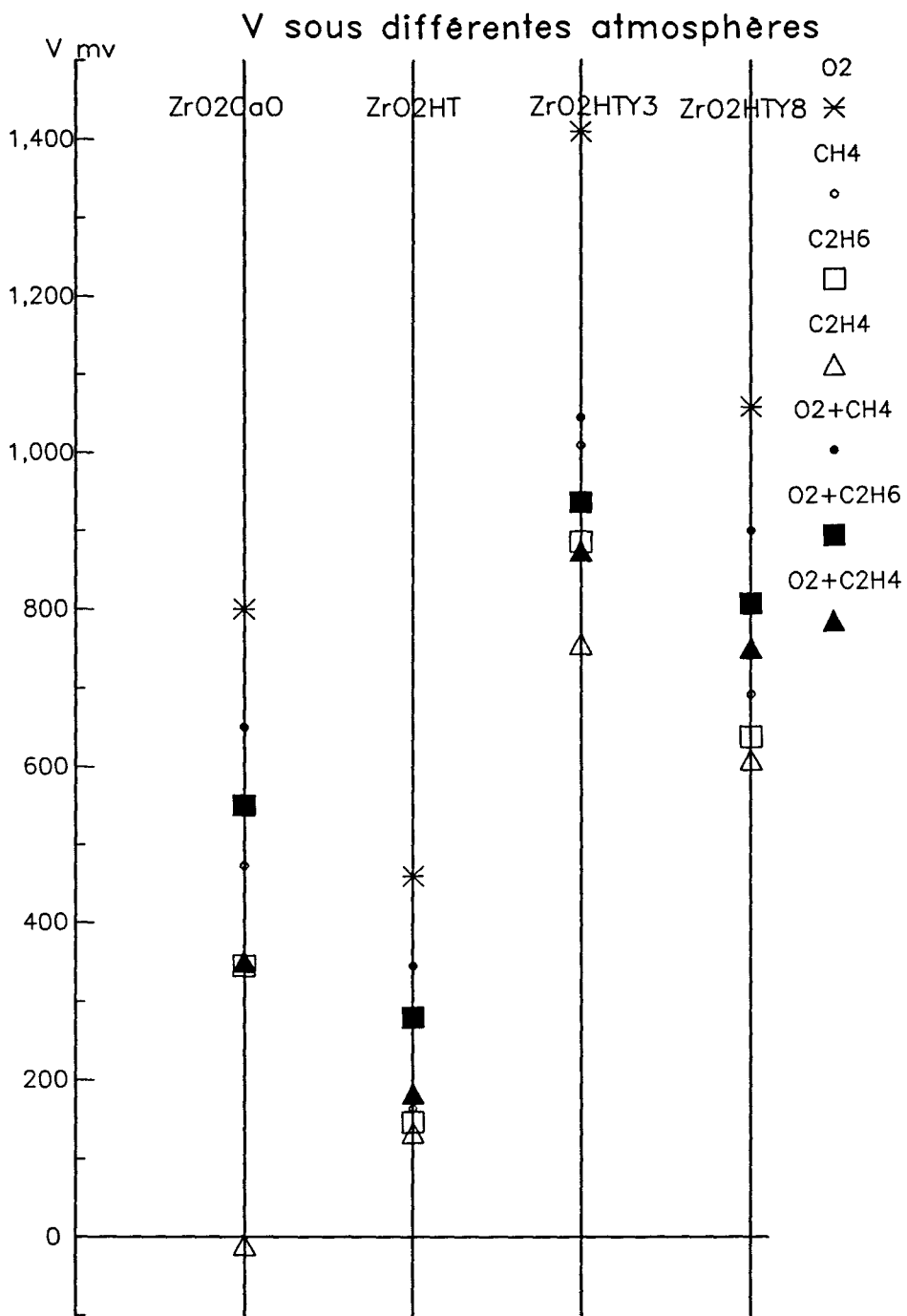


FIG III.5 Evolution du potentiel sous différentes atmosphères à 500°C

IV - INTERACTIONS SURFACE-ATMOSPHERE HYDROCARBURE

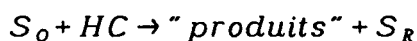
IV-1 Détermination des vitesses d'attaque des sites oxydés par les hydrocarbures

Nous avons mesuré les vitesses de réduction pour des températures comprises entre 350°C et 500°C, et une composition de mélange maintenue constante (Ar 95%, HC 5%). Comment peut-on déterminer ces vitesses pratiquement?

Nous prenons un échantillon oxydé, nous laissons la valeur du potentiel se stabiliser sous flux d'argon à la température désirée, la surface est recouverte d'espèces oxygène car l'argon contient quelques ppm d'oxygène résiduel.

On introduit alors 5 % d'hydrocarbure dans le flux d'argon et on suit l'évolution du potentiel en fonction du temps (Cf fig III.8). Dès que l'enregistrement est suffisant pour permettre une exploitation (quelques dizaines de seconde à quelques minutes), on arrête le flux d'hydrocarbure afin de ne pas réduire le catalyseur de façon importante puis on réoxyde sous mélange O₂ + Ar pendant une demi-heure pour prendre une autre mesure.

L'introduction d'un hydrocarbure implique alors une diminution du potentiel (Cf fig III.6) traduisant ainsi l'attaque des sites oxydés (S_O) selon :



Si on laisse le potentiel se stabiliser on atteint alors V_{∞} qui correspond à un recouvrement nul de la surface. Le graphe ci après est un exemple de l'évolution du potentiel en fonction du temps lors de l'introduction d'un réducteur dans le mélange gazeux

Réduction sous C₂H₆ à 400 C

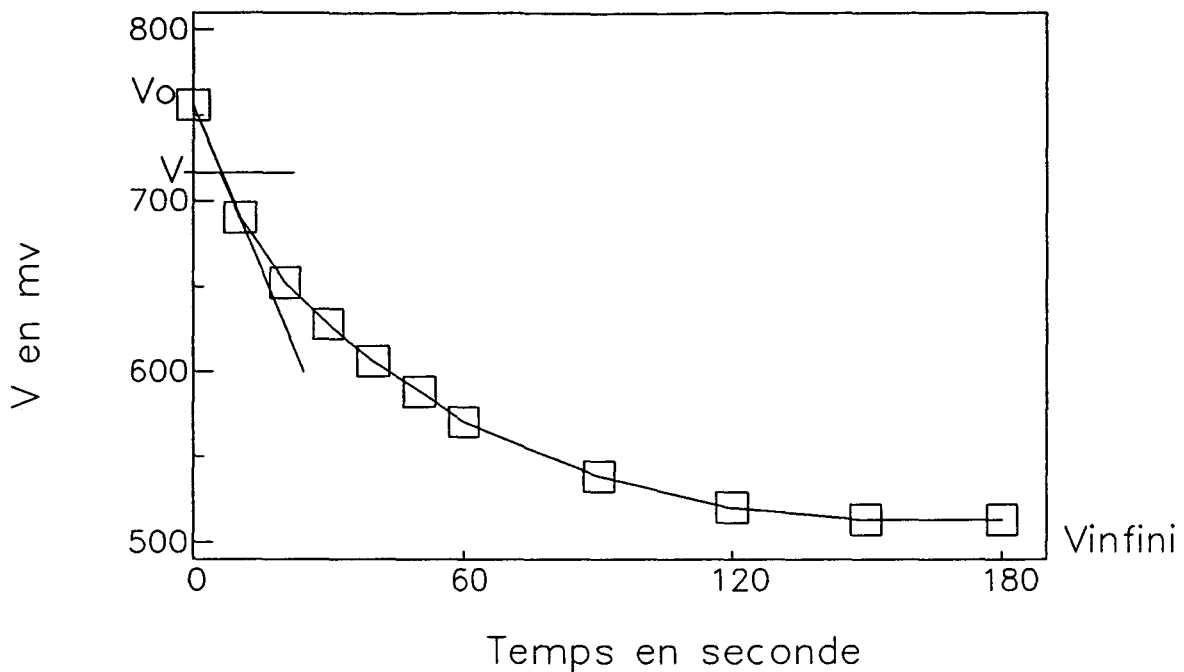


FIG III.6 Variation du potentiel de surface lors de l'introduction d'un réducteur sur ZrO₂CaO.

La variation du potentiel en fonction du temps peut être décrite par une équation (Cf paragraphe II de la théorie) qui donne par intégration:

$$\ln(V_{\infty} - V_s) = -k_{Red} \cdot P_{Red}^{\alpha} \cdot t + (\ln(V_{\infty} - V_0) = cte)$$

Le tracé de $\ln(V_{\infty} - V)$ en fonction du temps nous permet d'accéder à la constante de vitesse k_{red} . Une autre méthode, celle que nous avons utilisée, consiste à mesurer dV/dt directement sur l'enregistrement en traçant les tangentes à potentiel constant V (fig III.8); $V - V_{\infty}$ représente le nombre de sites oxydés, $V_0 - V$ le nombre de sites réduits.

Pratiquement on trace les tangentes à un potentiel égal à V proche de V_0 , la variation est quasiment linéaire, ce qui permet de minimiser l'incertitude sur dV/dt ; les valeurs mesurées représentent donc dV/dt initial.

Afin de déterminer α : ordre de la réaction par rapport à la pression en hydrocarbure, on trace $\ln dV/dt$ en fonction de $\ln P_{HC}$

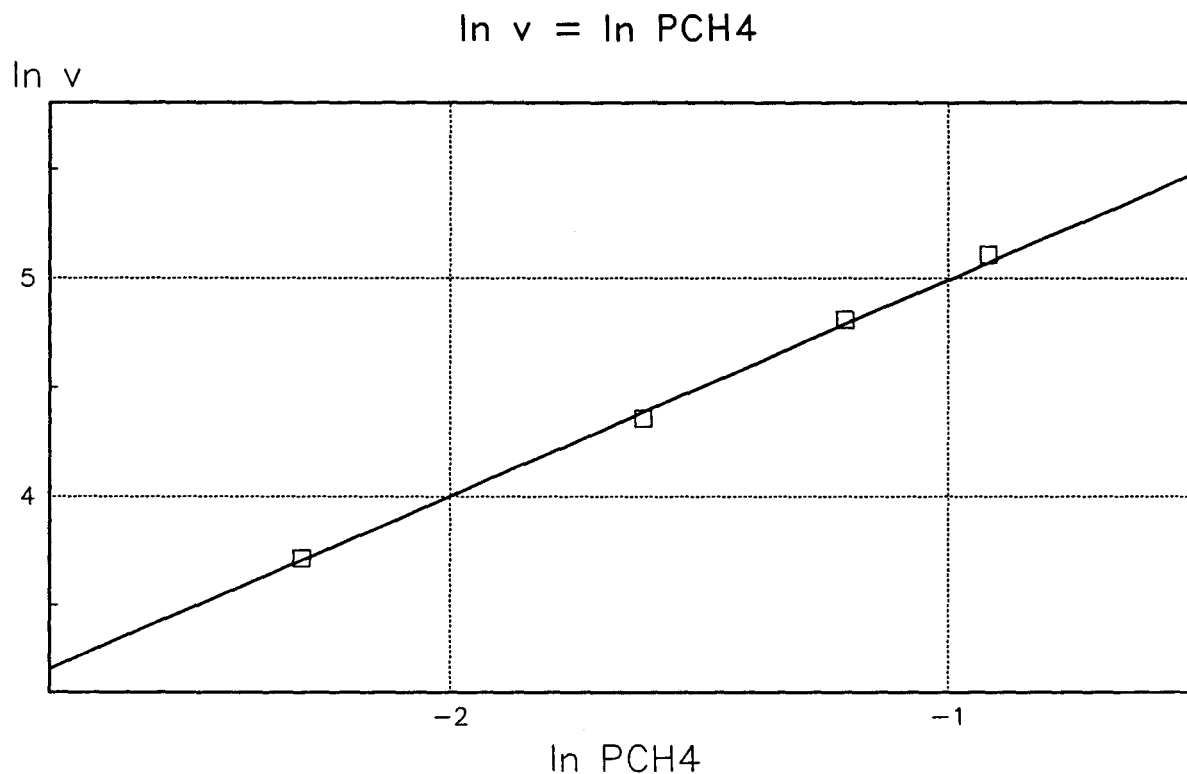


FIG III.7 Evolution de la vitesse de réduction en fonction de la pression du gaz réducteur

On observe une pente égale à 1 : $\alpha = 1$

IV.2 Comparaison des vitesses d'attaque des espèces oxygène superficielles par les différents hydrocarbures

Les rapports des vitesses d'attaque des espèces O^{2-} par les hydrocarbures sont présentés dans le tableau suivant

échantillons	Température en Kelvin	$\frac{v_{C_2H_6}}{v_{CH_4}}$	$\frac{v_{C_2H_4}}{v_{C_2H_6}}$
ZrO ₂ HT	633	1.89	34.12
	678	2.25	11.13
	723	2.27	6.96
ZrO ₂ HTY3	633	4.71.	12.67
	678	5.47	5.05
	723	5	2.85
ZrO ₂ HTY8	633	1.23	12.30
	678	1.55	6.30
	723	1.93	3.74
ZrO ₂ CaO	633	3.22	15.95
	678	2.51	8.16
	723	2.77	3.82

Tableau III.1 rapports des vitesses d'attaque des sites oxydés $\frac{v_{C_2H_6}}{v_{CH_4}}$ et $\frac{v_{C_2H_4}}{v_{C_2H_6}}$ sur les

différents échantillons en fonction de la température

On constate sur ce tableau que dans tous les échantillons, et aux températures étudiées, l'éthane et l'éthylène réagissent plus vite que le méthane avec les espèces oxygène superficielles, l'éthylène réagissant lui même plus vite que l'éthane.

Les droites d'Arrhénius donnant les variations de $\ln(dV/dt)$ mesurer pour des pression d'hydrocarbure fixée à 5 % en fonction de $1/T$ sont représentées sur les figures III.8 à III.11. La pente de la droite est égale à $-\frac{E_{red}}{R}$

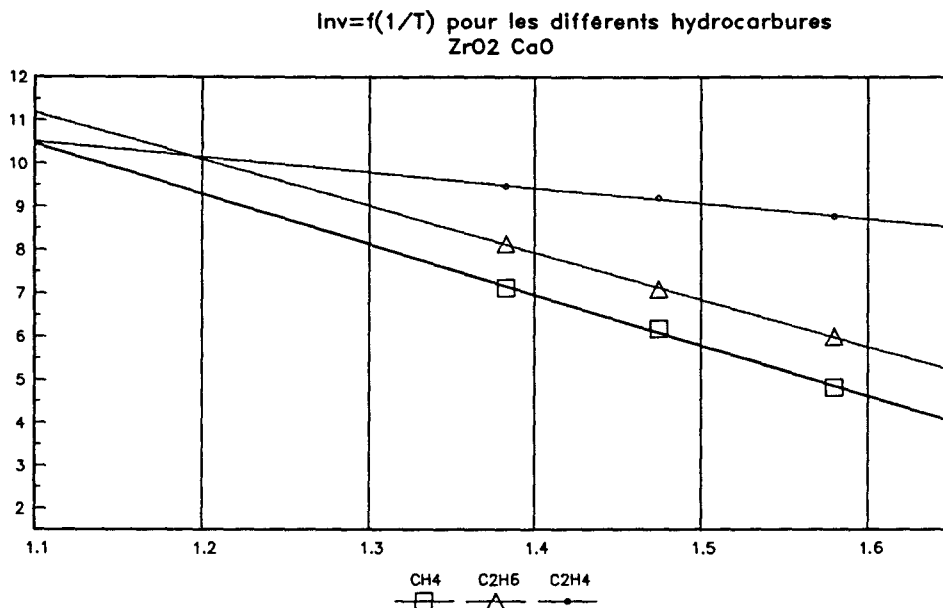


Fig III.8 Evolution du logarithme de la vitesse de réduction en fonction de la température pour l'échantillon ZrO2CaO

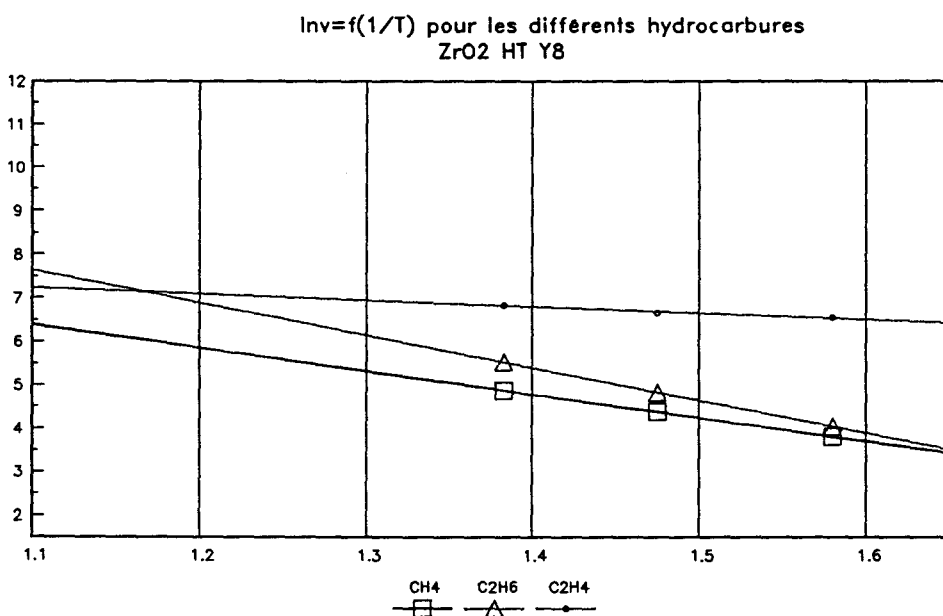


Fig III.9 Evolution du logarithme de la vitesse de réduction en fonction de la température pour l'échantillon ZrO2HTY8

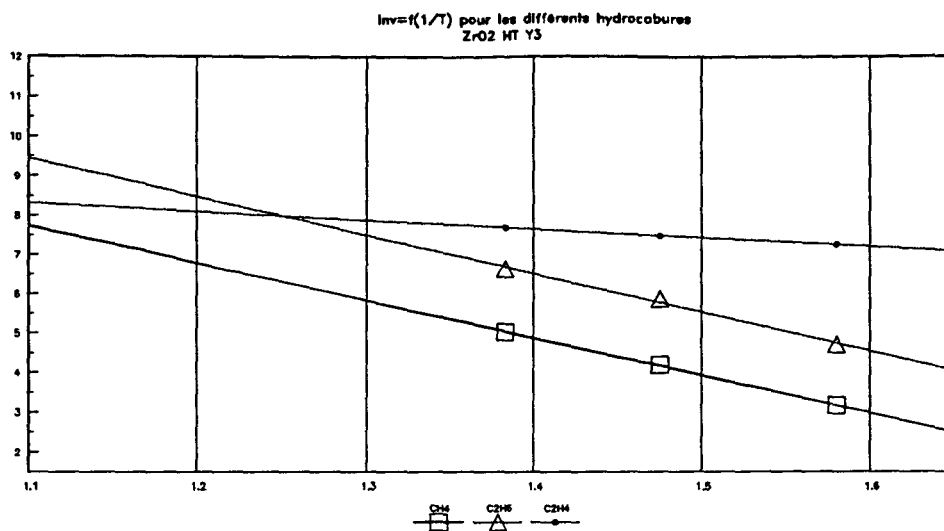


Fig III.10 Evolution du logarithme de la vitesse de réduction en fonction de la température pour l'échantillon ZrO₂HTY3

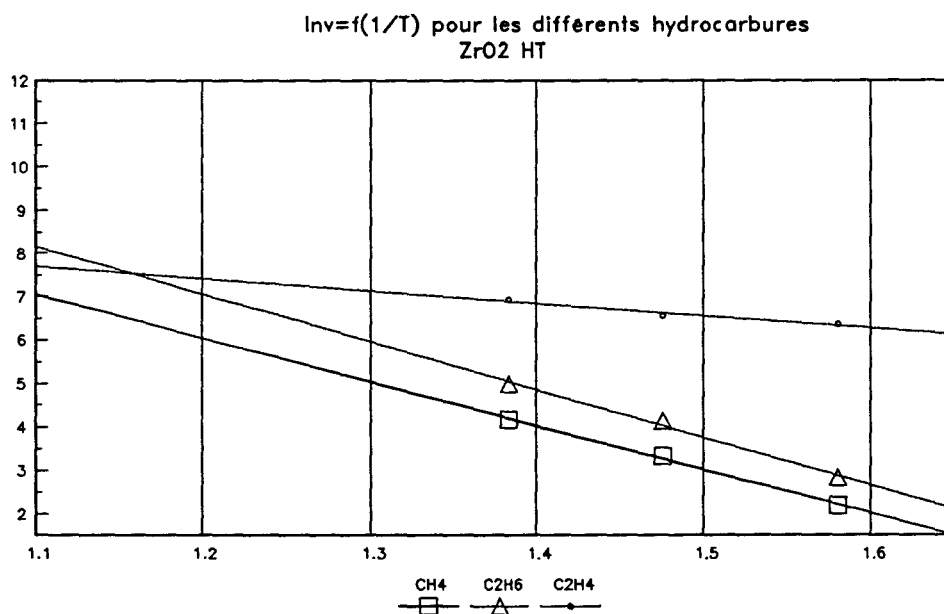


Fig III.11 Evolution du logarithme de la vitesse de réduction en fonction de la température pour l'échantillon ZrO₂HT

Le tableau suivant résume les énergies d'activation de réduction obtenues sur les différents échantillons et pour chacun des hydrocarbures

Ea en Kcal.mol ⁻¹	ZrO ₂ CaO	ZrO ₂ HT	ZrO ₂ HTY3	ZrO ₂ HTY8
Ea CH ₄	23	21	19	11
Ea C ₂ H ₆	22	23	20	15
Ea C ₂ H ₄	7	6	5	3

Tableau III.2 Energie d'activation de l'étape de réduction des sites oxydés sur les différents échantillons

Le premier constat que l'on puisse faire est que les énergies d'activation obtenues pour le méthane et l'éthane sont du même ordre de grandeur pour chacun des échantillons. Ces valeurs d'Ea sont nettement plus élevées que celles obtenues dans le cas de l'éthène.

On remarque également que les courbes obtenues avec l'éthane et l'éthène se croisent, il existe une température d'inversion T_i ; si $T < T_i$ l'éthylène réagit plus vite que l'éthane alors que l'inverse est observé pour $T > T_i$.

La présence de cette température d'inversion doit nécessairement se traduire par une inversion des sélectivités en éthane et en éthène dans la réaction d'oxydation du méthane.

V - DETERMINATION DES ESPECES OXYGENE REACTIVES SOUS MELANGE REACTIONNEL

Notre étude a montré (paragraphe I applications) que l'espèce O^{2-} est en équilibre avec l'oxygène gazeux pour des températures élevées (773°K) pour tous les échantillons. Cet équilibre est détruit par introduction d'un hydrocarbure. En effet lors de l'introduction d'un hydrocarbure, au bout de quelques minutes on obtient une nouvelle valeur du potentiel caractéristique d'un état stationnaire correspondant à une compétition entre la réduction et l'oxydation. Il est donc intéressant de déterminer les espèces oxygène réactives sous différents mélange gazeux que l'on peut rencontrer dans la réaction d'oxydation du méthane : O_2-CH_4 , $O_2-C_2H_6$, $O_2-C_2H_4$ dilués dans l'argon.

En effet, l'oxygène gazeux avant d'être chimisorbé sous forme O_2^- , passe nécessairement par les formes O_2^- et O^- (équations (1),(2),(3)). Si par exemple la vitesse d'attaque de l'espèce O^- par l'hydrocarbure est supérieur à la vitesse de formation de l'espèce O_2^- , cette dernière ne serait donc pas l'espèce active dans ce mélange gazeux [9-10-11]

Comme démontré dans la partie théorique le potentiel sous mélange réactionnel obéit à la loi suivante:

$$V_s = \frac{kT}{ne} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{Red}} + cte$$

Pour vérifier cette hypothèse les courbes représentative des variation de potentiel en fonction de $\ln P_{O_2}$ et de $\ln P_{HC}$ doivent être des droites de pentes égales à kT/ne .

protocole opératoire

On laisse le potentiel se stabiliser sous mélange réactionnel : 10% HC - 10% O_2 - 80% Ar. Puis on fait varier la pression de l'oxygène ou de l'hydrocarbure et on enregistre les variations du potentiel. On trace ensuite la variation du potentiel en fonction du logarithme de la pression. On obtient des droites qui confortent les hypothèses et qui nous renseignent sur la valeur de n donc sur l'espèce oxygène de surface active dans les conditions imposées.

Mesures expérimentales sur l'échantillon ZrO_2CaO

Les graphes représentant les variations de V_s en fonction du logarithme des pressions sont représentées sur les figures III.12 et III.13.

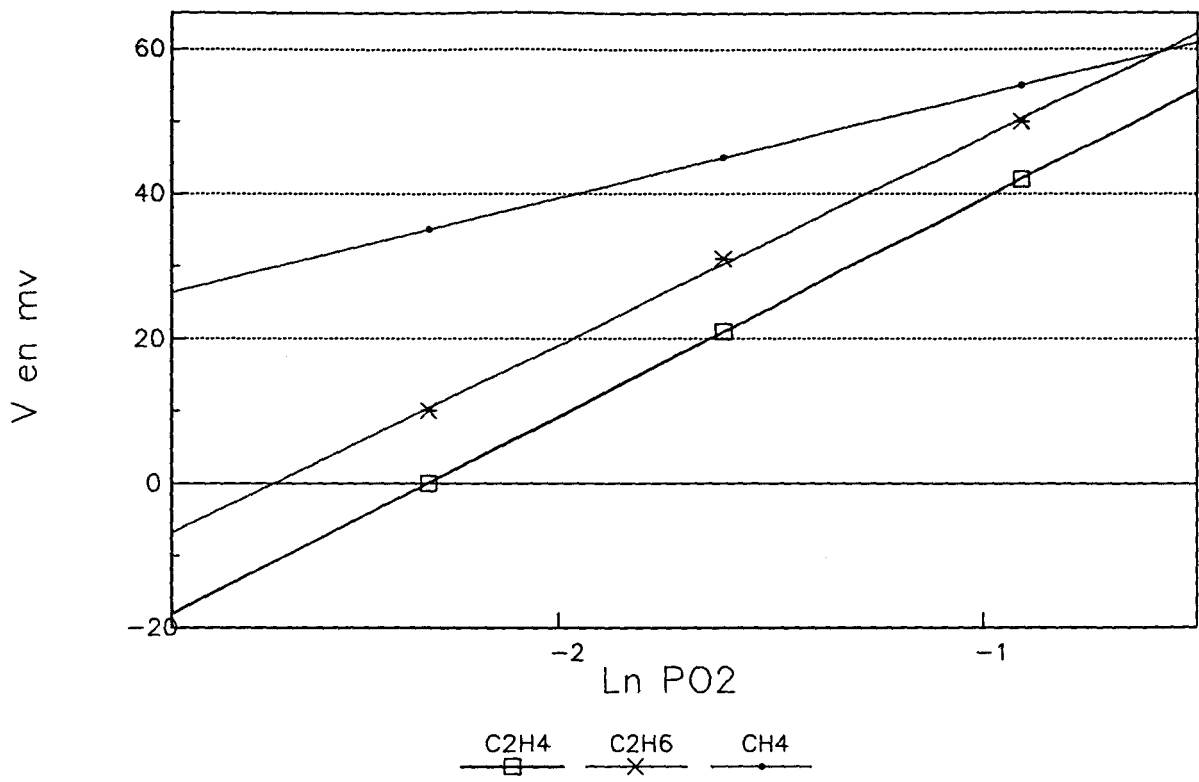


Fig III.12 Evolution du potentiel en fonction de la pression d'oxygène

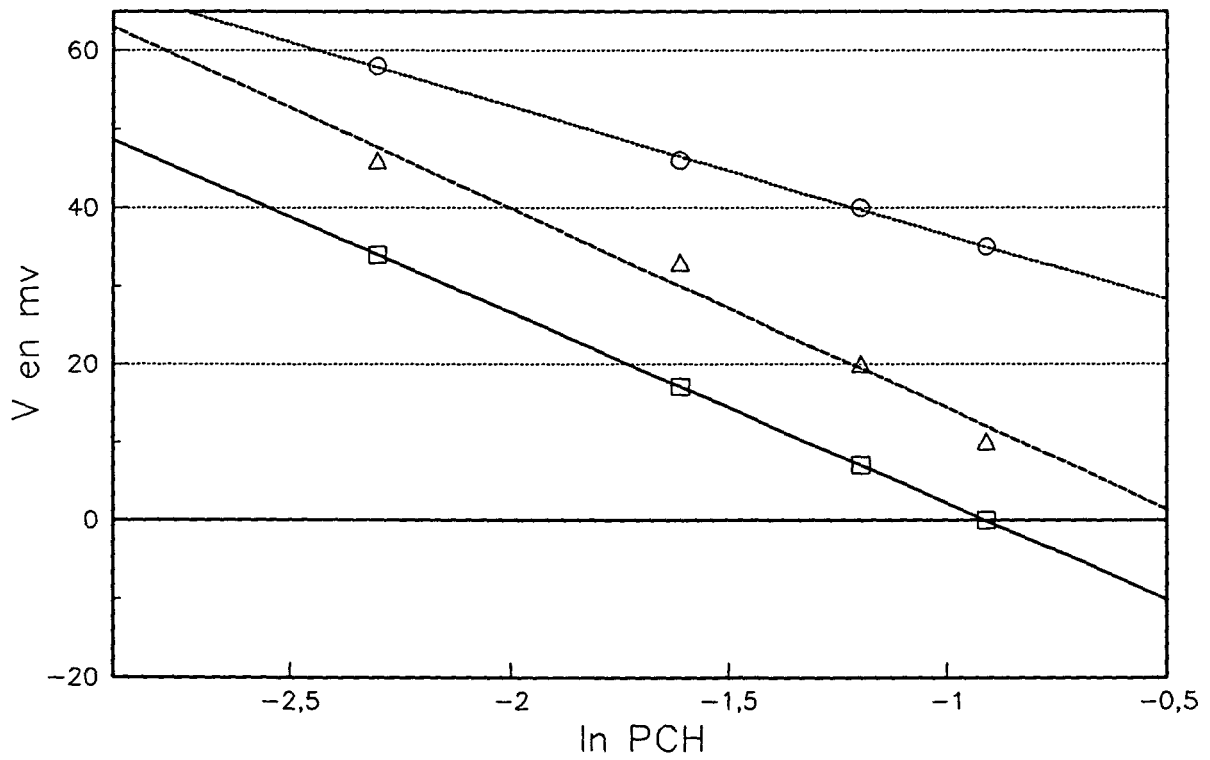


Fig III.13 Evolution du potentiel en fonction de la pression d'hydrocarbure

On obtient bien des droites dont les pentes sont reportées dans le tableau suivant

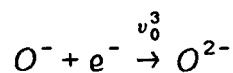
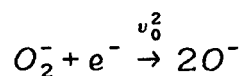
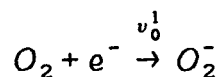
mélange	T°K	P _{HC}	P _{O₂}	P:pente mv	n=kT/eP	espèce oxygène
CH ₄ -O ₂	723	0.1	0.1 à 0.4	14.4	4.3	O ²⁻
CH ₄ -O ₂	723	0.1 à 0.3	0.1	15.9	3.9	O ²⁻
C ₂ H ₆ -O ₂	723	0.1	0.1 à 0.4	29.6	2.2	O ⁻
C ₂ H ₆ -O ₂	723	0.1 à 0.3	0.1	33.2	1.9	O ⁻
C ₂ H ₄ -O ₂	723	0.1	0.1 à 0.4	30.3	2.1	O ⁻
C ₂ H ₄ -O ₂	723	0.1 à 0.3	0.1	245	2.5	O ⁻

Tableau III.3 Nature des espèces oxygène sous mélange réactionnel sur ZrO₂CaO

On constate sur le tableau que dans la gamme de pression utilisée à la température de 723 K, le méthane réagit avec l'espèce O²⁻, tandis que l'éthane et l'éthène réagissent avec O⁻. Nous avons vu cependant (paragraphe IV) que les trois hydrocarbures réagissaient avec les espèces O²⁻.

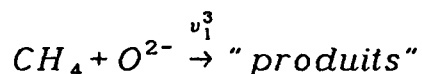
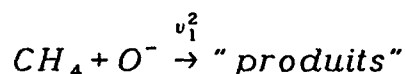
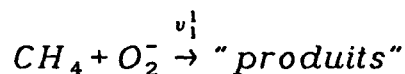
Les résultats peuvent s'interpréter de la façon suivante:

les espèces O²⁻ sont formées par transfert successif des électrons du solide vers l'oxygène chimisorbé selon :

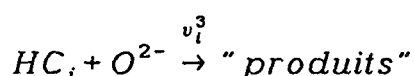
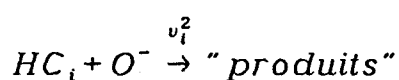
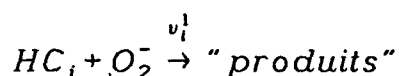


Chacune des espèces est présente en surface, en quantité qui dépend soit de l'équilibre avec la pression d'oxygène, soit de l'état stationnaire avec les réactions de

réduction par les hydrocarbures:



ou plus généralement



avec : $i=1$: méthane

$i=2$: éthane

$i=3$: éthène

Le méthane est moins réactif que l'éthane. Sous mélange CH_4-O_2 , l'espèce active est O^{2-} , ce qui signifie que la vitesse v_0^3 de transformation des O^- en O^{2-} est plus rapide que celle d'attaque des O^- par le méthane (v_1^2)

Pour l'éthane et l'éthylène qui sont beaucoup plus réducteurs que le méthane (Cf paragraphe IV) dans les conditions de pression utilisées, c'est l'espèce O^- qui est active, la vitesse de transformation des O^- en O^{2-} (v_0^3) est plus lente que celle d'attaque des O^- par ces hydrocarbures : v_i^2 avec $i > 1$.

Cependant les valeurs des pressions utilisées pour cette étude sont élevées, car il ne faut pas que la consommation des réactifs rende la pression réelle vu par le catalyseur erronée.

Il est probable qu'à faible pression d'éthane, l'espèce active soit O^{2-} . Un tel changement d'espèce selon les conditions de test a été mis en évidence dans le cas de l'oxydation totale du méthane sur la silice à $400^\circ C$ où on a montré que pour des rapports $P_{O_2}/P_{CH_4} > 4$, l'espèce active étant O_2^- tandis que pour $P_{O_2}/P_{CH_4} < 4$, c'était O^- . [12]

Il est probable par contre que compte tenu de sa grande réactivité l'espèce active pour l'éthylène soit O^- à basse température et quelque soit la pression. Par contre à haute température près de la température d'inversion l'espèce peut être aussi bien O^- que O^{2-} , selon les valeurs des pressions des différents réactifs.

Les produits de réaction : C_2H_6 et C_2H_4 ont une très grande influence sur l'état de la surface. Car si dès que l'éthylène est formé, il réagit avec les O^- plus vite que ces derniers ne se transforment en O^{2-} , il ne restera plus de O^{2-} en surface, et le réactif méthane réagira alors avec les espèces O^- et non plus avec les espèces O^{2-} .

Il doit donc exister dans la réaction du C.O.M. des modifications du mécanisme entre les basses et les hautes conversions. Le mécanisme ne peut être unique

Bibliographies

- [1] Y.Barboux, J.P.Beaufils et J.P.Bonnelle, *J. Chem. Res.* 48-49, 1979
- [2] Y.Barboux, J.P.Beaufils et J.P.Bonnelle, *J. Chem. Res.* 556-581, 1979
- [3] Y.Barboux, Thèse Lille, 425, 1978
- [4] B.Grzybowska, Y.Barboux et J.P.Bonnelle, *J. Chem. Res.* 48-49, 1981
- [5] B.Grzybowska, Y.Barboux et J.P.Bonnelle, *J. Chem. Res.* 650-663, 1981
- [6] J.M.Libre, Y.Barboux, B.Grzybowska et J.P.Bonnelle, *React. Kinetic. Catal.Lett.*, 20, N°3-4, 249, 1982
- [7] Y.Barboux, A.Elamrani et J.P.Bonnelle, *Catal. Today*, 1, 147, 1987
- [8] D.Bouqueniaux, L.Jalowwieki-Duhamel et Y.Barboux, *Studies in surf. Sci. and Catal.*, Elseiver, 82, 419-426, 1994
- [9] N. Boisdron, Thèse Lille, 784,1991
- [10] A.Cherrak, Thèse Lille, 1073, 1993
- [11] A.Cherrak, R.Hubaut et Y. Barboux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 88, N°21, 3241, 1992
- [12] A.Cherrak, R.Hubaut, Y.Barboux, J.P.Bonnelle et R Elamrani, *Proceedings du 1^{er} Colloque Franco-Magrébin de catalyse*, Eds A.Ghorbel et al , Hammamet (Tunisie), II, 205-213, 1993

CHAPITRE IV

DISCUSSION GENERALE

PROPOSITION D'UN MODELE CINETIQUE

DISCUSSION GENERALE

PROPOSITION D'UN MODELE CINETIQUE

I - Modèle des réactions successives limitées par un état stationnaire.

I.1 introduction et résultats bibliographiques

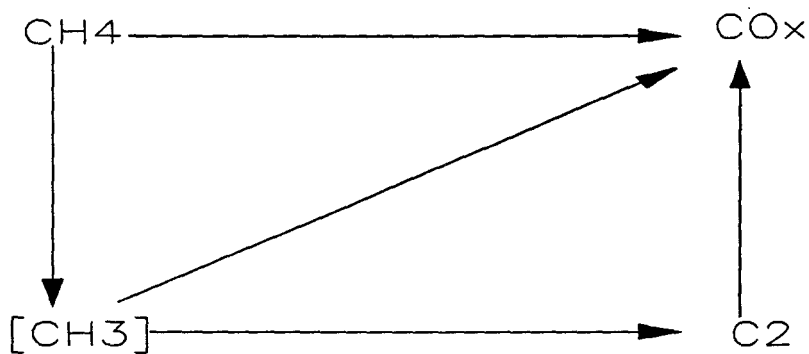
La réaction d'oxydation du méthane peut conduire à un grand nombre de produits. Selon les conditions, on peut passer de produits d'oxydation totale (oxydes de carbone CO_x et H_2O) à une simple dimérisation de CH_4 (éthane ou éthylène, voire des hydrocarbures supérieurs), en passant par des produits d'oxydation partielle (formol et aldéhydes supérieurs, méthanol et alcools supérieurs). Les hydrocarbures, essentiellement les C_2 , nécessitent une température élevée capable d'activer la liaison C-H et une faible quantité d'oxygène (réactif en défaut), pour obtenir pratiquement 100% de conversion en oxygène.

L'origine de tous ces produits est très controversée tant du point de vue de l'intermédiaire (radicaux plus ou moins oxygénés) que de la phase dans laquelle se font certaines réactions. Nous avons résumé dans le tableau I.1 les principales réactions qui peuvent se produire et la phase où il est généralement admis qu'elles ont lieu. Nous avons choisi comme intermédiaire l'espèce oxygène O^- , mais le raisonnement reste identique quelle que soit l'espèce active utilisée.

phase hétérogène	phase homogène
$CH_4 + O^- \xrightarrow{k_{CH_4}} CH_3 + OH + e^-$	$2CH_3 \xrightarrow{\quad} C_2H_6$
$C_2H_6 + O^- \xrightarrow{k_{C_2H_6}} C_2H_5 + OH + e^-$	$CH_3 + O_2 \xrightarrow{\quad} CH_2O + OH$
$C_2H_4 + O^- \xrightarrow{k_{C_2H_4}} C_2H_3 + O + e^-$	$CH_2O + 1/2O_2 \xrightarrow{\quad} HCOOH$
$H_2 + O^- \xrightarrow{k_{H_2}} H_2O + e^-$	$HCOOH \xrightarrow{\quad} CO + H_2O$
$CO + O^- \xrightarrow{k_{CO}} CO_2 + e^-$	$C_2H_5 \xrightarrow{\quad} C_2H_4 + H \cdot$
	$2H \cdot \xrightarrow{\quad} H_2$
	$C_2H_4O + 5/2O_2 \xrightarrow{\quad} 2CO_2 + 2H_2O$

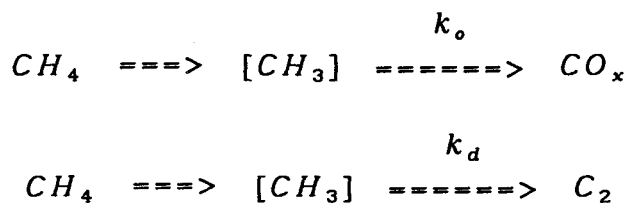
Tableau IV.1

La formation de ces oxydes de carbone peut provenir soit de l'oxydation directe des radicaux formés à partir du méthane soit de l'oxydation des C₂ obtenus. Le schéma 1 est le schéma général le plus simple que l'on puisse imaginer dans les conditions de la réaction d'oxydation dimérisante du méthane (ou C.O.M pour couplage oxydant du méthane).



Schema 1

Il est évident que le but du couplage oxydant du méthane est d'obtenir une sélectivité élevée en C₂ pour des conversions en méthane les plus grandes possibles. Il faut donc réduire au maximum la formation des CO_x. Le problème à résoudre n'est donc pas le même selon que cette formation a lieu directement à partir du méthane ou à partir des hydrocarbures supérieurs. Dans le premier cas, il s'agit de réactions parallèles:



et il faut trouver des conditions favorisant un grand rapport k_d/k_o.

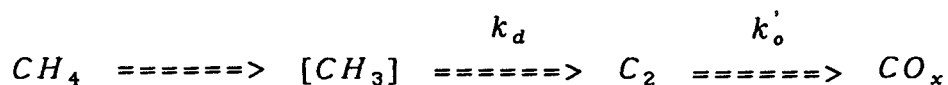
avec;

k_d = constante de vitesse de la dimérisation

k_o = constante de vitesse de l'oxydation.

Quelle que soit la phase où s'effectue cette compétition.

Dans le second cas, il s'agit de réactions successives:

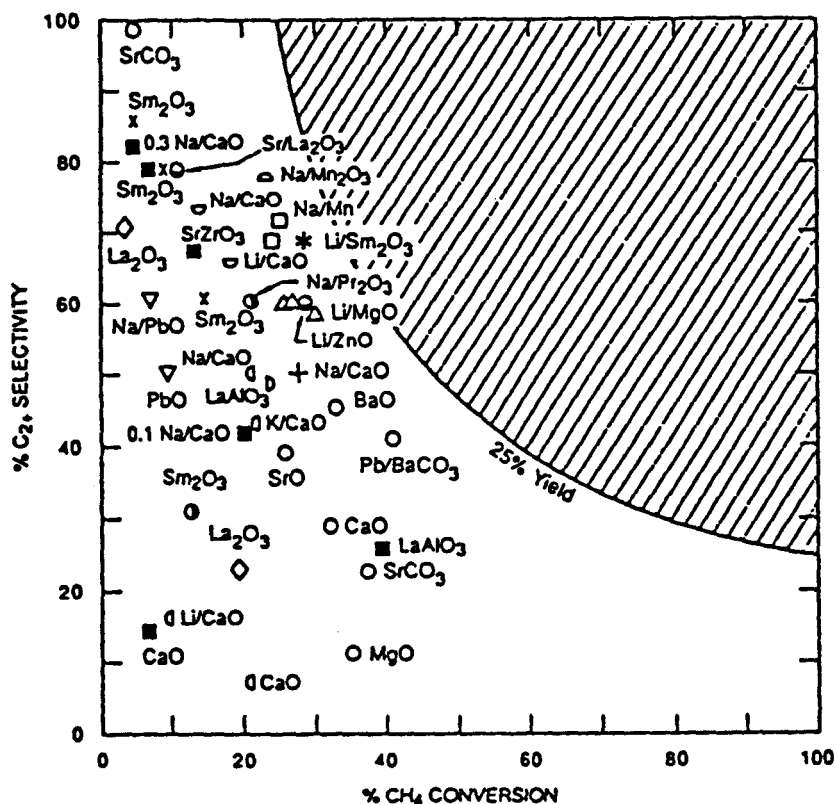


Et il est important de connaître la phase où chaque réaction prend place, la réactivité relative des espèces méthyles intermédiaires d'une part et des C₂ d'autre part, ainsi que les conditions d'une compétition éventuelle entre CH₄ et C₂ si ces réactions se font en phase hétérogène. Il est clair que, dans le second cas, il peut exister une limite rédhibitoire au rendement en C₂ si ces derniers se trouvent être constamment plus réactifs que le méthane.

Depuis les travaux pionniers de Keller et Bashin en 1982 [1], le couplage oxydant du méthane a fait l'objet de très nombreuses recherches. A partir d'une étude théorique Labinger et Ott [2] ont postulé que le rendement en C_2 dans cette réaction ne pouvait dépasser une limite théorique de 30%. McCarty et coll. [3] ont récemment confirmé ces prévisions en compilant un grand nombre de résultats expérimentaux (figure IV.1) et en montrant que le rendement en C_2 obtenu lors d'un unique passage des gaz réactionnels sur le lit catalytique, n'excède jamais 25% quel que soit le catalyseur utilisé et les conditions opératoires employées. Si cette limitation était due exclusivement, ou en tous cas principalement, à des réactions prenant place dans la phase homogène, il devrait être possible, en jouant sur les paramètres cinétiques de ces réactions (réduction du volume post catalytique, chute rapide de la température à l'arrière du catalyseur...) de diminuer, voire annuler, les réactions parasites causant ce faible rendement en C_2 . De nombreuses tentatives, toutes vouées jusqu'ici à l'échec, ont d'ailleurs été faites, comme de remplir d'inerte ces volumes post catalytiques [4]. Burch et Tsang affirment que cette dernière technique, réalisée avec du SiC doit réduire notablement l'oxydation des hydrocarbures produits. Jusqu'ici, la hiérarchie des vitesses observées, aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène, est en faveur des C_2 mais aucune technique utilisée pour le moment ne permet de dire si l'éthane et l'éthylène issus de la dimérisation du méthane sont en compétition avec le méthane sur le catalyseur. En effet, les techniques dites "in situ" sont capables de donner des renseignements sur les intermédiaires réactionnels et les mécanismes possibles mais ne disent rien sur l'état du catalyseur; inversement, les techniques "ex situ" nous renseignent bien sur la surface catalytique mais ignorent les réactions. Moggridge et coll. [5] étudient par D.R.X (technique in situ) la réaction de dimérisation du méthane sur un oxyde de manganèse promu et trouvent une corrélation entre la présence de la phase Mn_3O_4 et l'activité en C.O.M. Statman et coll. [6] mettent en évidence par la technique T.A.P -Transcient Analysis of Products-(technique ex situ), une compétition d'adsorption entre méthane, éthane et éthylène [6].

La technique du potentiel de surface apparait comme une excellente technique qui permet de déterminer, quelle que soit l'atmosphère (oxygène, hydrocarbures ou mélanges variés), la nature des espèces actives adsorbées et la réactivité relative de n'importe quel hydrocarbure avec ces espèces. Cette technique est donc capable de suivre l'évolution de

la surface catalytique sous l'action du véritable mélange réactionnel et permet de comparer l'évolution physique de la surface avec l'évolution chimique des réactifs observée dans les tests catalytiques.



RA-2614-9C

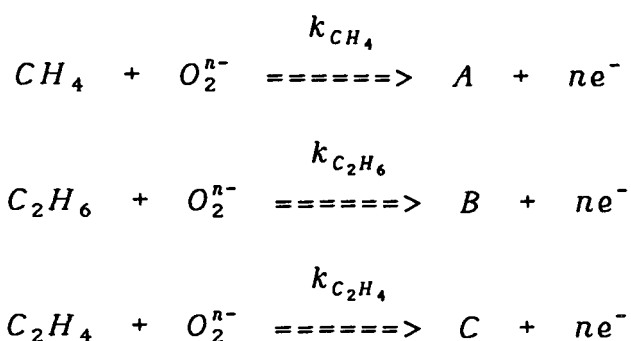
Figure IV.1: Courbe tirée de la communication de J.C.McCarty, A.B.McEwen, M.A.Quinlan, New developments in selective oxidation, Rimini, Septembre 1989 [3]

I.2 - Présentation du modèle

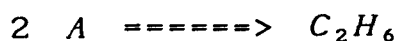
Un point intéressant concerne la compétition entre les produits eux-mêmes. En effet, même si la réaction du méthane avec les espèces oxygènes est plus lente que les réactions de l'éthane et de l'éthylène, ce qui limite de manière rédhibitoire le rendement en C_2 , il faut également tenir compte de la compétition entre l'éthylène et l'éthane.

Le modèle de réaction successives ci-dessous développé tient compte du fait que méthane, éthane et éthylène sont capables de réagir avec les espèces formées.

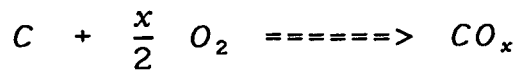
Cette réaction s'accompagnant alors d'une variation du potentiel de surface:



Où $(O_2)^{n-}$ représente l'espèce oxygène active, A et B sont des produits intermédiaires non chargés qui donnent naissance, soit sur la surface soit dans la phase gaz, respectivement à l'éthane et à l'éthylène tel que:



La transformation des entités A et B n'est pas une étape limitante. C est également un intermédiaire non chargé qui doit évoluer par réaction avec l'oxygène gazeux vers des produits d'oxydation totale selon l'équation:



Nous avons pu vérifier que sur tous les catalyseurs utilisés, les C₂ réagissent plus rapidement que le méthane (chapitre III).

Compte tenu de la réactivité supérieure des produits, éthane et éthylène, avec les espèces oxygène, on observe une limitation des quantités de C₂ lorsque la conversion du méthane croît et à très grande conversion, on doit tendre vers un état stationnaire [7-8], dans lequel les vitesses d'apparition et de disparition des produits intermédiaires C₂H₆ et C₂H₄ sont égales. Si on appelle v_{CH_4} , $v_{C_2H_6}$ et $v_{C_2H_4}$ les vitesses respectives d'attaque des espèces oxygène par les hydrocarbures, on a:

$$v_{CH_4} = k_{CH_4} \cdot P_{CH_4} \cdot [O_2^{n-}]$$

$$v_{C_2H_6} = k_{C_2H_6} \cdot P_{C_2H_6} \cdot [O_2^{n-}]$$

$$v_{C_2H_4} = k_{C_2H_4} \cdot P_{C_2H_4} \cdot [O_2^{n-}]$$

Comme les réactions successives sont:



A l'état stationnaire, on a:

$$v_{CH_4} = 2 v_{C_2H_6} = 2 v_{C_2H_4}$$

Soit:

$$k_{CH_4} \cdot P_{CH_4} [O_2^{n-}] = 2k_{C_2H_6} \cdot P_{C_2H_6} \cdot [O_2^{n-}] = 2k_{C_2H_4} \cdot P_{C_2H_4} \cdot [O_2^{n-}]$$

Ainsi, les rapports des pressions partielles du réactif aux produits à la sortie du réacteur devraient tendre vers une limite constante, indépendamment du temps de contact, de la pression de méthane, de la pression et de la conversion de l'oxygène:

$$\frac{P_{CH_4}}{P_{C_2H_6}} = 2 \frac{k_{C_2H_6}}{k_{CH_4}}$$

et

$$\frac{P_{C_2H_6}}{P_{C_2H_4}} = \frac{k_{C_2H_4}}{k_{C_2H_6}}$$

I.3 Application à Sm_2O_3

Les travaux d'Ahmed Cherrak [7 et 8] ont montré que le rapport des pressions $P_{CH_4} / 2P_{C_2H_6}$ (état stationnaire) tend vers une limite lorsque la conversion croît. Cette limite dépend de la température elle est comprise entre 15 et 30 entre 973 et 873 K.

Ahmed Cherrak a comparé le rapport des pressions au rapport des constantes de vitesse d'attaque des espèces O^{2-} adsorbées à la surface de l'oxyde de samarium, vitesses déterminées par mesure du potentiel de surface. Il a trouvé une relativement bonne corrélation : $k_{C_2H_6} / k_{CH_4}$ étant voisin de 10 à 773 K.

La concordance entre deux résultats issus de deux techniques tout à fait différentes :

- le rapport des pressions $P_{CH_4}/P_{C_2H_6}$ obtenu en sortie de réacteur catalytique
- Le rapport des constantes de vitesse d'attaque des espèces oxygène adsorbées, vitesses déterminées par mesure de potentiel de surface

est un bon argument en faveur de la validité du modèle de l'état stationnaire des réactions successives, sur l'oxyde de samarium.

Des résultats comparables ont été également obtenus sur la silice, bien que ce catalyseur soit beaucoup moins sélectif que Sm_2O_3 .

I.4 Généralisation aux autres systèmes de la littérature

Un certain nombre de résultats obtenus sur divers catalyseurs de la bibliographie a été reporté dans la figure IV.2

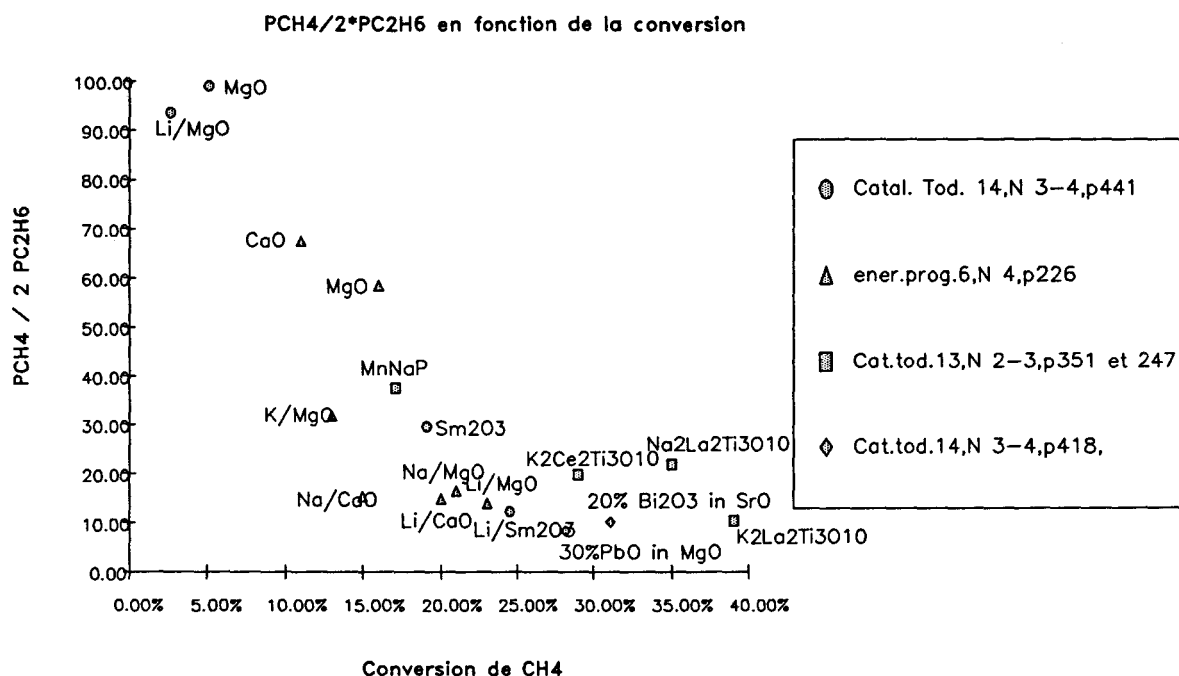


Fig IV.2 ($P_{CH_4} / 2 P_{C_2H_6}$) en fonction de la conversion CH₄

Nous pouvons constater sur ce graphe que comme dans le cas de l'oxyde de samarium, le rapport ($P_{CH_4} / 2 P_{C_2H_6}$) diminue lorsque la conversion en méthane augmente, et tend vers une limite comprise entre 10 et 30.

Si on accepte la séquence précédemment proposée:



Ainsi que le modèle qui conduit à un état stationnaire lorsque cet état est atteint:

$$k_{C_2H_6} P_{C_2H_6} = k_{C_2H_4} P_{C_2H_4}$$

Ce qui donne une limitation du rapport:

$$\frac{P_{C_2H_6}}{P_{C_2H_4}} = \frac{k_{C_2H_4}}{k_{C_2H_6}}$$

La Figure IV.3 montre les valeurs du rapport $P_{C_2H_6} / P_{C_2H_4}$ calculé pour différents échantillons de la bibliographie en fonction de la conversion.

On peut distinguer deux types de catalyseurs : les uns pour lesquels le rapport est supérieur à 1 ce sont les catalyseurs dont les performances sont mauvaises et d'autres pour lesquels ce rapport est inférieur à 1, ce sont ces catalyseurs qui présentent les meilleures performances.

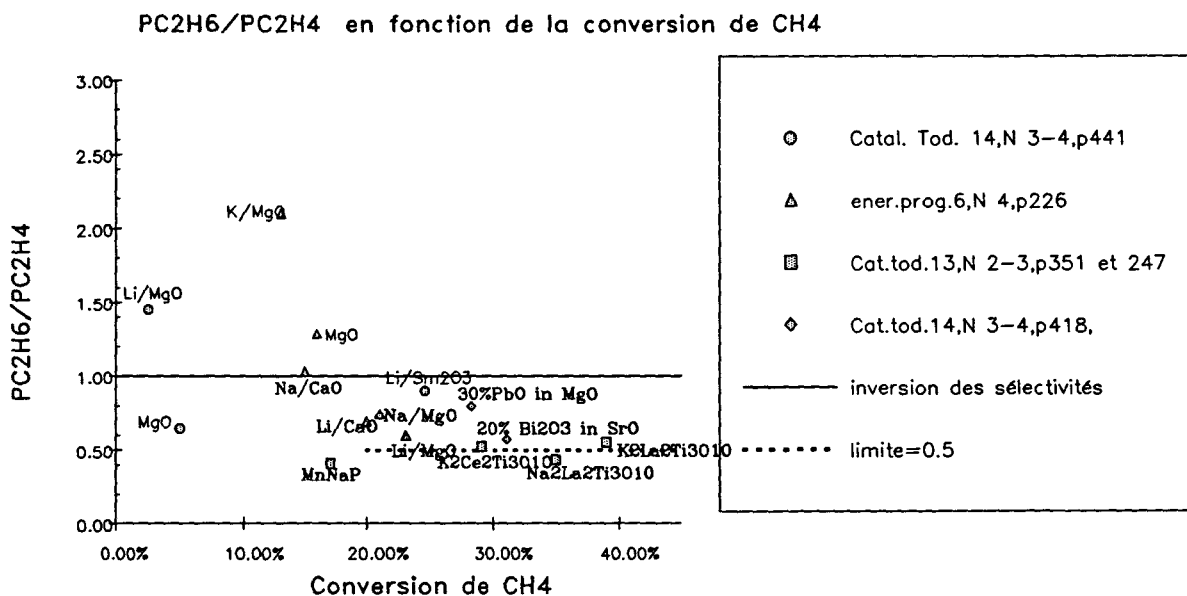
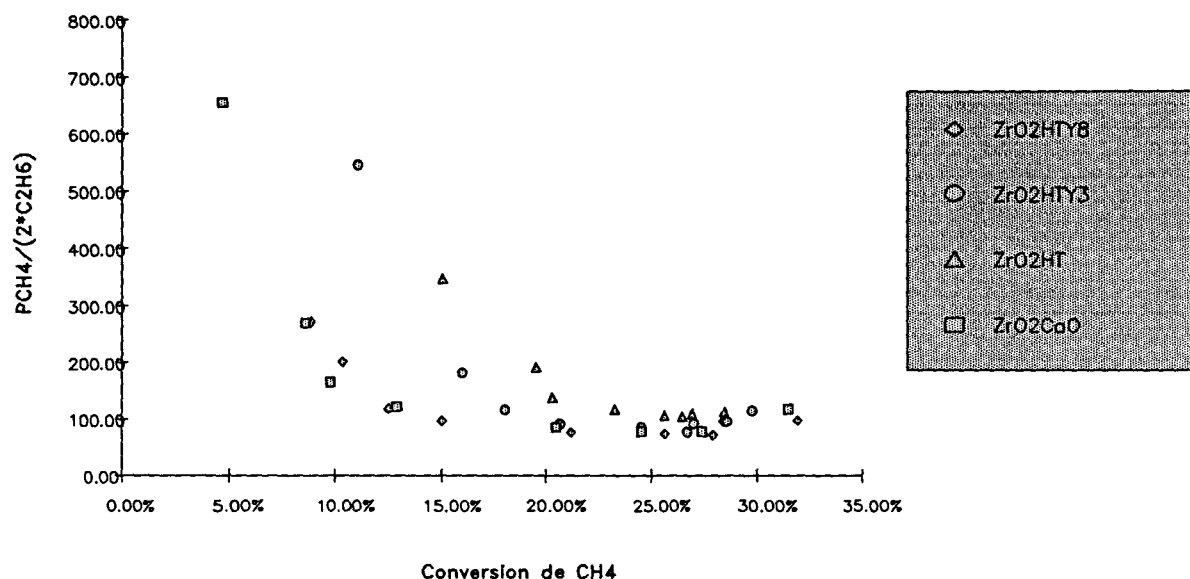


Fig IV.3 $P_{C_2H_6} / P_{C_2H_4}$ en fonction de la conversion en CH4

I.5 Application aux zircons

Les rapports des pressions $P_{CH_4} / 2P_{C_2H_6}$ obtenus en sortie de réacteur dans le test catalytique, réalisé sur zircon, en fonction de la conversion sont donnés dans la figure IV.4

PCH₄/(2*PC₂H₆) en fonction de la conversion en CH₄



FigIV.4 Variation de PCH₄/(2*PC₂H₆) en fonction de la Conversion en CH₄

On peut constater sur ce graphe que comme dans le cas de l'oxyde de samarium ou des autres résultats de la littérature, le rapport des pressions tend vers une limite lorsque la conversion augmente. La limite est égale à 75, valeur beaucoup plus grande que celle observée sur des bons catalyseurs de dimérisation oxydante du méthane (Sm₂O₃ et autres) pour lesquels cette limite est plus proche de 10

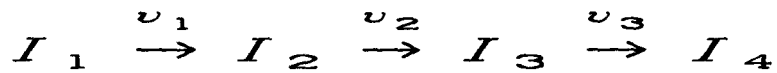
La valeur du rapport des constantes de vitesse est également très éloignée de celle du rapport des constantes de vitesse d'attaque des O²⁻ superficiels par le méthane et l'éthane (Cf chapitre III) $k_{C_2H_6}/k_{CH_4}$ compris entre 2 et 5 à 723 K (Cf chapitre III tableau III.1)

Contrairement au cas de l'oxyde de samarium et de la silice [7 à 9], le modèle de l'état stationnaire ne décrit donc pas les résultats cinétiques obtenus sur les zircons dopés.

II - Modèle de réactions successives d'ordre 1

Ce modèle reprend les réactions successives dans lesquelles les hydrocarbures CH₄, C₂H₆ et C₂H₄ réagissent avec la même espèce oxygène, sans appliquer l'approximation de l'état stationnaire à C₂H₆ et C₂H₄.

Généralement les réactions s'écrivent :



les vitesses s'écrivent

$$\frac{dC_1}{dt} = -v_1$$

$$\frac{dC_2}{dt} = v_1 - v_2$$

$$\frac{dC_3}{dt} = v_2 - v_3$$

$$\frac{dC_4}{dt} = v_3$$

Réactions d'ordre 1

	I_1	$\xrightarrow{v_1}$	I_2	$\xrightarrow{v_2}$	I_3	$\xrightarrow{v_3}$	I_4
Conditions initiales	C ₀		0		0		0
Constantes			k ₁		k ₂		k ₃
Ordre			1		1		1

$$\frac{dC_1}{dt} = -k_1 C_1$$

$$\frac{dC_2}{dt} = k_1 C_1 - k_2 C_2$$

$$\frac{dC_3}{dt} = k_2 C_2 - k_3 C_3$$

$$\frac{dC_4}{dt} = k_3 C_3$$

on obtient les résultats suivants [10] :

$$C_1 = C_0 \exp(-k_1 t)$$

$$C_2 = C_0 k_1 \left[\frac{1}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{1}{k_1 - k_2} \exp(-k_2 t) \right]$$

$$C_3 = C_0 k_1 k_2 \left[\frac{\exp(-k_1 t)}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} + \frac{\exp(-k_2 t)}{(k_1 - k_2)(k_3 - k_2)} + \frac{\exp(-k_3 t)}{(k_1 - k_3)(k_2 - k_3)} \right]$$

$$C_4 = C_0 - \frac{k_2 k_3 C_0}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_1)} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1 k_3 C_0}{(k_2 - k_1)(k_3 - k_2)} \exp(-k_2 t) + \frac{k_1 k_2 C_0}{(k_3 - k_1)(k_3 - k_2)} \exp(-k_3 t)$$

Afin d'exploiter les résultats, on opère un changement de variable:

$$\theta = k_1 t \text{ et on pose } \alpha = \frac{k_2}{k_1} \quad \beta = \frac{k_3}{k_2}$$

$$X = \frac{C_1}{C_0} \quad Y = \frac{C_2}{C_0} \quad Z = \frac{C_3}{C_0} \quad W = \frac{C_4}{C_0}$$

on obtient les fonctions suivantes:

$$X = \exp(-\theta)$$

$$Y = \frac{1}{(\alpha - 1)} [\exp(-\theta) - \exp(-\alpha\theta)]$$

$$Z = \left[\frac{\alpha}{(\alpha - 1)(\alpha\beta - 1)} \exp(-\theta) \right] - \left[\frac{1}{(\alpha - 1)(\beta - 1)} \exp(-\alpha\theta) \right] + \left[\frac{1}{(\beta - 1)(\alpha\beta - 1)} \exp(-\alpha\beta\theta) \right]$$

$$W = 1 - \left[\frac{\alpha}{(\alpha - 1)(\alpha\beta - 1)} \exp(-\theta) \right] + \left[\frac{1}{(\alpha - 1)(\beta - 1)} \exp(-\alpha\theta) \right] - \left[\frac{1}{(\beta - 1)(\alpha\beta - 1)} \exp(-\alpha\beta\theta) \right]$$

La figure IV.5 nous donne un aperçu de la variation de ces fonctions avec $\alpha = 5$ et $\beta = 0.5$

$$k_2/k_1=5 \text{ et } k_3/k_2=0.5$$

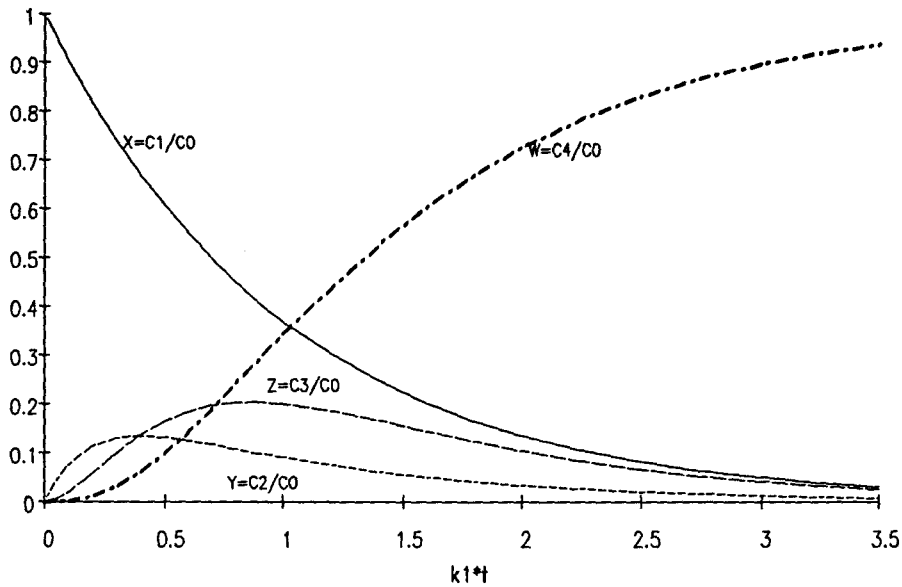
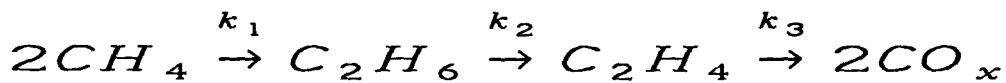


Fig IV.5 Evolution des fonctions X,Y,Z et W en fonction de θ

III - Application du modèle à l'oxydation dimérisante du méthane

On applique le modèle au cas du CH_4



La réaction concernant le méthane passe par l'intermédiaire A (Cf paragraphe II). Cette réaction comme le montre l'étude en potentiel de surface (FIG III.9) est d'ordre 1 par rapport au méthane. On peut donc appliquer un modèle de réactions successives d'ordre 1 à la dimérisation oxydante du méthane.

$$\text{Conversion de } \text{CH}_4: C = \frac{C_0 - C_1}{C_0} = 1 - \frac{C_1}{C_0} = 1 - X$$

D'où $X=1-C$

On remplace X soit $\exp(-\theta)$ par $(1-C)$, on en déduit les relations suivantes:

$$S_{C_2H_6} = \frac{C_2}{C_0 - C_1} = \frac{\frac{C_2}{C_0}}{1 - \frac{C_1}{C_0}} = \frac{Y}{1 - X} = \frac{Y}{C}$$

D'où:

$$S_{C_2H_6} = \frac{1}{C} \frac{1}{(\alpha - 1)} [(1 - C) - (1 - C)^\alpha]$$

$$S_{C_2H_4} = \frac{C_3}{C_0 - C_1} = \frac{\frac{C_3}{C_0}}{1 - \frac{C_1}{C_0}} = \frac{Z}{1 - X} = \frac{Z}{C}$$

D'où

$$S_{C_2H_4} = \frac{1}{C} \left\{ \left(\frac{\alpha}{(\alpha - 1)(\alpha\beta - 1)} (1 - C) \right) - \left(\frac{1}{(\alpha - 1)(\beta - 1)} (1 - C)^\alpha \right) + \left(\frac{1}{(\beta - 1)(\alpha\beta - 1)} (1 - C)^{\alpha\beta} \right) \right\}$$

$$S_{CO_x} = \frac{C_4}{C_0 - C_1} = \frac{\frac{C_4}{C_0}}{1 - \frac{C_1}{C_0}} = \frac{W}{1 - X} = \frac{W}{C}$$

D'où

$$S_{CO_x} = \frac{1}{C} \left\{ 1 - \left[\left(\frac{\alpha}{(\alpha - 1)(\alpha\beta - 1)} (1 - C) \right) \right] + \left[\left(\frac{1}{(\alpha - 1)(\beta - 1)} (1 - C)^\alpha \right) \right] - \left[\left(\frac{1}{(\beta - 1)(\alpha\beta - 1)} (1 - C)^{\alpha\beta} \right) \right] \right\}$$

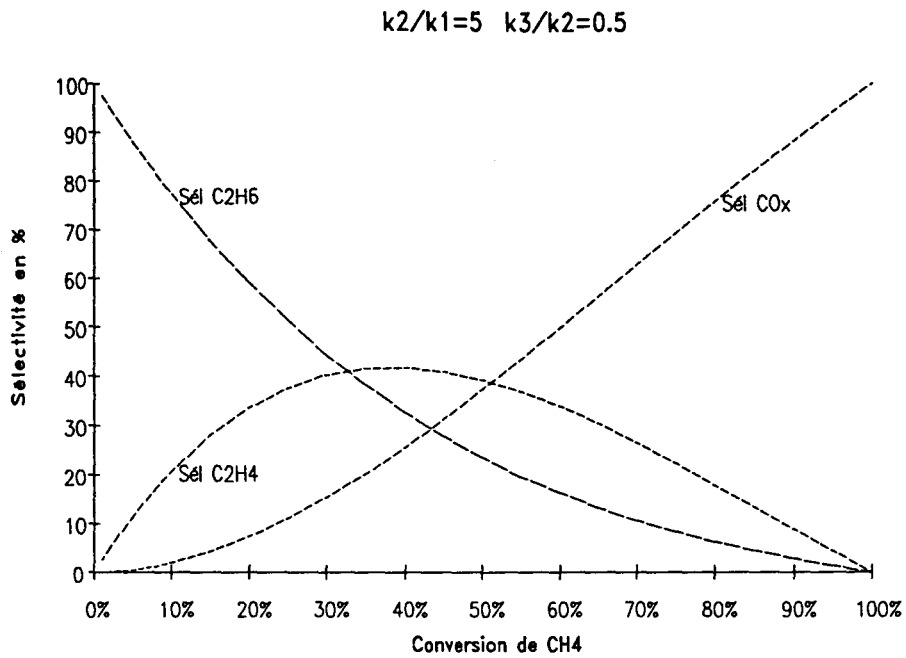


Fig IV.6 Sélectivités des produits en fonction de la conversion pour $\alpha=5$ et $\beta=0.5$.

Le rendement en C_2 s'exprime par:

$$R_{C_2} = C * (S_{C_2H_6} + S_{C_2H_4})$$

$$R_{C_2} = \left\{ \left(\left(\frac{1}{(\alpha-1)} + \frac{\alpha}{(\alpha-1)(\alpha\beta-1)} \right) (1-C) \right) - \left(\left(\frac{1}{(\alpha-1)} + \frac{1}{(\alpha-1)(\beta-1)} \right) (1-C)^\alpha \right) + \left(\frac{1}{(\beta-1)(\alpha\beta-1)} (1-C)^{\alpha\beta} \right) \right\}$$

La figure IV.7 nous donne quelques exemples de variation du rendement en fonction des valeurs de α et β .

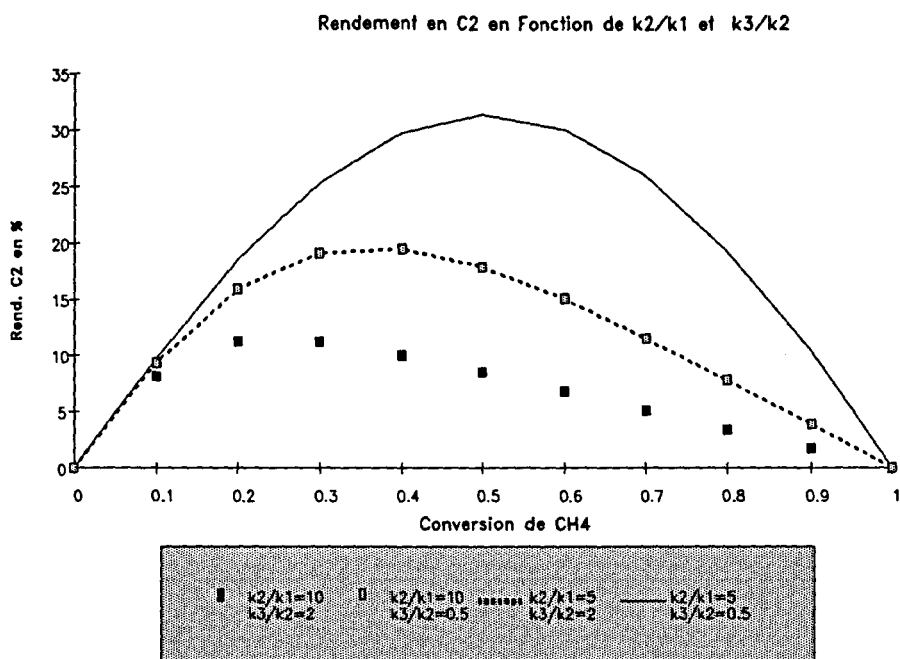


Fig IV.7 Rendement en C₂ en fonction de α et β

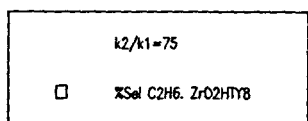
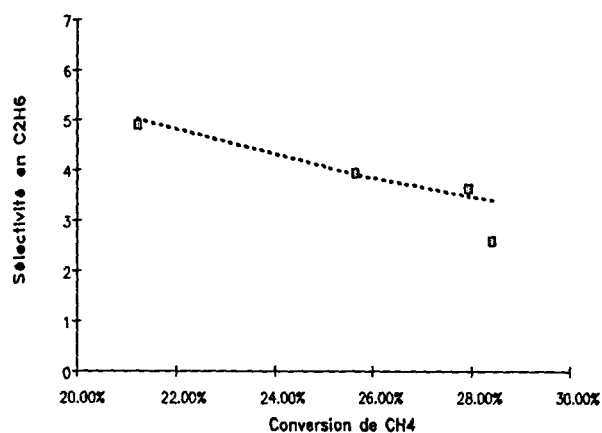
Ces courbes montrent que le rendement augmente lorsque les valeurs de α et β diminuent. En effet, le maximum de sélectivité en C₂ sera donc obtenu pour des valeurs de α et β les plus faibles possibles. On peut donc conclure que les valeurs de α et β obtenues à partir d'une série de points expérimentaux pour chaque catalyseur permettent de comparer ces derniers entre eux.

IV - Comparaison du modèle et des résultats catalytiques

IV.1 Comparaison des sélectivités en C₂H₆

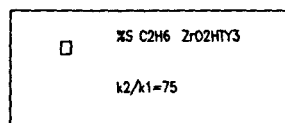
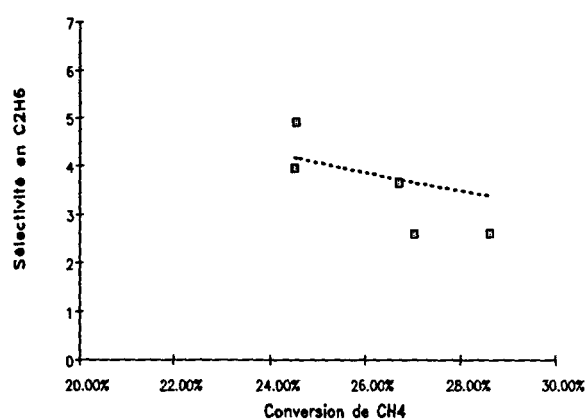
Les figures VI.8(a,b,c,d) représentent la sélectivité en C₂H₆ en fonction de la conversion en CH₄ obtenues pour chacun des catalyseurs étudiés

Comparaison des sélectivités en C2H6, résultats catalytiques et modèle théorique



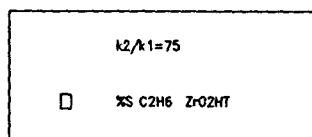
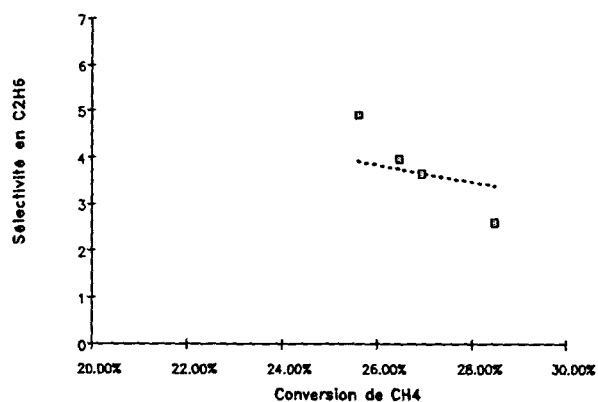
FigIV.8a

comparaison des sélectivité en C2H6, résultats catalytiques et modèle théorique



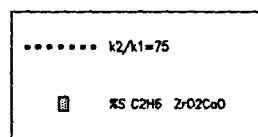
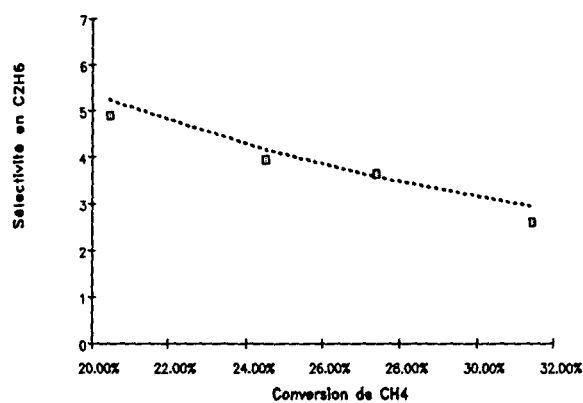
FigIV.8b

Comparaison des sélectivités en C2H6 , résultats catalytiques et modèle théorique



FigV.8c

Comparaison des sélectivités en C2H6 , résultats catalytiques et modèle théorique



FigIV.8d

FigIV.8(a,b,c,d) Comparaison des sélectivités en C2H6
résultats catalytiques et modèle cinétique
pour les différents échantillons

Pour chaque point expérimental il est possible grâce à l'équation théorique :

$$S_{C_2H_6} = \frac{1}{C} \frac{1}{(\alpha - 1)} [(1 - C) - (1 - C)^\alpha]$$

de déterminer une valeur de α , si le modèle est juste $\alpha = k_{C_2H_6} / k_{CH_4}$ doit être une constante, en effet les sélectivités et conversion ont été mesurées à des températures différentes, mais néanmoins pas très éloignées. De plus les mesures de potentiel de surface ont montré que les énergies d'activation des deux constantes étaient égales, comme d'ailleurs cela a déjà été observé dans des travaux précédents du laboratoire sur d'autres oxydes [7 à 9].

Nous avons calculé α en minimisant les erreurs relatives entre les sélectivités observées et théoriques sur l'ensemble des points. La courbe obtenue avec cette valeur de α est représentée en pointillés sur les différents graphes.

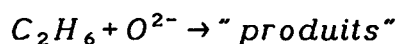
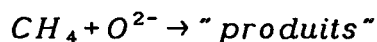
Les quatre échantillons n'ont pas le même comportement. Ces résultats appellent plusieurs remarques.

-Pour les échantillons ZrO_2HTY8 et ZrO_2CaO , il existe une très bonne corrélation entre le modèle théorique et les résultats expérimentaux. Ce qui n'est pas du tout le cas des deux autres échantillons qui conduisent à des valeurs de α dépendant fortement de la conversion

-pour les deux échantillons pour lesquels le modèle est valable, la valeur de $\alpha = k_{C_2H_6} / k_{CH_4}$ est égale à 75 valeur trouvée dans le modèle de l'état stationnaire présenté précédemment pour les quatre échantillons. Nous avons déjà mentionné alors la divergence avec les mesures de potentiel qui donnaient une valeur de α comprise entre 2 et 5 à 723 K.

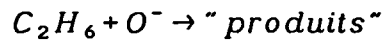
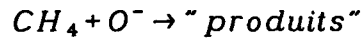
-Cette divergence peut s'expliquer de deux façons.

*Dans les mesures de potentiel de surface, les vitesses mesurées sont celles des réactions



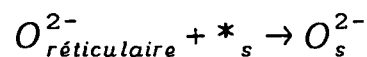
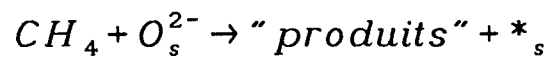
or nous avons vu que si en conditions de vitesse initiale (faible conversion de

CH₄) l'espèce active étant bien O²⁻, avec le mélange C₂H₆-O₂ l'espèce active est O⁻. Les vitesses déterminées à partir des mesures catalytiques seraient dans ce cas



Les réactions n'étant pas les mêmes puisque l'espèce oxygène n'est pas la même, les rapport des vitesses mesurées par les deux techniques ne peuvent donc pas être les mêmes.

* Une autre possibilité pour expliquer cette divergence provient également de la mesure des vitesses par la méthode de potentiel de surface. Les échantillons sont des conducteurs ioniques. Lors de l'introduction de méthane ou d'éthane en absence d'oxygène gazeux le potentiel diminue par consommation des O²⁻ superficiels, mais les lacunes formées peuvent aussitôt être comblées par des oxygènes du réseau. La variation apparente du potentiel est alors la somme de deux effets de signe opposé:



*_s représentant une lacune

Le rapport des vitesses mesurées avec l'éthane et le méthane ne serait pas dans ce cas le rapport des vitesses d'attaque des O²⁻.

Ces deux hypothèses ne permettent pas d'expliquer la bonne concordance observée entre les énergies d'activation des vitesses d'attaque des O²⁻ par le méthane déterminées par potentiel de surface et les énergies d'activation des réactions catalytiques obtenues en test (Cf tableau IV.2)

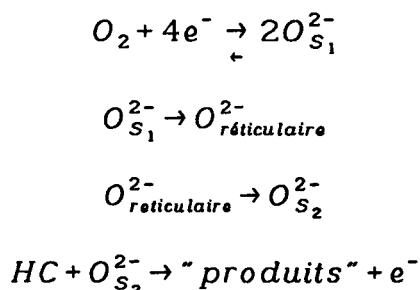
Ea en Kcal.mol ⁻¹	ZrO ₂ CaO	ZrO ₂ HT	ZrO ₂ HTY3	ZrO ₂ HTY8
mesure de potentiel de surface sous méthane	23	21	19	11
test catalytique	24.2	22.4	16.8	16.2
conduction ionique	26.5	21.4	21.6	25.3

Tableau IV.2 Energie d'activation des différentes techniques pour les différents échantillons

Cette concordance était un bon argument en faveur du mécanisme des réactions compétitives des différents hydrocarbures sur les sites oxydés de même nature. De plus les ordres de la réaction catalytique d'oxydation du méthane : 0 pour l'oxygène et 1 pour le méthane (Cf Chapitre 2) allaient également dans le même sens.

Cependant les mesures de potentiel sous régime catalytique, montrent que sous hydrocarbure-oxygène, même à faible conversion, la surface n'est pas très oxydée, en effet la valeur de potentiel est intermédiaire entre la surface complètement oxydée ou réduite. Dans l'hypothèse où la réaction fait intervenir des sites oxydés superficiels, les ordres devraient être complexes et compris entre 0 et 1 pour l'oxygène et le méthane, ce qui n'est pas le cas.

Un ordre nul par rapport à l'oxygène pourrait s'expliquer par un mécanisme de réoxydation des sites par l'intérieur du réseau et non pas directement par l'oxygène gazeux. On aurait dans ce cas le mécanisme suivant:



La vitesse déterminante serait dans ce cas la vitesse de réoxydation des sites de surface S_2 par les oxygène du réseau, grand réservoir tampon, d'où un ordre nul par rapport à l'oxygène et une énergie d'activation proche de l'énergie de migration des oxygène dans le réseau. C'est en effet ce qu'on observe sur le tableau IV.2, il y a une bonne concordance entre les énergies d'activation déterminées par les trois méthodes.

Ce mécanisme rend compte de toutes les mesures effectuées, il n'est pas du tout en contradiction avec le mécanisme des réactions successives proposé, puisqu'il ne concerne que l'étape de réoxydation des sites.

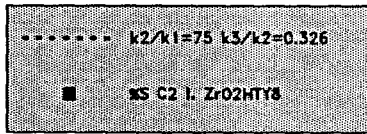
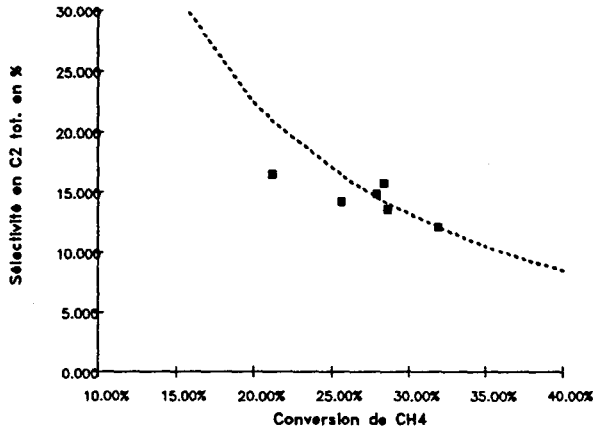
En ce qui concerne les échantillons ZrO_2HTY3 et ZrO_2HT il n'est pas possible de déterminer une valeur de α identique pour les différents points expérimentaux. Ceci peut s'expliquer soit par un changement de mécanisme par exemple passage progressif de l'espèce O^{2-} à l'espèce O^- lorsque la conversion augmente, soit une différence des énergies d'activation des constantes de vitesse $k_{C_2H_6}$ et k_{CH_4} soit à une différence dans le mécanisme de production des espèces oxygène actives.

Néanmoins les échantillons ZrO_2HTY3 et ZrO_2HT n'ont pas un comportement radicalement différent des deux autres puisque le modèle de l'état stationnaire conduit pour ces deux échantillons à une valeur voisine de $\alpha=75$.

IV.2 Comparaison des sélectivités en C_2

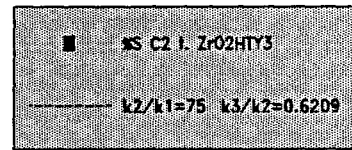
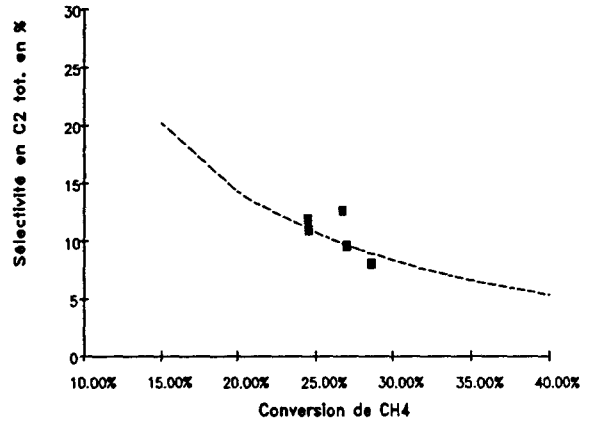
Les figures VI.9(a,b,c,d) nous donnent les "maxima" de sélectivité en C_2 en fonction de la conversion en CH_4 obtenus pour chaque catalyseur étudié et le couple α et β associé à l'ensemble de ces "maxima". Ce couple α et β est visualisé par une courbe correspondant à la sélectivité en C_2 théorique obtenue pour ces valeurs de α et β en fonction de la conversion en CH_4 .

ZrO₂HTYB + Modèle théorique



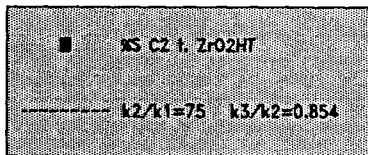
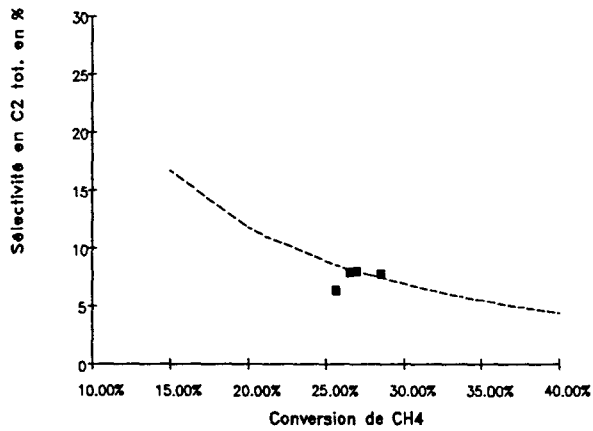
FigIV.9a

ZrO₂HTY3 + Modèle théorique



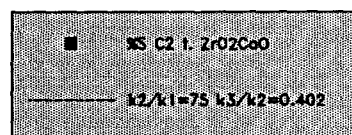
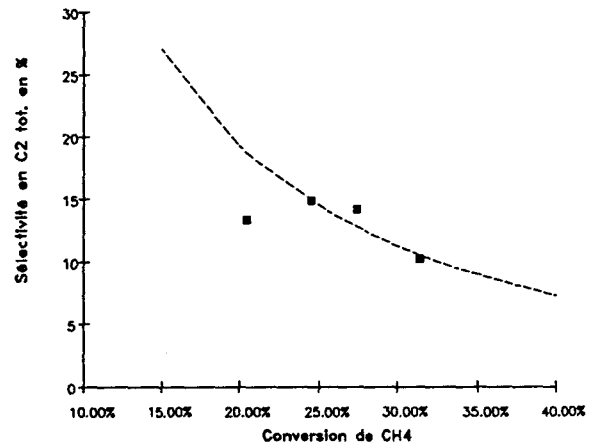
FigIV.9b

ZrO₂HT+ Modèle théorique



FigV.9c

ZrO₂CaO+ Modèle théorique



FigIV.9d

**FigIV.9(a,b,c,d) Comparaison de la somme des sélectivités en C2
résultats catalytiques et modèle cinétique
pour les différents échantillons**

Le comportement de l'éthylène est tout à fait différent de celui de l'éthane. Les énergies d'activation des étapes de réduction de la surface des échantillons par mesure du potentiel de surface sont différentes. L'application du modèle des réactions successives a été effectuée dans une plage de température suffisamment étroite pour considérer β constant.

On peut constater sur ces figures qu'il est possible de déterminer des valeurs de α et β qui rendent compte du modèle théorique.

Les valeurs de α et β des figures IV.8(a,b,c,d) et IV.9(a,b,c,d) sont obtenues en minimisant les erreurs relatives entre la sélectivité en C2 obtenues en catalyse et la sélectivité en C2 obtenue en utilisant le modèle cinétique des réactions successives d'ordre 1 (les variables étant α et β). Ces valeurs sont reprises dans le tableau IV.4

	k_2/k_1	k_3/k_2
ZrO ₂ HT	75	0.854
ZrO ₂ HTY3	75	0.6209
ZrO ₂ HTY8	75	0.326
ZrO ₂ CaO	75	0.402

Tableau IV.4 valeurs de α et β pour les différents échantillons.

On remarque que les valeurs de $\alpha = k_2/k_1$ sont identiques pour les différents catalyseurs. Par contre les valeurs de $\beta = k_3/k_2$ diminuent avec l'ajout de dopant. Ceci signifie, compte tenu des remarques concernant la figIV.7, que les meilleurs rendements en C₂ sont obtenus sur les catalyseurs dopés en particulier ZrO₂HTY8 et ZrO₂CaO. Ce fait est vérifié au chapitre II tableau II.3; où l'on retrouve 18.6% de sélectivité en C₂ pour ZrO₂HTY8, 17.7% pour ZrO₂CaO, 12.6% pour ZrO₂HTY3, et 8.5 % en C₂ pour

ZrO₂HT.

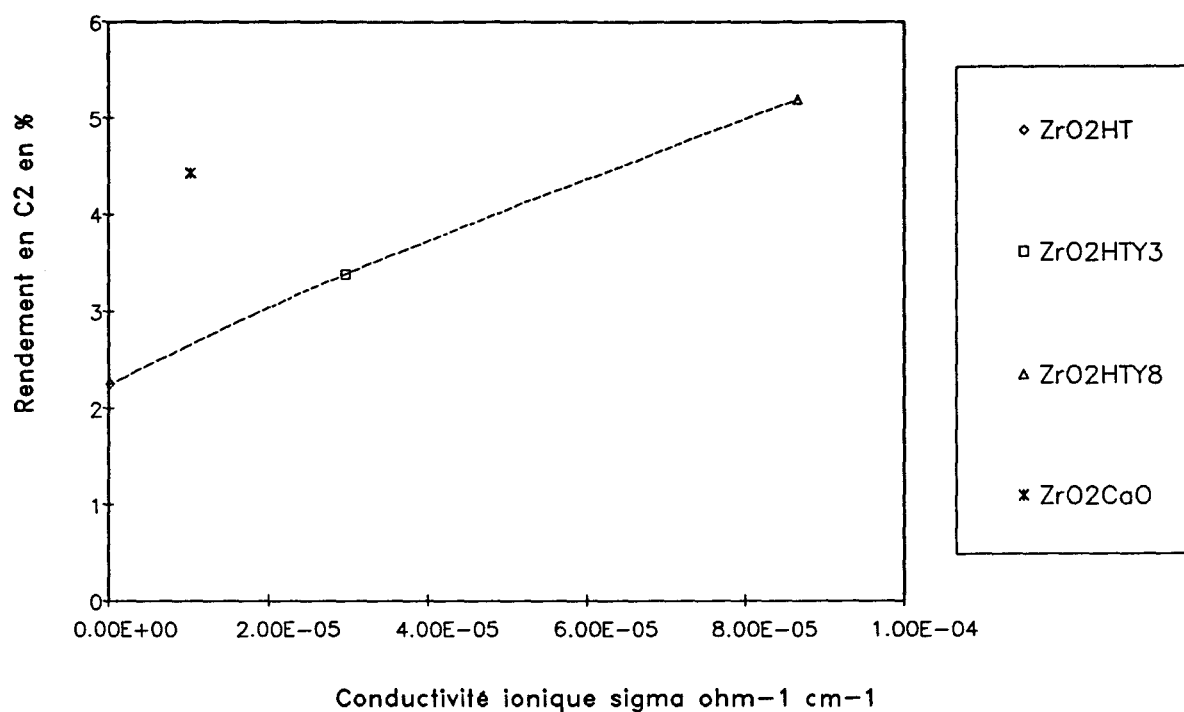
L'évolution des valeurs α et β du modèle cinétique correspond donc aux résultats catalytiques obtenus sur les différents catalyseurs.

V - Corrélation entre la conduction ionique et les résultats catalytiques

Dubois et Cameron [15] ont résumé les conditions qui doivent permettre d'obtenir un catalyseur actif et sélectif en C.O.M. Parmi ces conditions, la diffusion des ions oxygène du réseau est l'une des plus importantes. En effet, le mécanisme de C.O.M. généralement admis [8 et 16], est l'abstraction d'un hydrogène du méthane par une espèce oxygène de la surface qui doit être régénérée par les oxygènes de l'intérieur. Ovister et Coll. [17] ont étudié la diffusion de l'oxygène dans l'oxyde de magnésium et trouvent une bonne corrélation entre la vitesse de diffusion à 1023°K et le degré de réduction de la surface. D.Wolf [18] discute du lien entre les propriétés électriques (conduction ionique) de différents échantillons de CaO-CeO₂ et les constantes de vitesse de réaction en C.O.M.

Les travaux d'A.Cherrak ont montré qu'il existe un lien entre les performances catalytiques dans l'oxydation du méthane et la diffusion de l'oxygène dans les conducteurs ioniques solides [8-10]. La figure I.4 nous donne l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température pour les différents échantillons. Si on ne tient compte que de la famille **ZrO₂HT**, on observe que, plus le catalyseur est dopé, meilleure est sa conductivité ionique (aux températures de réactions). On peut penser que dans une même famille de catalyseurs conducteurs ioniques du type zircons, il existe un lien entre les valeurs α et β (donc du rendement en C₂) et la conduction ionique. La figure IV.10 illustre cette relation.

Rendement en C2 en fonction de la conductivité ionique



FigIV.10 Rendement en C₂ (en %) en fonction de la conduction ionique à 938°K

Sur ces trois échantillons (famille **ZrO₂HT**), on observe une augmentation quasiment linéaire du rendement en C₂ en fonction de la conductivité ionique des échantillons. La conduction ionique est donc bien une condition nécessaire à l'obtention de catalyseur actif et sélectif en Couplage Oxydant du Méthane (C.O.M.).

VI - Application du modèle cinétique à la bibliographie

Il apparait peut être intéressant d'appliquer aux échantillons de la bibliographie, le modèle cinétique que nous avons développé, compte tenu des valeurs des rapports $k_{C_2H_6} / k_{CH_4}$ et $k_{C_2H_4} / k_{C_2H_6}$ obtenus dans le cadre de l'état stationnaire. La figure IV.11 illustre parfaitement l'évolution de la sélectivité en C₂ en fonction de la conversion en CH₄ pour les différents échantillons de la bibliographie.

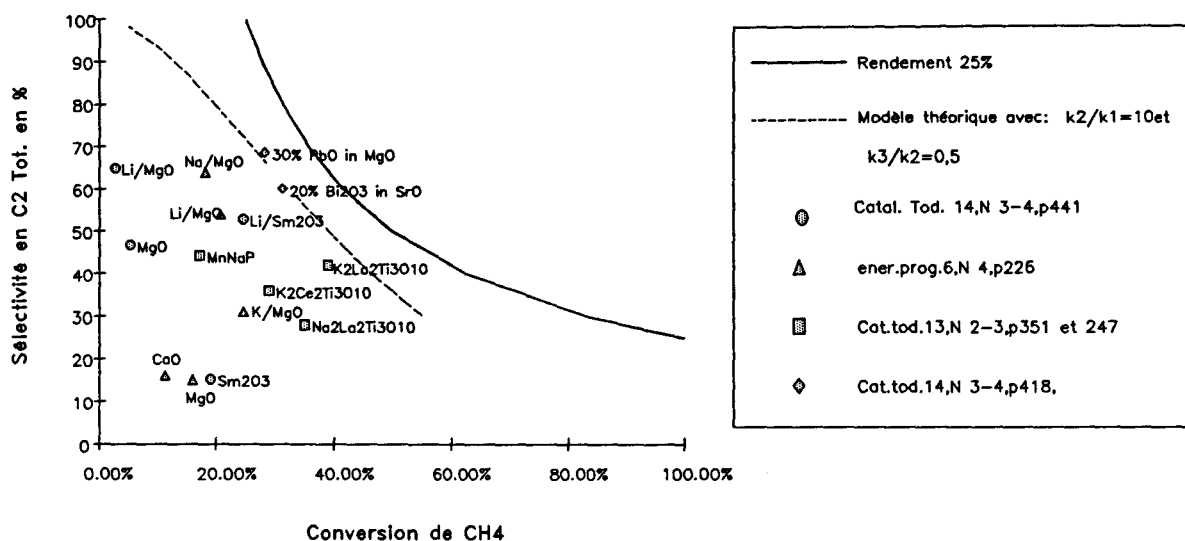


Fig IV.11 Sélectivité en C₂ en fonction de la conversion en CH₄ pour les échantillons de la bibliographie

Pour les "bons" Catalyseurs (rendement en C₂ élevé) l'application du modèle théorique avec $\alpha = 10$ et $\beta = 0.5$ courbe en pointillés est représentative des meilleurs catalyseurs connus actuellement



VI - CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons tenté de trouver le mécanisme de la réaction de couplage oxydant du méthane sur les zircons pures ou dopées. Pour cela, nous avons utilisé trois techniques : le test catalytique et les mesures du potentiel de surface et de la conduction ionique, et tenté de recouper les informations ainsi obtenues.

Le test catalytique et les mesures de potentiel de surface sous régime catalytique, nous renseignent sur l'état de la surface du catalyseur in situ. Les mesures du potentiel sous gaz purs, ainsi celles de la conduction ionique sous air, donnent d'autres indications, notamment sur les cinétiques d'adsorption.

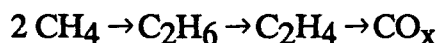
Certaines conclusions sont bien établies et prouvées par l'ensemble des techniques:

- les espèces oxygène adsorbées à température supérieure à 400°C sont O^{2-} , elles peuvent migrer à l'intérieur du réseau et confèrent aux zircons un pouvoir de conducteur anionique, connu depuis longtemps

- les hydrocarbures : méthane, éthane et éthène réagissent dès 450°C avec ces espèces O^{2-}

- l'espèce active dans la réaction d'oxydation du méthane est O^{2-} , par contre avec l'éthane et l'éthylène à 500°C, et pour une pression supérieure à 0,1 atm., les réactions procèdent par l'intermédiaire d'espèces O^- .

Un mécanisme de réactions successives :



Dans lesquelles les 3 hydrocarbures entrent en compétition en réagissant avec la même espèce oxygène superficielle, rend compte des résultats catalytiques et de certains résultats des mesures physico-chimiques.

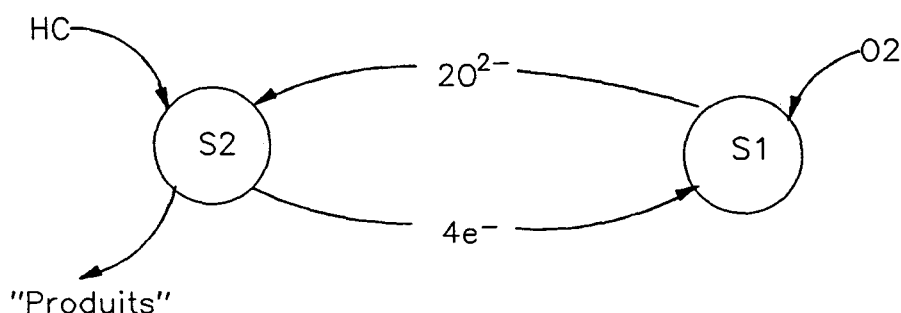
Il existe cependant un certain nombre de résultats dont la comptabilité ne semble pas évidente :

- il est possible, grâce au modèle, à partir des résultats catalytiques, de déterminer le rapport des constantes de vitesse des réactions de l'éthane et du méthane avec la surface, cette valeur est voisine de 75, ce qui signifie que l'éthane réagit 75 fois plus vite que le méthane sur le catalyseur lorsqu'il travaille

- la même valeur peut être déterminée à partir des mesures cinétiques des variations de potentiel, enregistrées lors de la réduction par les deux hydrocarbures, la valeur trouvée est voisine de 5.

Cette discordance peut s'expliquer, soit par une différence de nature de l'espèce oxygène intermédiaire de la réaction (O^- dans le premier, O^{2-} dans le second cas) soit par une perturbation de la mesure de potentiel par la réoxydation des sites superficiels par l'oxygène réticulaire, au fur et à mesure de leur réduction par l'hydrocarbure ; les variations de potentiel seraient dans ce cas la somme de deux effets de signe opposé, le rapport des vitesses n'aurait pas la signification désirée.

Cette deuxième possibilité nous semble être la plus plausible. En effet, la bonne corrélation trouvée entre les performances catalytiques et les conductivités anioniques des échantillons - les meilleurs rendements étant obtenus sur les zircons les plus conductrices - montrent que cette propriété est de première importance dans le mécanisme. Les résultats s'interpréteraient grâce à un mécanisme à deux sites : le premier servant de porte d'entrée de l'oxygène, le second site d'abstraction d'un hydrogène de l'hydrocarbure selon :



Un tel mécanisme, rend compte de l'ordre nul de la réaction par rapport à l'oxygène, le site S₁ oxydé est en équilibre avec la phase gaz, la vitesse de réoxydation est celle de la migration de l'oxygène dans le réseau, le réservoir, étant très grand, sert de tampon. Il explique également la valeur 1 de l'ordre par rapport au méthane.

L'espèce active serait dans ce cas toujours O²⁻. La mise en évidence, par mesure de potentiel de l'action de O⁻ pour l'éthane et l'éthène, a été effectuée à température nettement plus basse que celle de catalyse, et pour des pressions partielles d'hydrocarbure élevées, il est possible qu'à plus haute température l'espèce soit différente.

Les performances catalytiques des zircons ne sont pas bonnes. Malgré une inversion des réactivités de l'éthane et de l'éthène à 650°C, température au-dessus de laquelle la réaction de dégradation de l'éthène en oxyde de carbone devient moins rapide que la transformation de l'éthane en éthène, les rendements sont faibles. Ceci s'explique par la plus grande réactivité de l'éthane par rapport au méthane (facteur 75), tandis que les meilleurs catalyseurs connus actuellement présentent des rapports compris entre 2 et 5.

Références bibliographiques:

- [1] G. E. Keller et M. M. Bashin, *J. Catal.*, **73**, 1982, 9
- [2] J. A. Labiner et K. C. Ott, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1987, 2862
- [3] J. G. McCarty, A. B. McEwen et M. A. Quinlan, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **55**, 1990, 417
- [4] R. Burch et S. C. Tsang, *Appl. Catal.*, **65**, 1990, 259
- [5] G. D. Moggridge, T. Rayment et R. M. Lambert, *J. Catal.*, **134**, 1992, 242
- [6] D. J. Statman, J. T. Gleaves, D. McNamara, P. L. Mills, G. Fornasari et J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, **77**, 1991, 45
- [7] A.Cherrak, *Thèse Lille*, n°1073, 1993
- [8] A.Cherrak, R.Hubaut and Y. Barbaux, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 1992
- [9] A.Cherrak, R.Hubaut, Y. Barbaux and G. Mairesse, *Catal. Lett.*, **15**, 377-383, 1992
- [10] N.M.Emanuel et D.G. Knorre, *Chemical Kinetics Homogeneous réaction*
- [11] Y. Barbaux, *Thèse Lille*, 1978
- [12] C. Mirodatos, J.M.Basset, G.A.Martin et J.Saint-Just, *Catal. Tod.*, **13**, N°2-3, 351, 1992
- [13] V.D.Sokolovskii et E.A.Mamedov *Catal. Tod.*, **14**, 441, 1992
- [14] J.B.Kimble et J.H.Kolts, *Ener. Prog.*, **6**, 226-229
- [15] J.L. Dubois and J.C.Cameron, *Appl. Catal.*, **67**, 49, 1990
- [16] J.H.Lundsford, W.Martin, et D.J.Driscoll, *Prep. Div. Petrol. Chem. Am. Chem. Soc.*, **29**, 920, 1984
- [17] O.Yu.Ovister, K.S.Guljaev et V.D.sokolovskii, *Catal. Lett.*, **8**, 379, 1991
- [18] D. Wolf, *Catal. Lett.*, **27**, 207-220, 1994

CONCLUSION GENERALE

L'objet de ce travail était d'étudier des catalyseurs conducteurs ioniques de type zircons purs ou dopés, dans la réaction de Couplage Oxydant du Méthane (C.O.M.).

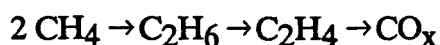
Afin de comprendre les mécanismes réactionnels sur ces catalyseurs, nous avons également caractérisé les échantillons par potentiel de surface et conductivité ionique.

Les résultats obtenus en catalyse mettent en évidence l'influence bénéfique de l'ajout de calcium ou d'yttrium au sein de la zircone sur la sélectivité en éthane et éthène.

Le test catalytique et la technique de potentiel de surface ont confirmé que le méthane réagissait toujours moins vite que les C₂ (éthane et éthène) qui sont les produits de réaction, avec la surface du catalyseur. Cette constatation confirme la limitation cinétique hétérogène du rendement en C₂ de cette réaction.

Nous avons observé une température d'inversion des sélectivités entre l'éthane et l'éthène obtenues en test catalytique. Celle-ci correspond à la température d'inversion des vitesses d'attaque, mesurées par potentiel de surface, des sites oxydés par l'éthane et l'éthène.

Nous avons également déterminé les ordres de la réaction : nul par rapport à l'oxygène et 1 par rapport au méthane. Cet ordre 1 par rapport au méthane a également été trouvé par mesures de potentiel de surface. Ces résultats nous ont permis de développer un modèle théorique de réactions successives d'ordre 1, du réactif et des produits avec le catalyseur :



Ce modèle permet de calculer les sélectivités des produits : C_2H_6 , C_2H_4 et CO_x , en fonction de la conversion du méthane et des rapports des constantes de vitesse $\alpha = k_{C_2H_6}/k_{CH_4}$ et $\beta = k_{C_2H_4}/k_{C_2H_6}$. Il rend compte des sélectivités et conversions trouvées en test catalytique ainsi que des mesures de potentiel de surface et de conduction ionique.

Un modèle de mécanisme à deux sites est proposé. L'un des sites permet l'adsorption de l'oxygène gazeux sur une lacune, et le transforme en espèce O^{2-} , l'autre est responsable de l'adsorption de l'hydrocarbure et de l'arrachement d'un hydrogène. La circulation des ions O^{2-} et des électrons se fait par l'intermédiaire du réseau. Ce mécanisme rend compte des mesures cinétiques obtenues, et en particulier du fait que les énergies d'activation obtenues aussi bien en test catalytique, qu'en mesures de potentiel et de conduction ionique ont les mêmes valeurs, respectivement, sur chacun des échantillons.

ANNEXES

ANNEXE I

ANALYSE PAR DIFFRACTION DE RAYON X : DRX

Les diagrammes de diffraction X ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D500. La plate-forme, lorsque le montage fonctionne à température ambiante comporte:

- un goniomètre haute résolution (utilisé en position verticale et en géométrie $\theta/2\theta$).
- un porte échantillon tournant (afin d'éviter les orientations préférentielles).
- un monochromateur arrière (permettant de s'affranchir du rayonnement de fluorescence)
- une anticathode de cuivre (les composantes $K\alpha_1$ et $K\alpha_2$ sont soustraites du spectre brut).

Le faisceau de rayons X, émis par une source fixe atteint l'échantillon qui est mobile autour de son axe support. Par réflexion le faisceau diffracté est détecté par un "compteur à scintillon". A un angle θ de diffraction correspond un déplacement 2θ du compteur sur le cercle du diffractomètre.

Les enregistrements sont effectués avec un pas de mesure de $0,02^\circ$, un domaine en 2θ allant de 15° à 80° et un temps d'intégration de 1,5 secondes. Ces conditions permettent d'obtenir pour nos échantillons un diagramme bien défini.

ANNEXE II

SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS INDUITS PAR RAYONS X : S.P.X.

I-PRINCIPE

Lorsqu'on irradie un matériau par un faisceau de rayons X monoénergétiques, on a émission de photoélectrons dont on peut mesurer l'énergie cinétique. Le principe de conservation de l'énergie permet d'établir en première approximation la relation entre l'énergie cinétique du photoélectron (E_c) et l'énergie de liaison du niveau d'où il provient (E_l):

$$E_{c_i} = h\nu - E_{l_i} \quad (1)$$

$h\nu$: énergie d'un photon incident

E_{c_i} : énergie cinétique des électrons provenant du niveau i d'un élément donné

E_{l_i} : énergie de liaison du niveau électronique i de l'élément considéré

II INFORMATIONS DONNEES PAR L'S.P.X.

II-1 Analyse qualitative

Il est possible d'exciter tous les électrons dont l'énergie de liaison est inférieure à l'énergie incidente ($K\alpha_{Al} = 1486.6$ eV). On peut donc atteindre certains niveaux électroniques de coeur, caractéristiques d'un élément donné. L'S.P.X. permet l'analyse de tous les éléments sauf H et He.

Les raies de base d'un spectre S.P.X. sont naturellement les pics photoélectroniques

résultant de l'éjection d'un électron de l'atome. Ces raies photoélectroniques sont facilement distinguées des raies Auger dont l'énergie ne dépend pas de celle des rayons X incidents. Aux côtés de ces deux familles de raies se trouvent souvent des raies, dites satellites, d'origine diverses. En l'absence d'un monochromateur les rayonnements X $K\alpha_3\alpha_4$ provoquent un dédoublement gênant de toutes les raies photoélectroniques. Au cours du processus d'ionisation, un autre électron de l'atome peut être excité (shake-up) ou éjecté aussi (shake-off). Il en résulte pour le photoélectron étudié l'apparition de raies (dans le cas shake-up) et d'un fond continu (dans le cas shake-off) à plus basse énergie que la raie photoélectrique normale.

II-2 Déplacement chimique

La spectroscopie S.P.X. permet de préciser le degré d'oxydation et dans une certaine mesure, l'environnement chimique immédiat d'un élément par l'influence de ces paramètres sur l'énergie de liaison.

II-3 L'énergie de liaison

La relation (1), reliant l'énergie cinétique et l'énergie de liaison, doit être complétée par la fonction d'extraction du spectromètre Φ_{sp} :

$$E_c = h\nu - E_l - \Phi_{sp}$$

Cette fonction Φ_{sp} peut être déterminée, à priori, avec un étalon convenable. Cependant, le phénomène d'effet de charge peu reproductible rend difficile cette détermination pour les matériaux isolants ou semi-conducteurs. En effet, le processus de photo-éjection des électrons crée des charges positives à la surface du matériau; dans le cas d'échantillons conducteurs, celles-ci sont neutralisées par contact électrique entre masse et échantillon, mais si ce dernier est mauvais conducteur, les charges électriques superficielles créent un potentiel positif qui ralentit les photoélectrons et par conséquent déplace les pics vers les plus faibles énergies cinétiques.

Cette difficulté est contournée en utilisant un élément de référence, interne à

l'échantillon, subissant le même effet de charge. dans la plupart des cas, et dans la mesure où l'échantillon ne contient pas lui même de carbone, on utilise comme référence le carbone de contamination: pic C_{1s} à 285 eV.

II-4 Analyse quantitative

L'intensité d'un signal S.P.X. est fonction de la concentration de l'élément mais aussi d'un certain nombre de paramètres expérimentaux et instrumentaux:

$$I = F \cdot N \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot T \left[1 - \exp\left(-\frac{Z}{\lambda \sin \theta}\right) \right]$$

F : flux de photons incidents

N : nombre d'atomes par unité de volume de l'échantillon

σ : section de capture ou probabilité d'émission d'un photoélectron

λ : libre parcours moyen ou profondeur d'échappement d'un photoélectron

Z : profondeur analysée

θ : angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon

Pour un matériau d'épaisseur infinie, la relation devient:

$$I_{\infty} = F \cdot N \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot T \quad (2)$$

Il est difficile d'évaluer les facteurs T et F, pour contourner cette difficulté on utilise le rapport d'intensité des niveaux de deux éléments A et B de l'échantillon. D'après (2), le rapport d'intensité pour le niveau i de l'élément A et j de l'élément B s'écrit:

$$\frac{I_{A_i}}{I_{B_j}} = \frac{N_{A_i}}{N_{B_j}} \cdot \frac{\sigma_{A_i}}{\sigma_{B_j}} \cdot \frac{\lambda_{A_i}}{\lambda_{B_j}} \cdot \frac{T_{A_i}}{T_{B_j}} \quad (3)$$

Dans les conditions courantes de fonctionnement du spectromètre, T est proportionnel à l'énergie cinétique et λ dépend de E_c selon la formule empirique de la forme

$$\lambda = b \cdot E_c^\alpha \quad \text{avec} \quad 0,5 < \alpha < 0,8$$

La relation (3) devient alors :

$$\frac{I_{A_i}}{I_{B_j}} = \frac{N_{A_i}}{N_{B_j}} \cdot \frac{\sigma_{A_i}}{\sigma_{B_j}} \cdot \left(\frac{E_{cA}}{E_{cB}} \right)^{1+\alpha} \quad (4)$$

On utilise généralement les valeurs de Scofield [1] pour les sections efficaces.

III-APPAREILLAGE

Le spectromètre est du type KRATOS AEI ES 200 B

III-1 La source

La source de rayons X est la raie $K\alpha_1 \alpha_2$ de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6 eV. L'appareil ne disposant pas de monochromateur, la largeur à mi-hauteur de la raie excitatrice est de 0,8 eV. La puissance fournie au canon de rayon X est de 300 watts et l'angle d'émission des photoélectrons par rapport à la surface de l'échantillon est de 45°.

III-2 L'Analyseur

L'analyseur est de type dispersif électrostatique hémisphérique. Il est constitué de deux demi-sphères concentriques entre lesquelles est appliqué une différence de potentiel V. Seuls les électrons possédant une énergie cinétique correspondant à cette tension seront focalisés sur la fente de sortie du spectromètre.

III-3 La détection et l'acquisition

La détection du signal se fait par un multiplicateur d'électrons situé à la sortie de l'analyseur. Les signaux sont ensuite amplifiés puis enregistrés par un microprocesseur, ils peuvent ainsi être traité numériquement (accumulation, lissage, décomposition)

III-4 Le vide

Un vide poussé est nécessaire pour éviter une perte d'énergie des photoélectrons, il est de l'ordre de 10^{-8} torr dans la chambre d'analyse de l'appareil.

ANNEXE III

CONDUCTIVITE IONIQUE

Généralement pour mesurer la conductivité électrique d'un matériau on applique un courant continu et on utilise la loi d'OHM : $U=RI$. Pour un conducteur ionique, il se pose le problème d'accumulation d'ions négatifs au contact positif qui implique un déficit électronique à l'autre côté de l'échantillon. Un champ qui s'oppose à celui généré est créé, le courant diminue ce qui empêche la mesure.

Pour éviter ces problèmes on se sert d'une mesure en courant alternatif (mesure d'impédance). Du point de vue électrique nos matériaux se comportent comme une résistance R en parallèle avec une capacité C (circuit R-C)

On montre que pour un tel circuit la représentation de la partie complexe de l'impédance en fonction de la partie réelle est un cercle de centre $(R/2,0)$ et de rayon $R/2$, appelé diagramme de COLE et COLE [1]:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + jC\omega$$

$$\frac{1}{Z} = \frac{1 + jRC\omega}{R}$$

$$Z = \frac{R}{1 + jRC\omega} = \frac{R(1 - jRC\omega)}{1 + R^2C^2\omega^2}$$

$$Z = \frac{R}{1 + R^2C^2\omega^2} - \frac{jR^2C\omega}{1 + R^2C^2\omega^2}$$

En posant $\omega_0 = \frac{1}{RC}$

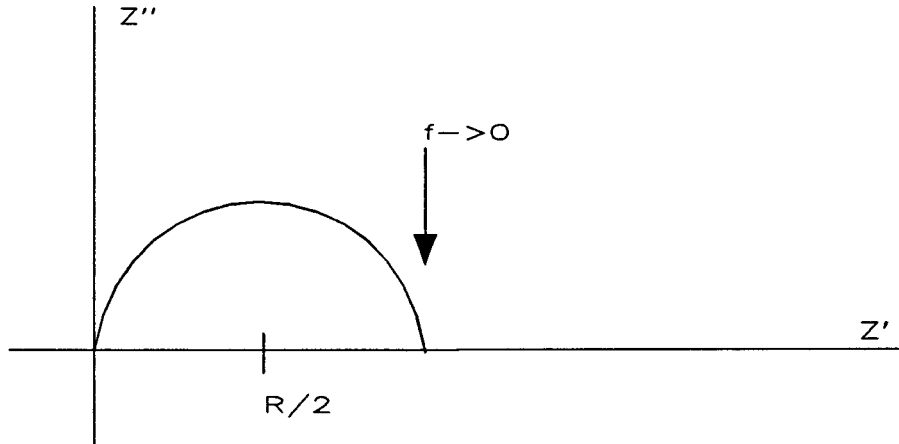
$$Z = \frac{R}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2} - \frac{jR\frac{\omega}{\omega_0}}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2} = Z' - jZ''$$

Z' et Z'' étant respectivement les parties réelle et imaginaire de Z avec

$$Z' = \frac{R}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2} = \frac{R}{1 + \left(\frac{Z''}{Z'}\right)^2}$$

$$Z' \left(1 + \left(\frac{Z''}{Z'}\right)^2\right) = R \Leftrightarrow Z'^2 - RZ' + Z''^2 = 0$$

$$\Leftrightarrow \left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2$$



L'extrapolation à fréquence nulle du diagramme de NYQUIST permet de déterminer la résistance du matériau et de calculer la conductivité suivant l'équation:

$$\sigma = \left(\frac{1}{R} \right) \left(\frac{e}{S} \right)$$

avec e : hauteur de l'échantillon
S : Surface de l'échantillon

L'échantillon se présente sous forme d'une pastille cylindrique d'une hauteur de 0,25 cm environ et un diamètre de 0,5 cm, obtenu par compression de la poudre. Cette pastille est ensuite frittée à 800°C pendant 12 heures; on effectue enfin un dépôt d'or sur chaque face par évaporation sous vide.

Les échantillons sont placées dans une cellule de mesure de conductivité ionique développée au laboratoire de cristalochimie et physicochimie du solide [2]. Les mesures ont été réalisées entre 240°C et 800°C, par pas de 20°C, avec un temps de stabilisation de 60 minutes entre chaque mesure. L'impédance de l'échantillon est mesurée sur une gamme en fréquence allant de 1 à 10⁶ Hz avec une tension de 1 volt. Deux cycles de chauffage / refroidissement ont été effectués pour chacune des mesures.

Nos échantillons étant de bons conducteurs, la conductivité peut être exprimée en fonction de la température suivant une loi d'ARRHENIUS:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E / kT)$$

Avec:

ΔE : énergie d'activation

k : constante de Boltzmann

σ_0 : terme préexponentiel

Le tracé de $\ln(\sigma)$ en fonction de $1/T$ donne une droite dans les différents domaines de phases existants. Après linéarisation par la méthode des moindres carrés on obtient les valeurs des énergies d'activation.

Bibliographie

- [1] J.E. Bauerle, *J. Phys. Chem. Solid.*, **30**, 2657, 1969
- [2] C. Follet-Houttemane, Thèse, Lille N°745, 1987

ANNEXE IV

TEST CATALYTIQUES

Le montage expérimental schématisé sur la figure 1 est constitué de:

- un réacteur
- un circuit d'alimentation en réactifs
- un piège de condensation
- un chromatographe en phase gazeuse et son intégrateur.

I-Le réacteur

Les métaux ne sont pas inertes dans les conditions du couplage oxydant du méthane. Le quartz est cher et fragile, de plus, il se dégrade et devient actif après des utilisations répétées. L'alumine frittée (DEGUSSA AL23) apparaît comme un meilleur choix. Le schéma 2 précise les dimensions du réacteur et la position du lit catalytique.

Le réacteur est un tube en alumine de 60 cm de long et de 15 mm de diamètre intérieur. Le catalyseur est déposé entre 2 couches de laine de quartz. A la sortie du réacteur, les gaz passent d'abord dans un tube en inox, puis dans des pièges où l'on récupère les condensats, et enfin ils sont envoyés vers le chromatographe. L'installation du piège est indispensable pour capter toute l'eau de la réaction afin d'éviter la pollution des colonnes de séparation. Le four est équipé d'un programmeur régulateur de température, il est chauffé grâce à des résistances électriques. La source de régulation est placée à l'intérieur du four. La mesure de la température du catalyseur s'effectue grâce à un thermocouple "thermocoax" placé à l'intérieur du réacteur. on a ainsi constaté que le profil de température est plat (à 2°C près) sur une hauteur de 20 cm.

II-Alimentation en réactif

Avant d'entrer dans le réacteur, chaque gaz passe dans un circuit comportant:

- un filtre permettant d'éliminer les impuretés.
- un débitmètre massique (série BROOKS 3850) permettant de régler les débits par l'intermédiaire d'un boîtier de régulation (série BROOKS 5878). La gamme de débit est la suivante:

Azote : 0-100 ml/min

Méthane : 0-40 ml/min

Oxygène : 0-20 ml/min

Les réactifs proviennent de la société Air liquide, la pureté est :

Azote:99,5% : "Azote R"

Méthane:99,995% : "N45"

Oxygène:99,5% : "Oxygène R"

Le débit total du mélange est fixé à 25 [n]ml/min. La masse de catalyseur est comprise entre 50 mg et 1 g selon les valeurs des activités catalytiques

III-Détection:

L'analyse des produits se fait par chromatographie en phase gazeuse. Le chromatographe est du type Varian 3400 muni d'un détecteur à conductibilité thermique (TCD). Les colonnes utilisées sont une Porapak et un Tamis moléculaire, elles sont couplées à une vanne 6 voies : V2, qui permet l'utilisation en série des deux colonnes où l'utilisation de la porapak seule, dans ce cas la perte de charge due au tamis moléculaire est compensée par un régulateur. Les gaz, c'est à dire le mélange : O₂, N₂, CH₄, CO, CO₂, C₂H₄ et C₂H₆ parcourent une colonne d'échantillonnage couplée à la vanne d'injection automatique : V1 puis sont envoyés dans le chromatographe où un programme de température et de commutation de la vanne V2 permet la séparation correcte de chaque gaz. En effet, la porapak permet l'élution d'un pic composite (O₂, N₂, CH₄ et CO), de CO₂, de C₂H₄, et de C₂H₆. Le pic composite est envoyé dans le tamis moléculaire où il est élué. La durée de cette

élution est suffisante pour permettre aux pics de CO₂, de C₂H₄ et de C₂H₆ sortir de la colonne porapak, le pic composite étant piégé à l'intérieur du tamis. Ensuite on commute la porapak et le tamis afin d'éluer ce mélange (pic composite), il en ressort 4 pics distincts : O₂, N₂, CH₄ et CO.

Une analyse chromatographique des réactifs avant chauffage permet d'obtenir un "blanc" qui sert de référence. Pendant la réaction les analyses sont comparées au blanc afin d'accéder au calcul des conversions des réactifs et des sélectivités des produits obtenus.

IV-Rappels des définitions:

IV-1- Taux de transformation global (T.T.G.):

soit D_{N_2} , D_{CH_4} et D_{O_2} les débits à l'entrée du réacteur en (mol.h⁻¹). Le débit molaire total D_T est égal à:

$$D_T = D_{N_2} + D_{CH_4} + D_{O_2}$$

Le débit molaire total sortant est égal à:

$$D'_T = D_{N_2} + D'_{CH_4} + D'_{O_2} + \sum D'_i$$

l'indice (') indique un débit en sortie du réacteur et D'_i le débit molaire du constituant i.

Le taux de transformation global, représentant le pourcentage du méthane consommé est donné par la formule :

$$T.T.G.(\%) = \frac{(D_{CH_4} - D'_{CH_4})}{D_{CH_4}} \cdot 100$$

les résultats du chromatographe sont donnés en pourcentage du débit total à la sortie du réacteur. La fraction molaire du méthane à l'entrée du réacteur est:

$$X_{CH_4} = \frac{D_{CH_4}}{D_T}$$

celle du produit i en sortie du réacteur:

$$X'_i = \frac{D'_i}{D'_T}$$

Si on reprend l'expression donnant le T.T.G, elle devient:

$$T.T.G.(\%) = \left(1 - \frac{X'_{CH_4}}{X_{CH_4}} \cdot \frac{D_T}{D'_T}\right) \cdot 100$$

IV-2 Sélectivité:

La sélectivité d'un produit C_xH_y contenant x atomes de carbone est défini par:

$$S = x \cdot \frac{D_{C_xH_y}}{(D_{CH_4} - D'_{CH_4})}$$

avec :

$D_{C_xH_y}$ = nombre de moles de C_xH_y formées par unité de temps.

D_{CH_4} = nombre de moles de méthane en entrée du réacteur par unité de temps.

D'_{CH_4} = nombre de moles de méthane en sortie du réacteur par unité de temps.

IV-3 Le bilan carbone

Le bilan carbone permet de vérifier si l'analyse est correcte. Il est défini par l'équation

:

$$BC = \frac{\sum N_x D_x + D_f}{D_i} * 100$$

D_i et D_f étant les débits molaire du méthane respectivement à l'entrée et à la sortie du réacteur. D_x le débit molaire du produit de réaction x contenant N_x atomes de carbone par molécule.

Un bilan carbone inférieur à 100 indique que des produits ont échappé à l'analyse, oxygénés tels méthanol et formaldéhyde par exmple.

IV-4 Temps de contact (tc): rapport de la masse active (catalyseur) sur le débit des réactifs:

$$t_c = \frac{\text{masse du catalyseur}}{D_T}$$

où:

$$F_T = \text{débit des réactifs en ml.h}^{-1}$$

Dans notre cas:

$$F_T = F_{N_2} + F_{CH_4} + F_{O_2}$$

donc:

$$t_c = \frac{\text{masse du catalyseur}}{D_T} \cdot 3600$$

le temps de contact est exprimé en g.s.ml⁻¹

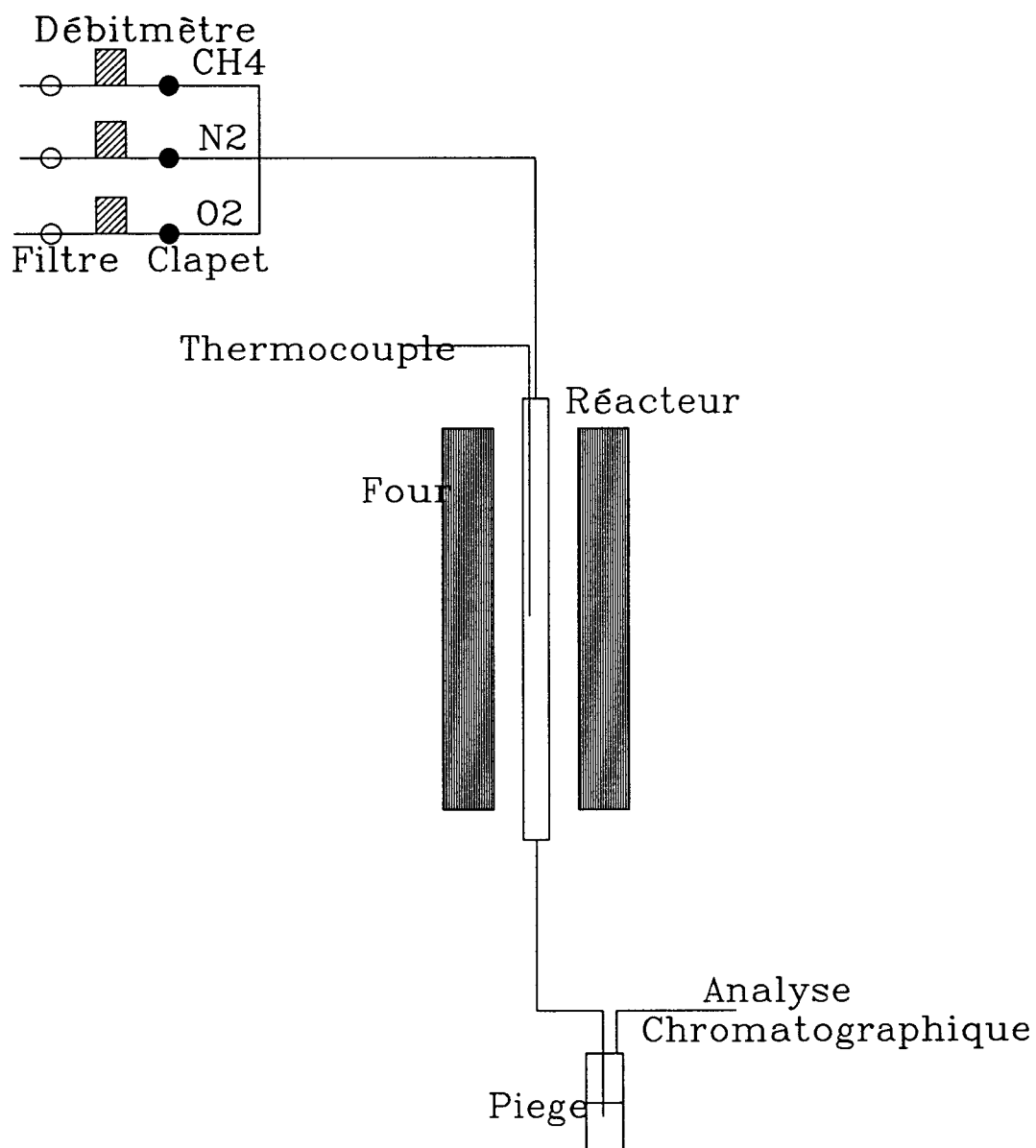


Schéma du test catalytique

Schéma 1

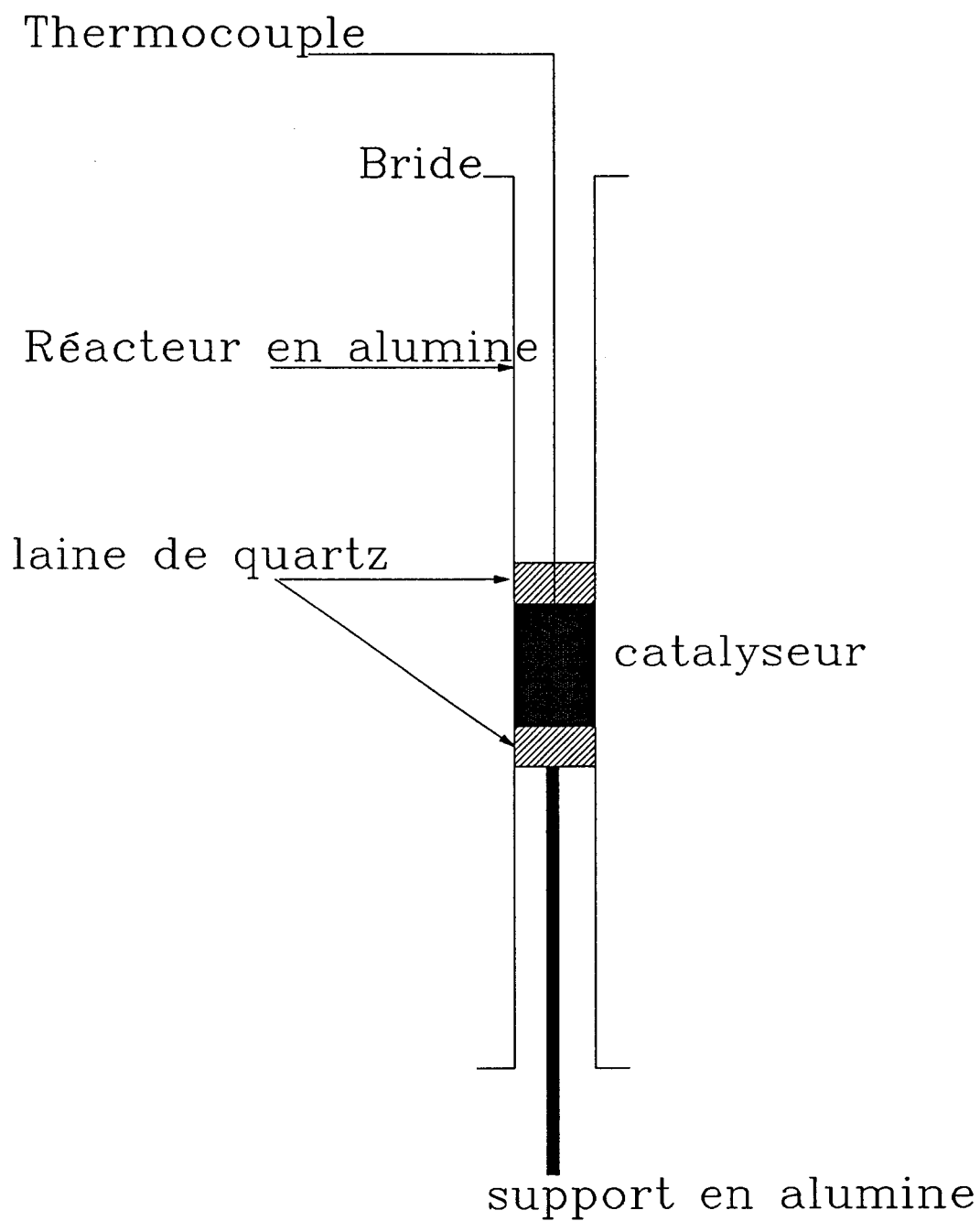


Schéma du réacteur

Schéma 2

ANNEXE V

LA TECHNIQUE DE POTENTIEL DE SURFACE (PdS)

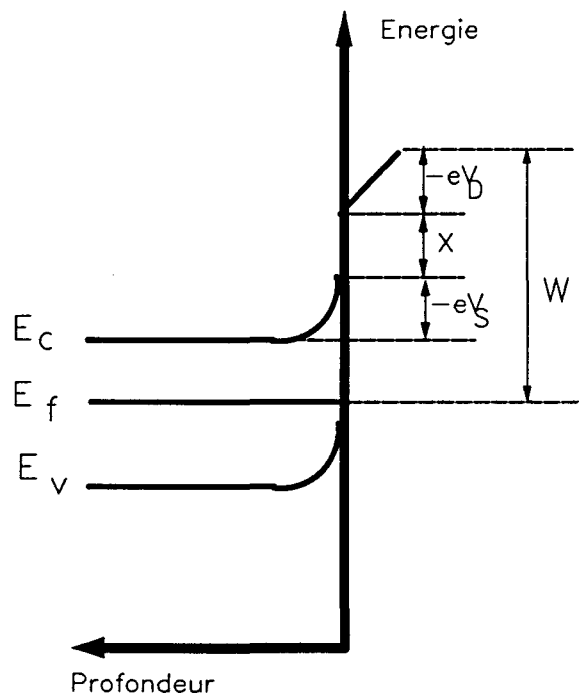
I - RAPPELS THEORIQUES

I - 1 - Travail d'extraction électronique:

Il représente la quantité d'énergie à fournir pour extraire un électron de l'intérieur jusqu'à un point situé près de la surface au voisinage du solide.

Le schéma représentatif de ce transfert électronique est le suivant:

Diagramme de bande d'un semi-conducteur de type n:



W = travail d'extraction électronique

E_C = énergie du bas de la bande de conduction

E_f = niveau de Fermi

E_v = énergie du haut de la bande de valence

V_S = barrière de potentiel de surface

χ = affinité d'un électron pour le solide

V_D = potentiel créé par l'adsorption d'une espèce possédant un moment dipolaire.

L'expression mathématique du travail d'extraction électronique (W) est donné par:

$$W = (E_C - E_F) - eV_S - eV_D + \chi \quad (1)$$

L'équation (1) sous sa forme simple nous conduit à:

$$W = - eV_o - \bar{\mu} \quad (2)$$

e = charge de l'électron.

V_o = potentiel électrostatique dans le vide au voisinage de la surface.

$\bar{\mu}$ = potentiel électrochimique des électrons dans le solide.

I - 2 - Mesure du travail d'extraction électronique:

Un grand nombre de méthodes ont été proposées, dont la plupart nécessitent des conditions éloignées de la catalyse. La technique du condensateur vibrant présente l'avantage de permettre la mesure du travail d'extraction à toute température et sous toutes atmosphères.

Considérons un condensateur dont les armatures sont constituées de matières différentes; le travail d'extraction électronique de chaque matériau est le suivant:

$$W_1 = - eV_{e_1} - \bar{\mu}_1$$

$$W_2 = - eV_{e_2} - \bar{\mu}_2$$

A l'équilibre thermodynamique, les potentiels électrochimiques des électrons dans les deux armatures sont égaux et:

$$\Delta W = - e(V_{e_1} - V_{e_2}) = - e\Delta V = W_1 - W_2$$

où ΔV est appelé différence de potentiel de Volta. Si l'un des deux matériaux est tel que, dans les conditions expérimentales, son travail d'extraction électronique reste constant, la d.d.p de Volta devient:

$$\Delta V = - \frac{W_1}{e} + \text{constante}$$

La mesure des variations du potentiel de Volta donne donc directement les variations du travail d'extraction électronique du matériau considéré. Il est cependant nécessaire de disposer d'une référence dont le travail d'extraction reste stable au cours des différents traitements. Le graphite est une bonne référence dans nos conditions opératoires, son utilisation comme référence a été justifiée antérieurement par Barbaux et al [2, 3].

I - 3 - Causes des variations du potentiel de Volta:

Toute modification de la répartition des charges à la surface amène une variation du potentiel de surface. Les mécanismes de la catalyse hétérogène mettent souvent en jeu les étapes suivantes:

- adsorption d'espèces chargées positivement ou négativement
- diffusion des défauts de l'intérieur vers la surface ou inversement.

Ces deux phénomènes se traduisent donc par une variation du potentiel de Volta.

I - 4 - Conséquences de la barrière de potentiel:

En général, pour que les électrons passent de la bande de conduction aux niveaux accepteurs superficiels, ils doivent acquérir une énergie égale à la hauteur de la barrière ($-eV_s + \chi - eV_D$).

Cette énergie représentera l'énergie d'activation d'un électron dans le cas d'une cinétique faisant intervenir le passage d'un électron du solide vers la surface.

I - 5 - Modèle d'adsorption des espèces et formulation mathématique:

a - Modèle d'adsorption dipolaire:

Les variations du potentiel de surface sont liées à la quantité de charges adsorbées, la force des interactions entre le moment dipolaire de l'espèce adsorbée et le champ créé par les dipôles voisins. Dans le cas où le moment dipolaire est indépendant du recouvrement, on a:

$$\Delta V = \frac{N \mu}{\epsilon}$$

- avec
- $\mu = e \cdot d$
 - ΔV = variation du potentiel
 - N = nombre d'espèces adsorbées par unité de surface
 - ϵ = constante diélectrique de la couche dipolaire
 - μ = moment dipolaire de l'espèce
 - e = charge de l'électron
 - d = distance entre les charges dans le dipôle

b - Modèle de la charge d'espace:

Pour un semi-conducteur l'apparition d'une charge de surface négative se traduit par une modification des bandes. On a donc neutralisation de la charge de surface par création d'une charge positive au voisinage de la surface. Dans ce cas, le modèle proposé suit la loi de Poisson qui relie $V(x)$ à la densité locale de charge $\phi(x)$:

$$\frac{d^2V}{dx^2} = - \frac{1}{\epsilon} \phi(x) \quad (3)$$

x = profondeur dans le solide

$\phi(x)$ = densité de charge suivant x

ϵ = constante diélectrique du solide

$$\phi(x) = e(N_d - N_a + p - n) \quad (4)$$

N_d = nombre d'impuretés donneur par unité de volume

N_a = nombre d'impuretés accepteur par unité de volume

p = nombre de charges positives par unité de volume

n = nombre de charges négatives par unité de volume

Les solutions générales des équations (3) et (4) ont été données dans des cas particuliers [4]. En voici quelques approximations:

b - 1 - Supposons que dans (4), N_d soit prépondérant, l'intégration de (3), nous conduit à:

$$V_s = - \frac{Q_s^2}{2 \epsilon e N_d} = - Q_s^2 \cdot \text{constante}$$

Il s'agit de la barrière de SCHOTTKY.

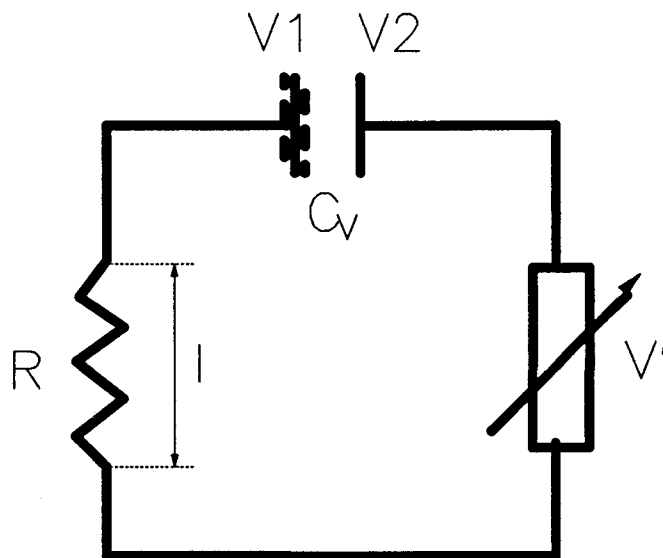
b - 2 - Modèle plus élaboré qui tient compte de la conduction des électrons dans la zone de charge d'espace, soit:

$$V_s = \sqrt{\frac{k T}{2 e^2 \epsilon n_d}} \quad Q_s = Q_s \cdot \text{constante}$$

avec, n_d représentant le nombre de charges négatives à l'intérieur du solide; il s'agit d'une barrière de MOTT.

II - DESCRIPTION DE LA METHODE DE KELVIN

Le principe est le suivant: on intercale entre les deux solides, dont on veut mesurer la différence de potentiel de Volta, une force électromotrice V' suivant le schéma ci-dessous:



C_v = condensateur vibrant

V_1 = armature vibrante (référence graphite)

V_2 = armature fixe (échantillon)

R = résistance

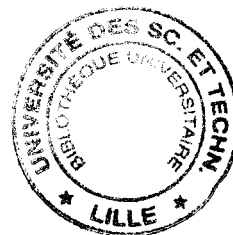
V' = tension continue ajustable

Le condensateur dont les armatures sont les deux solides a comme charge:

$$Q = C(V + V')$$

Lorsque l'électrode de référence vibre, la capacité C varie de façon périodique ainsi que la charge, produisant un courant alternatif sinusoïdal dans R : V . V' permet d'annuler le signal détecté aux bornes de R . La charge est alors nulle et $(V + V') = 0$. Pratiquement, V' est une f.e.m qui s'ajuste automatiquement grâce à un système d'asservissement. Ce procédé employé permet l'enregistrement continu des variations du potentiel de surface.

Formellement, la méthode de Kelvin s'applique à n'importe quel couple de solides, quelles que soient la température, la pression et l'atmosphère dans l'enceinte.



Références bibliographiques:

- 1- J. H. Scofield, *J. Electr. Spectro.*, **8**, 1976, 129
- 2- Y. Barboux, Thèse Lille, 425, 1978
- 3- Y. Barboux, J. P. Bonnelle et J. P. Beauvils, *J. Chim. Phys*, **73**, 1976, 25
- 4- P. Mark, *Surf. Sci.*, **25**, 1971, 192.