Nod'ondre: 4126





Université des Sciences et Technologies de Lille École Doctorale des Sciences de la matière et du rayonnement

Thèse

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille Spécialité : Structure et dynamique des systèmes réactifs

> Présentée et soutenue publiquement par Hervé BODET le 13 décembre 2007

Céramiques denses comme réacteur membranaire pour l'oxydation ménagée des hydrocarbures

Directeur de la thèse : Mme. Elisabeth Bordes-Richard Membres du jury : M. David Farrusseng Rapporteur M. Christophe Pijolat Rapporteur M. Philippe Vernoux Examinateur Mme. Rose-Noëlle Vannier Examinatrice M. Axel Löfberg Examinateur A Pierre, Maïa et tous ceux qui ont cru en moi.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'Unité de Catalyse et Chimie du Solide de Lille, dirigé par Edmond Payen. Je tiens à lui exprimer ici mes sincères remerciements pour m'avoir accueilli dans son laboratoire ainsi que pour la confiance qu'il m'a accordée.

Je souhaite remercier chaleureusement M. David Farrusseng, chercheur à IRCE-Lyon et M. Christophe Pijolat, professeur à l'Ecole des Mines de Saint-Etienne pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ce travail, ainsi que M. Philippe Vernoux, directeur de recherche à IRCE-Lyon de participer au jury.

Je remercie tout particulièrement ma directrice de thèse Elisabeth Bordes-Richard, professeur à l'ENSCL, (alias chef N°1) pour la supervision de ce travail. Elle représente la direction de notre équipe, et sa grande culture en catalyse est primordiale. Un merci particulier pour les congrès où nous sommes allés ainsi que les souvenirs que j'en garde.

Je n'oublie pas non plus mon chef N°2, Rose-Noëlle Vannier, professeur à l'ENSCL, qui est l'énergie de notre équipe. Sa vivacité et son enthousiasme sont notre moteur chaque jour.

Je tiens à remercier également Axel Löfberg (chef N°3), chargé de recherche au Laboratoire de Catalyse, pour son énorme savoir. Ses longues explications m'ont permis de mieux comprendre tous les aspects de cette étude.

Que serait la partie synthèse expérimentale sans mon chef N°4, le docteur Caroline Pirovano, maître de conférences, à la disponibilité exemplaire et ses conseils pratiques.

Je ne voudrais pas oublier César Steil (chef N°5), ingénieur de recherche, sans qui le réacteur ne fonctionnerait pas. Sa ténacité vient à bout de tous les problèmes.

J'exprime ma gratitude à tous ceux qui m'ont aidé dans ce travail, et plus particulièrement au personnel pour son aide et sa convivialité, ainsi que tous les thésards de l'Unité pour tous les moments passés ensembles.

Je tiens pour terminer à citer quelques personnes qui m'ont soutenu tout au long de cette thèse :

Les Mieukeriens : Jérémie, Mika, Cédric, Oriane, Thibault, Maïlis, Pauline, Virginie, Aude, Adrien ... forever besseralsnichts ; les taréssssss : Dadoudine (David et Goldine), Craquinette et Françou ; les Thomaboules (et plus particulièrement Diana, Miss V., Lady, Metoo, Eyesonly, le p'tit lion, Vava, Flot, Thomas, Pierre, Alejandro, Verduuure, Memesse et bien sûr Salpiglossis ; ainsi que Dominique Duvivier, Jean Pierre Vallarino et David Stone pour leurs trucs qui m'ont grandement servi.

Résumé

L'oxydation sélective des alcanes repose sur le mécanisme de Mars Van Krevelen dans lequel interviennent deux réactions, l'oxydation de l'hydrocarbure par réduction du catalyseur puis la réoxydation de ce catalyseur. Le Réacteur à Membrane Dense Catalytique (RMDC) est un concept innovant qui permet le découplage de ces deux réactions. Il s'appuie sur une membrane dense, conductrice par ions oxyde, placée entre deux atmosphères, l'une contenant de l'air, l'autre l'hydrocarbure. Le rôle de la membrane est double : elle permet l'apport sélectif d'oxygène et, en tant que contacteur actif, elle peut également intervenir comme catalyseur de la réaction recherchée.

En raison de leur excellente conductivité ionique et de l'activité catalytique reconnue du bismuth et du vanadium, les phases BIMEVOX (Bi₂V_{1-x}Me_xO_z), dérivées de Bi₄V₂O₁₁ par substitution partielle du vanadium, ont été retenues pour tester ce concept. Un banc de test a été mis place. Le montage permet la mesure de la semi perméabilité au dioxygène, de la polarisation électrochimique et des propriétés catalytiques. La membrane dense est placée entre deux tubes céramiques. L'utilisation de joints en pyrex permet l'étanchéité mais limite l'étude dans un domaine de température compris entre 550 et 700°C. Plusieurs phases BIMEVOX (Bi₄V₂O₁₁, BICOVOX, BICUVOX, BITAVOX, BINIVOX) ont été caractérisées. Les influences de la température, de la pression partielle dans le compartiment riche en oxygène, de la nature du BIMEVOX, de son état de surface ont été étudiées. Afin d'augmenter, les flux d'oxygène, une membrane constituée d'un cermet BIMEVOX-or a également été caractérisée. Le dépôt d'une électrode de cermet sur chaque face a permis de contrôler ces flux. Pour le propane, dans tous les cas, une conversion proche de 10% est obtenue. L'hydrogène est le principal produit avec une sélectivité supérieure à 50% mais peu de produits d'oxydation sont observés. Les réactions de craquage thermique sont majoritaires et rendent difficile l'étude de la membrane elle-même. Cependant, le dépôt d'oxyde de nickel en surface et des études menées en présence d'un thermocouple à base de nickel, nous ont montré que les réactions d'oxydation étaient fortement accélérées en présence de ce catalyseur. Par ailleurs, malgré un milieu fortement réducteur, l'étude a montré une grande stabilité structurale et mécanique de ces membranes.

Summary

The selective oxidation of hydrocarbons depends on the mechanism of Mars Van Krevelen in which two reactions intervene, the oxidation of hydrocarbon by the reduction of catalyst then the reoxidation of this catalyst. The Catalytic Dense Membrane Reactor (CDMR) is an innovating concept which allows the decoupling of these two reactions. It rests on a dense membrane, conducting by ions oxidizes, placed between two atmospheres, one containing the air and the other the hydrocarbon. The membrane presents a double role : it allows the selective oxygen and, as an active contactor, it can also act like catalyst of the required reaction.

Because of their excellent ionic conductivity and recognized catalytic activity of bismuth and vanadium, BIMEVOX phases (Bi₂V_{1-x}Me_xO_z), derived from Bi₄V₂O₁₁ by partial substitution of vanadium, were retained to test this concept. An original bench of test allows the measurement of the semi permeability to dioxygene, electrochemical polarization and the catalytic properties. The dense membrane is placed between two ceramic tubes. The use of pyrex joints allows the sealing but limit the study in a temperature range between 550 and 700°C. Several BIMEVOX phases (Bi₄V₂O₁₁, BICOVOX, BICUVOX, BITAVOX, BINIVOX) were characterized. The influences of the temperature, of the partial pressure in the compartment rich in oxygen, of the nature of the BIMEVOX, and of its surface roughness were studied. In order to increase, oxygen flows, a membrane made up of a cermet BIMEVOX-gold were also characterized. The deposit of a cermet electrode on each face made it possible to control these flows. For propane, in all the cases, a conversion close to 10% is obtained. Hydrogen is the principal product with a selectivity higher than 50% but few products of oxidation are observed. The reactions of thermal cracking are produced in majority and make difficult the study of the membrane itself. However, the deposit of oxide nickel on the surface and studies undertaken with the presence of a thermocouple containing nickel showed us that the reactions of oxidation were strongly accelerated in the presence of this catalyst. In addition, the study showed a great structural and mechanical stability of these membranes, in spite of a strongly reducing medium.

Table des matières

Introduction	9
Chapitre 1 : Revue bibliographique	13
1- REACTIONS CATALYTIQUES DES HYDROCARBURES	15
1-1. L'hydrogène et les hydrocarbures	15
1-1. 1. <u>Transformation du gaz naturel : le gaz de synthèse</u>	16
1-1. 2. <u>L'oxydation ménagée des hydrocarbures</u>	
1-2. Découplage des étapes du mécanisme redox	21
2- UTILISATION DES MEMBRANES INORGANIQUES	24
2-1. Les différents types de membranes	24
2-2. Structure des oxydes à conduction ionique ou mixte	24
2-2. 1. <u>Les matériaux des membranes denses</u>	24
2-2. 2. <u>Structure pérovskite</u>	25
2-2. 3. <u>Les BIMEVOX</u>	26
2-3. Applications des membranes denses	
2-3. 1. <u>Applications des conducteurs ioniques</u>	
2-3. 2. <u>Applications des conducteurs mixtes (MIEC)</u>	
Chapitre 2 : Techniques et méthodes expérimentales	
1- PREPARATION DES MEMBRANES CATALYTIQUES	
1-1. Synthèse des poudres	
1-2. Mise en forme et frittage	
1-3. Polissage et insertion d'une grille d'or	
2- METHODES D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES	
2-1. Diffraction des rayons X	
2-2. Spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)	
2-3. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)	
2-4. Mesure de rugosité des membranes	
3- TECHNIQUES CATALYTIQUES	46
3-1. Banc de test catalytique	
3-1. 1. <u>Montage et appareillage</u>	
3-1. 2. <u>Réacteur CMD</u>	50
3-1. 3. <u>Systèmes d'analyse</u>	

3-2. Propriétés électriques	52
3-3. Conditions opératoires	53
3-3. 1. <u>Réaction catalytique</u>	54
3-3. 2. <u>Mesure de la perméation de l'oxygène</u>	55
Chapitre 3 : Propriétés catalytiques des membranes BIMEVOX	57
1- PROPRIETES CATALYTIQUES DES MEMBRANES POLIES MIROIRS	59
1-1. Influence de la température	60
1-2. Autres paramètres	61
2- MEMBRANES RUGUEUSES : PERMEATION ET PROPRIE	ETES
CATALYTIQUES	63
2-1. Perméation à l'oxygène des membranes denses rugueuses	63
2-2. Propriétés catalytiques	67
2-2. 1. <u>Conditions opératoires</u>	67
2-2. 2. Distribution des produits pour l'oxydation du propane	67
2-3. Mesure de la polarisation	70
2-4. Influence des paramètres expérimentaux	72
2-4. 1. <u>Influence de la température</u>	72
2-4. 2. <u>Influence de ME dans BIMEVOX</u>	74
2-4. 3. <u>Influence de la pression partielle d'oxygène de l'enceinte HPO</u>	75
2-4. 4. <u>Influence de l'hydrocarbure</u>	78
2-5. Influence de l'état de surface, essais de stabilisation des performances	80
2-5. 1. <u>Membrane de rugosité intermédiaire</u>	80
2-5. 2. <u>BICOVOX avec un dépôt de BICOVOX poreux</u>	82
2-6. Comportement en absence de métal dopant : étude de $Bi_4V_2O_{11}$	87
3- CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MEMBRANES	88
3-1. Diffraction des rayons X	88
3-2. Spectroscopie XPS	92
3-3. Microscopie électronique à balayage et EDS	95
4- DISCUSSION ET CONCLUSION	97
Chapitre 4 : Membranes composites	101
1- INFLUENCE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE	104
1-1. Membrane CERMET en masse	104
1-1. 1. <u>Synthèse de la poudre</u>	104
	6

1-1. 2. <u>La membrane</u>	104
1-2. Résultats catalytiques	
2- CERMET BICOVOX-OR	
2-1. Préparation de cermets BICOVOX-or	
2-2. Expériences avec la membrane composite BICOVOX-cermet	111
2-2. 1. <u>Résultats catalytiques</u>	111
2-2. 2. <u>Influence du temps de contact</u>	114
2-3. Application d'un courant extérieur	117
2-3. 2. <u>Modification du courant I</u>	119
2-4. Conclusion	
3- MEMBRANES COMPOSITES	
3-1. Dépôt de vanadium sur BICOVOX	
3-2. Dépôt de platine sur BICOVOX	127
3-3. Dépôt de NiO sur BITAVOX	129
4- DISCUSSION	
Chapitre 5 : Expériences complémentaires et discussion générale	
1- INFLUENCE POSSIBLE DU THERMOCOUPLE	
1-1. Reproductibilité des propriétés catalytiques de BITAVOX poli 22	0 137
1-2. Ajout d'un morceau de thermocouple usagé côté BPO	
1-3. Utilisation d'un nouveau thermocouple avec BICOVOX	142
2- INFLUENCE DU VOLUME MORT DU REACTEUR	144
2-1. Test à blanc	144
2-2. Calculs théoriques	147
3- ETUDES DES PROPRIETES D'UN AUTRE MATERIAU DANS U	N SECOND
REACTEUR	
3-1. Influence des tubes de mullite	
3-2. Test à blanc sur une pastille d'alumine dans le second réacteur	
3-3. Propriétés d'une autre membrane catalytique : BSCFO	154
3-3. 1. <u>Conditions de synthèse</u>	154
3-3. 2. <u>Résultats catalytiques</u>	
4- DISCUSSION	156
Conclusion	159
Bibliographie	
	7

Introduction

Activité, sélectivité et stabilité sont les trois avantages présentés par les procédés catalytiques pour obtenir des produits moins coûteux en énergie comme en matières premières, et cela avec moins de sous-produits non valorisables ou nocifs pour l'environnement ou la santé. En particulier, pour fabriquer les grands intermédiaires de la chimie de base par oxydation sélective des hydrocarbures, on s'efforce de remplacer les oléfines C_2 - C_4 par les alcanes homologues.

Par ailleurs, l'utilisation de l'hydrogène est en forte croissance dans divers domaines, y compris dans celui de l'énergie avec les piles à combustible. Or l'hydrogène n'existe pas à l'état naturel mais peut être obtenu à partir des hydrocarbures. Les alcanes sont un réservoir potentiel d'hydrogène. Comme la chimie de base sera encore longtemps très dépendante du secteur en amont, celui des ressources fossiles ^[11], de très gros efforts de recherche sont consacrés actuellement dans le monde à l'activation et la fonctionnalisation catalytique des alcanes. Par exemple, des travaux sont menés pour la pétrochimie de base qui a en charge la production d'oléfines (éthylène, propylène, styrène) et d'aromatiques (benzène, toluène, xylènes), ou encore pour la synthèse de polymères de grande consommation (polyéthylène, polypropylène, polystyrène, élastomères). La valorisation du méthane par oxydation en gaz de synthèse ou même directement en hydrocarbures (couplage oxydant) est également étudiée avec plus ou moins de succès.

Cependant l'inactivité chimique relative des alcanes C_1 - C_4 des gisements pétrolifères, dont une bonne partie est encore brûlée, ne permet pas aisément leur transformation. De plus, les produits désirés sont souvent moins stables que les réactifs. C'est par exemple le cas du propène que l'on souhaiterait obtenir par oxydation déshydrogénante (ODH) du propane et qui tend à se transformer en oxydes de carbone. Actuellement il est difficile de dépasser un rendement de 25%. Mise à part la formulation de catalyseurs plus efficaces, il est intéressant de travailler sur la mise en contact des phases gazeuse et solide. Ainsi, L. Schmidt et al. ^[2] ont obtenu des rendements supérieur à 80% avec une sélectivité de 70% en travaillant avec des temps de contact de l'ordre de la milliseconde. Le rendement en anhydride maléique par oxydation du n-butane est fortement augmenté (rendement supérieur à 70%) en utilisant un réacteur à lit circulant (procédé Dupont de Nemours) plutôt que des réacteurs à lit fixe ou fluidisé ^[3, 4]. L'utilisation de réacteur à membrane catalytique dans la même réaction a également permis d'améliorer le rendement ^[5]. Ces exemples et d'autres montrent que pour améliorer les rendements des réactions d'oxydation sélective d'alcanes ^[6], il est nécessaire de s'intéresser de plus près à des réacteurs (ou régimes de fonctionnement) moins conventionnels dont la méthodologie consiste à découpler physiquement les étapes d'oxydation du réactif et de régénération du catalyseur.

De plus, une caractéristique essentielle des catalyseurs d'oxydation ménagée est la participation des oxygènes réticulaires de surface (O^{2-}) et un certain degré de conduction ionique. Nous avons donc choisi d'utiliser un réacteur catalytique à membrane dense (RCMD), et d'expérimenter les matériaux excellents conducteurs ioniques que sont les BIMEVOX sous forme de membrane. L'oxydation partielle de divers hydrocarbures C₁-C₃ sera examinée.

Après un exposé bibliographique concernant les réactions d'oxydation des hydrocarbures ainsi que les utilisations et qualités des membranes denses, les méthodes expérimentales seront détaillées au niveau des méthodes de synthèse utilisées, des analyses effectuées et du fonctionnement du banc de test catalytique.

Dans un premier temps les propriétés catalytiques des membranes BIMEVOX seront exposées pour les métaux ME = Cu, Co, Ta et Ni. Les influences de la nature du métal dopant, de l'hydrocarbure utilisé, de la température, de la pression partielle dans le compartiment riche en oxygène et de l'état de surface de la membrane seront discutées.

Dans un second temps de modifications seront apportées aux membranes afin d'augmenter, voir de contrôler les flux d'oxygène. Pour cela nous tenterons de déposer des électrodes de cermet sur chaque face. Il nous sera également possible de déposer d'autres matériaux catalytiques afin de promouvoir les réactions

Finalement les problèmes inhérents au réacteur expérimental seront présentés pour conclure et plus particulièrement le rôle des réactions en phase gazeuse dans le volume mort du réacteur.

Chapitre 1 :

Revue bibliographique

"On n'apprend rien simplement en lisant des livres."

Swâmi Prajnâpad

La majorité des monomères, intermédiaires et solvants utilisés par l'industrie pétrochimique est produite à partir d'alcènes obtenus par les procédés de vapocraquage et de déshydrogénation d'alcanes. Environ 25% des procédés catalytiques sont des procédés d'oxydation sélective conduisant à des intermédiaires (dont les monomères) pour la chimie de base. L'augmentation de quelques pourcents de la sélectivité en produits tels que les aldéhydes, cétones, acides carboxyliques et anhydrides, la réduction du nombre d'étapes du procédé, l'élimination de sous-produits ou encore l'économie d'énergie pourraient justifier le remplacement de certains procédés existants.

Bien qu'on le trouve en abondance dans l'univers, l'hydrogène n'existe pas à l'état relatif sur Terre, c'est-à-dire sous une forme pure directement exploitable. Il se trouve plutôt sous forme d'eau ou d'hydrocarbures, molécules hydrogénées qui sont particulièrement stables. Alors que l'hydrogène se combine aisément à l'oxygène pour fournir de l'énergie, sa production demande inversement beaucoup d'énergie, et diverses réactions catalytiques sont mises en œuvre ou étudiées actuellement

1- REACTIONS CATALYTIQUES DES HYDROCARBURES

1-1. L'hydrogène et les hydrocarbures

A l'heure où le prix du baril de pétrole augmente et où la demande énergétique mondiale dépasse les capacités de production, il est nécessaire de trouver des alternatives économiquement viables et respectueuses de l'environnement. Cependant, il sera encore difficile de se passer des énergies fossiles au cours des prochaines décennies, y compris pour obtenir les intermédiaires chimiques pour la chimie de base.

Par contre, la valorisation du gaz naturel est aujourd'hui un enjeu politico-économique majeur ^[1]. Les réserves de gaz naturel sont immenses et réparties dans un plus grand nombre de pays que les gisements pétroliers. Elles sont encore peu exploitées compte tenu de leur éloignement des grands centres de consommation et du coût élevé du transport. La valeur commerciale du gaz est si faible qu'il est généralement brûlé dans des torchères lors de l'exploitation des gisements pétroliers. L'amélioration continue des technologies et le coût

élevé du pétrole contribuent à rentabiliser les procédés de conversion du gaz naturel en gaz de synthèse et/ou en hydrogène.

1-1. 1. Transformation du gaz naturel : le gaz de synthèse

Le gaz de synthèse (H_2 +CO) trouve de nombreuses applications dans les industries chimiques : synthèse de méthanol, d'ammoniac et de fibres textiles. Il peut être également utilisé en l'état comme combustible dans une pile à combustible ou être traité pour séparer l'hydrogène (l'hydrogène est produit à 95% par le reformage du gaz naturel). Sa transformation en carburant liquide est conduite par synthèse Fischer-Tropsch, du nom des deux chimistes allemands ayant obtenu du carburant à partir de charbon en 1923.

Le gaz de synthèse peut être le produit des réactions [1] à [3] du méthane :

$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3 H_2$	$(\Delta H = 198 \text{ kJ/mol})$	[1]
$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	$(\Delta H = -44 \text{ kJ/mol})$	[2]

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2 CO + 2 H_2 \quad (\Delta H = 247 \text{ kJ/mol})$$
 [3]

La production de gaz de synthèse est aujourd'hui majoritairement réalisée par la réaction de vaporeformage (Réaction [1]). Le procédé SMR (Steam Methane Reforming) consiste à faire réagir le gaz naturel avec la vapeur d'eau à des températures comprises entre 900 et 1000°C et sous des pressions de l'ordre de 30 bars (3 MPa), en présence d'un catalyseur à base de nickel. Pour la production d'hydrogène la réaction de conversion de l'eau, réaction [4] (water gas shift), est ensuite réalisée. Pour cela la température du réacteur doit être abaissée en dessous de 600°C. De la vapeur d'eau est introduite en excès et la réaction [4] se produit :

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$
 ($\Delta H = -41 \text{kJ/mol}$) [4]

La réaction de conversion haute température se fait à 450° C sur de l'oxyde de fer, Fe₂O₃, activé par de l'oxyde de chrome, Cr₂O₃, alors que la conversion à basse température à lieu à 250°C, sur des oxydes de cuivre et de zinc, supportés sur alumine.

La technologie SMR est ainsi largement utilisée pour la production d'hydrogène. Le gaz carbonique est séparé des effluents par un procédé membranaire puis il peut être séquestré in situ. Le principal inconvénient du procédé SMR est la grande quantité d'énergie qu'il requiert, à tel point qu'un tiers du méthane doit être brûlé pour faire réagir les 2/3 restant.

Le procédé CPO (Catalytic Partial Oxidation) met en œuvre la réaction [2] à partir de 750°C. Elle est légèrement exothermique et conduit à un rapport H₂/CO qui varie en pratique entre 1,6 et 1,8 (inférieur à la valeur théorique de 2). Ce rapport H₂/CO est plus adapté à la réaction Fischer-Tropsch (qui nécessite un rapport H₂/CO proche de 2) et les coûts d'investissement et de production sont largement inférieurs à ceux du SMR. Le taux de conversion du méthane et le rapport H₂/CO peuvent être améliorés par le procédé ATR (Auto Thermal Reforming) qui utilise les réactions de CPO et SMR (procédé développé dans les années 1950 par la société danoise Haldor Topsøe). L'oxygène préchauffé à 250°C est mélangé dans le haut du réacteur avec du gaz naturel et de la vapeur d'eau à 550°C. La réaction d'oxydation partielle s'effectue dans la zone de combustion près du brûleur à 1200°C, puis les produits circulent dans un lit catalytique où la réaction de vaporeformage permet de faire réagir les espèces carbonées restantes. Cette technologie permet de faire varier le rapport H₂/CO entre 1,6 et 2,6 en agissant sur les températures.

Le principal inconvénient des procédés CPO et ATR est qu'ils nécessitent de l'oxygène pur et non de l'air, sous peine de former avec l'azote des gaz polluants (NO_x). Le volume d'oxygène nécessaire pour alimenter une unité ATR s'élève à plusieurs milliers de tonnes par jour. Il est produit par un procédé d'extraction cryogénique qui représente à lui seul 40% du coût de production du gaz de synthèse et un coût d'investissement conséquent.

La dernière réaction (Réaction [3]), appelée reformage sec, fait apparaître un rapport H_2/CO faible, et est généralement recherchée pour la production de monoxyde de carbone (pour la synthèse d'acide acétique, d'oxychlorure de carbone...). Il s'agit de la réaction la plus récente au niveau des études, il n'y a donc pas encore d'application industrielle.

• <u>L'hydrogène</u>

La production annuelle mondiale d'hydrogène est supérieure à 30 Mt et place donc ce gaz parmi les premiers grands gaz industriels. On distingue les productions principales où l'hydrogène est le produit que l'on désire fabriquer, des productions secondaires où c'est un sous-produit de réaction. Le tableau suivant **[Tableau 1]** donne les principales voies de fabrication ^[7].

Productions secondaires			
- reformage catalytique			
- craquage catalytique			
- vapocraquage du naphta			
- électrolyse chlore-soude			
- déshydrogénation de l'éthylbenzene			
- cokéfaction du charbon			

Tableau 1 : Voies de production d'hydrogène

Les technologies de production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures ont été vues dans le paragraphe précédent et sont le vaporeformage, l'oxydation partielle et le reformage autotherme qui est une combinaison des deux technologies précédentes, auxquelles on peut ajouter l'électrolyse de l'eau. L'utilisation de l'hydrogène étant en forte croissance dans divers domaines, y compris dans celui de l'énergie avec les piles à combustible, les alcanes sont donc un réservoir potentiel d'hydrogène important. Le reformage du gaz naturel est actuellement la seule solution rentable de production d'hydrogène, car il est basé sur des technologies solidement établies.

1-1. 2. L'oxydation ménagée des hydrocarbures

Les alcènes qui sont produits à partir du pétrole constituent la matière première de base de l'industrie pétrochimique car ils peuvent être facilement fonctionnalisés et conduisent à des intermédiaires et monomères très variés. L'industrie pétrochimique s'intéresse depuis plus de trente ans à la transformation directe des alcanes par des procédés de catalyse hétérogène pour substituer les alcènes, qui sont très demandés notamment pour la fabrication des polymères. C'est particulièrement le cas du propène dont le coût et la demande augmentent très fortement en raison de la progression exponentielle du polypropylène. Comme il a été dit précédemment (cf. Introduction générale), l'inertie chimique des alcanes est la cause principale des faibles rendements en produits sélectifs. Leur transformation obéit au même mécanisme que l'oxydation des alcènes et aromatiques, et le même type de catalyseur à base d'oxydes de métaux de transition peut être utilisé. Elle repose sur le mécanisme redox de Mars et Van Krevelen^[8] qui implique la participation directe des ions oxygène O^{2-} du catalyseur oxyde qui s'insère dans les produits de réaction. Dans ce mécanisme en deux étapes, le réactif [RCH_n] réagit dans un premier temps sur le catalyseur sous sa forme oxydée (KO) afin de former les produits d'oxydation ménagée. Puis dans un second temps le catalyseur réduit (K) est réoxydé par l'oxygène gazeux (co-alimenté avec le réactif). Il pourra ainsi réagir avec un nouveau réactif [RCH_n], etc.

(1)
$$[RCH_n] + (2) KO \rightarrow [RC-O] + H_2O + (2) K$$

Réactif Cat(Ox) Produits Cat(Red)

(2) (2) $K + O_2 \rightarrow$ (2) KO

Par contre, la réaction directe de l'oxygène moléculaire sur l'hydrocarbure favorise la formation des produits de combustion partielle ou totale, CO et CO₂.

Les principales réactions d'oxydation partielle des alcanes et alcènes menées en réacteur conventionnel ^[6] sont présentées dans le **Tableau 2**.

Tableau 2 : Pr	incipales réactions	d'oxydation	partielles des	hydrocarbures
----------------	---------------------	-------------	----------------	---------------

Réaction	Réactif	Produit	Catalyseur	Rendement	Ref.
				maximum (mol%)	
				(110170)	
Couplage oxydant	Méthane	Ethane + Ethylène	Li/MgO	25	[9]
	Propène	Hexadiène+benzène	Bi(Me)O	10	[10]
ODH	Ethane	Ethylène	Pt, oxydes	58	[11], [12]
(Oxydation	Propane	Propène	Pt, oxydes	25	[13], [14]
déshydrogénante)	n-Butane	Butène	Molybdates	38	[15], [16]
		Butadiène	métalliques		
Oxydation	Méthane	$CO + H_2$	Pt, Ni	95	[17]
		Formaldéhyde	MoSnPO	16	[18]
	Ethylène	Oxyde d'éthylène	Ag/Al ₂ O ₃	8	[19]
		Acétaldéhyde +	$V_2O_5 + PdCl_2$	50	[20]
		Acide acétique			
	Ethane	Acide acétique	MoVNbO	10	[21, 22]
	Propène	Acroléine	BiMoFeCoO	95	[10], [11], [23]
	Propane	Acide acrylique	MoVNbTeO	8	[24, 25]
	n-Butane	Anhydride maléique	$(VO)_2P_2O_7$	70	[26]

1-2. Découplage des étapes du mécanisme redox

Comme le mécanisme de l'oxydation sélective des alcanes se fait en deux étapes, diverses tentatives consistant à les découpler afin d'en optimiser le fonctionnement séparément ont été faites. En effet, lors de la 2^{e} étape (réoxydation du catalyseur par O₂) la formation directe de CO₂ peut être facilitée. Cette réaction peut être évitée en limitant le contact avec l'hydrocarbure. Ainsi dans le procédé DuPont ^[27], le n-butane est oxydé en anhydride maléique dans un réacteur à lit circulant permettant la réduction du catalyseur puis sa réoxydation en l'absence d'hydrocarbure.

Ainsi, le découplage de ces 2 étapes peut se faire de différentes manières :

Dans le cas d'un réacteur à alimentation périodique ou pulsé, le découplage est temporel. Le réacteur est alimenté alternativement par le réactif (hydrocarbure) puis par l'air ou l'oxygène. Ce type de réacteur permet d'étudier la réponse du catalyseur aux deux types de condition, mais est réservé à des études de mécanisme en laboratoire. Dans le réacteur à lit circulant qui est inspiré de celui utilisé pour le craquage catalytique du pétrole (FCC, Fluid Catalytic Cracking) [Figure 1] il s'agit d'un découplage dans l'espace ^[27]. La poudre de catalyseur, mobile, est convoyée pneumatiquement dans un "riser" avec le réactif (butane) où il cède ses oxygènes superficiels (formation de l'anhydride maléique), et après un stripper et un cyclone retombe dans un réacteur à lit fluidisé alimenté par de l'air, avant de retourner dans le riser. Le catalyseur est donc successivement réduit puis réoxydé dans deux réacteurs différents dont on peut ajuster séparément les conditions opératoires. Un procédé a été commercialisé à la fin des années 90 par DuPont mais l'usine a finalement été fermée lors de la cession des activités catalytiques de chimie de base par la société.



Figure 1 : Réacteur à lit circulant de catalyseur

• L'utilisation d'un réacteur à membrane permet également de séparer les atmosphères réductrice et oxydante.

o La membrane peut être poreuse [Figure 2] et servir de support à un catalyseur en poudre ou grains ou bien contenir le catalyseur (membrane tubulaire). Dans ce cas la membrane permet d'obtenir une distribution étagée d'un des réactifs. Des applications à l'oxydation du butane ont été tentées.

o La membrane peut être dense et conductrice par ion oxyde afin de fournir l'oxygène. L'étape de régénération du catalyseur est effectuée en continu par les ions oxydes O²⁻, le découplage devient continu ^[28, 29]. La membrane peut jouer un double rôle, elle assure la distribution de l'oxygène et constitue le catalyseur. On parlera de Réacteur à Membrane Dense Catalytique (RMDC), dont la configuration a été retenue pour notre étude [Figure 3].



<u>Figure 2</u> : Membrane poreuse



Figure 3 : Réacteur à Membrane Dense Catalytique

2- UTILISATION DES MEMBRANES INORGANIQUES

2-1. Les différents types de membranes

Les membranes inorganiques se développent dans diverses applications dont les piles à combustible et en catalyse hétérogène ^[30] en raison de leurs propriétés caractéristiques, comme par exemple leur stabilité chimique, thermique et mécanique, comparées à celles des membranes organiques ^[31]. Comparées aux membranes poreuses ^[32] qui sont à base d'alumine, de cordiérite, de mica ou de silice, etc., qui présentent une grande perméabilité mais sont assez peu sélectives, les membranes denses ont l'avantage d'être sélectivement perméables tout en souffrant d'un handicap dû à leur faible débit de perméation.

Il existe deux types de membranes oxyde denses : les membranes à conduction purement ionique et les membranes à conduction mixte. Les membranes conductrices par ions oxyde sont une partie essentielle des piles à combustible à oxyde solide de type SOFC et des séparateurs électrochimiques de l'oxygène de l'air. Les membranes mixtes sont testées dans des réacteurs membranaires pour l'oxydation sélective d'hydrocarbures comme nous le verrons ensuite. Dans les deux cas les structures des oxydes utilisés comme membrane sont particulières. Nous nous limiterons ici aux structures pérovskites et apparentées.

2-2. Structure des oxydes à conduction ionique ou mixte

2-2. 1. Les matériaux des membranes denses

Au cours des 15 dernières années, un effort de recherche important a été mené pour trouver des matériaux conducteurs mixtes susceptibles d'être utilisés comme électrodes dans les piles SOFC ou de répondre à l'application des réacteurs catalytiques à membrane dense. Certains oxydes de structure pérovskite présentent des conductivités électroniques et ioniques importantes ainsi qu'une stabilité chimique en atmosphère réductrice suffisantes. Plus récemment, les recherches se sont portées sur la composition des matériaux avec l'objectif de privilégier les propriétés mécaniques et la stabilité dimensionnelle des membranes. Une des priorités actuelles est de définir et d'élaborer des systèmes membranaires multicouches présentant des propriétés de perméation de l'oxygène et de conversion améliorées.

2-2. 2. Structure pérovskite

La Pérovskite est un minéral naturel de formule chimique CaTiO₃ ; par extension, les composés de formule chimique ABO₃ présentant un réseau cristallin similaire sont usuellement appelés "composés de structure pérovskite" ou "pérovskites". Cette famille structurale est extrêmement importante en termes de diversité de composition et d'abondance puisqu'il est estimé que plus de 50% du volume terrestre est composé de minéraux pérovskites (essentiellement dans le manteau sous la forme MgSiO₃).

La structure pérovskite ABO₃ [figure 4] est susceptible d'accueillir un grand nombre d'éléments de la classification de Mendeleïev sur les sites A et B dès lors que A^{m+} est un cation de la famille des métaux alcalino-terreux ou des terres rares, et B^{n+} un cation de la famille des métaux de transition.



Figure 4 : Représentation de la maille élémentaire d'une pérovskite ABO3

Les pérovskites peuvent s'éloigner de la structure idéale en présentant des défauts structuraux ioniques et électroniques. Cela est à l'origine d'un grand nombre de propriétés : conduction (conduction ionique, semi conduction électronique ou supraconduction), piézo- et ferroélectricité, ferromagnétisme et magnéto résistivité ainsi que catalyse de réactions à moyennes et hautes températures ^[33].

2-2. 3. <u>Les BIMEVOX</u>

De nombreux conducteurs par ions oxyde ont été découverts et étudiés dans notre laboratoire par l'équipe « chimie du solide ». A la fin des années 80, une nouvelle famille présentant d'excellentes propriétés de conduction ionique à basse température, les BIMEVOX ^[34, 35], a été notamment mise en évidence.

Ces matériaux dérivent du composé parent $Bi_4V_2O_{11}$ ($Bi_2VO_{5,5}$) [Figure 5]. Ils sont obtenus par substitution partielle du vanadium par un métal, ce qui conduit à la stabilisation de la forme γ , la plus conductrice. On obtient donc des composés de formule $Bi_2V_{1-x}Me_xO_y$. BICUVOX.10 par exemple est l'acronyme correspondant au remplacement de 10% de vanadium par du cuivre (+II) dans la structure, soit $Bi_2V_{0,9}Cu_{0,1}O_{5,35}$. Cette phase présente à 300°C une conductivité comparable à celle de la zircone à 700°C. Ces matériaux sont encore reconnus comme les meilleurs conducteurs par ions oxyde à température modérée (300-600°C) [Figure 6], et leur découverte a contribué à la reconnaissance internationale du LCPS. Ils ont fait l'objet de nombreux brevets ainsi que d'une collaboration avec la société l'Air Liquide pour le développement d'un générateur céramique à oxygène ^[36, 37].



<u>Figure 5</u> : Structure de $Bi_4V_2O_{11}$

La structure cristalline des BIMEVOX est isotype de γ -Bi₄V₂O₁₁. Elle consiste en une alternance de feuillets bismuthyles Bi₂O₂²⁺, avec des couches d'octaèdres VO_{3,5}²⁻ lacunaires en oxygène. La présence de lacunes d'oxygène dans les feuillets permet la diffusion des ions oxyde et la conductivité qui en résulte est bidimensionnelle.

Les BIMEVOX sont des conducteurs essentiellement ioniques mais certains présentent une faible conductivité électronique. Par exemple BICOVOX présente une faible conduction électronique de type p, alors que BICUVOX présente lui une conduction de type n. Leurs conductivités sont comparées à celle du composé parent, $Bi_4V_2O_{11}$ et à celle de la zircone stabilisée à l'yttrium sur la **figure 6**. Les propriétés de BICOVOX et BITAVOX sont comparables et ces deux composés sont cent fois plus conducteurs que la zircone à 600°C (matériaux de référence dans les piles à combustibles). BICUVOX présente des propriétés de conduction encore meilleures.



<u>Figure 6 :</u> Conductivités des BIMEVOX en fonction de l'inverse de la température, comparées à celles de Bi₄V₂O₁₁ et de YSZ (zircone dopée à l'yttrium)

2-3. Applications des membranes denses

Les membranes denses sont distinguées suivant leur conductivité ionique ou mixte (MIEC).

Dans le cas des *conducteurs purement ioniques* ^[36], le transfert des électrons est assuré par un champ électrique extérieur **[Figure 7]**, dont le principal avantage est la possibilité d'ajuster et de contrôler le flux d'oxygène au travers de la membrane. Les applications principales sont les générateurs d'oxygène et les piles à combustible.

L'exemple type d'oxydes solides pour ce genre de membranes est la zircone stabilisée à l'yttrium. D'autres solides très étudiés actuellement sont les cérines dopées au gadolinium, les structures apatites, etc.





Figure 7 : Membranes à conduction purement ionique ou à conduction mixte

Dans le cas des m*embranes à conduction mixte* ^[38], la membrane doit, en plus de la conduction ionique, présenter une certaine conduction électronique pour permettre la réduction du dioxygène et le transfert de l'oxygène sans apport de courant [Figure 7].

• Piles à combustible

La pile à combustible (fuel cell) est un générateur électrochimique capable de transformer directement l'énergie chimique de la réaction d'un combustible gazeux (hydrocarbure, gaz naturel, gaz de charbon ou méthanol) avec un comburant (l'oxygène de l'air par exemple) en électricité avec d'eau de chaleur et de gaz carbonique. C'est un système propre de haute efficacité pour la production d'électricité. Le principe de base consiste en une anode alimentée en combustible séparée d'une cathode alimentée en comburant par un électrolyte qui assure le transfert du courant via des ions ^[28]. Un catalyseur est aussi présent notamment à l'anode.

On recense principalement cinq types de technologies : les piles alcalines (AFC pour Alkaline Fuel Cell), les piles à acide phosphorique (PAFC pour Phosphoric Acid Fuel Cell), les piles à membrane échangeuse de protons (PEMFC pour Proton Exchange Membrane Fuel Cell), les piles à oxyde solide (SOFC pour Solid Oxide Fuel Cell) et les piles à carbonate fondu (MCFC pour Molten Carbonate Fuel Cell) [Tableau 3].

Ces différents types de piles sont caractérisés également par leurs applications spécifiques et par la nature du combustible utilisé. Ce dernier est le plus souvent de l'hydrogène plus ou moins pur, c'est-à-dire contenant plus ou moins de monoxyde de carbone (CO). Ce mélange de gaz est typiquement celui obtenu par reformage d'hydrocarbures ou d'alcools. Plus les températures de fonctionnement des piles à combustible sont élevées, plus la tolérance à CO est importante ; les PEMFC doivent fonctionner en absence de CO, alors que ce dernier peut être utilisé comme combustible dans les SOFC.

D'autres combustibles sont envisageables. Une sous-catégorie des PEMFC, appelée DMFC (Direct Methanol Fuel Cell) utilise notamment directement du méthanol comme combustible. L'énergie provient alors d'une oxydation directe du méthanol ^[39].

Type de pile	Gamme de température	Nature de l'électrolyte	Ions dans l'électrolyte	Avantages	Inconvénients	Application Puissance électrique
<u>SOFC</u>	800-1000°C	Electrolyte solide	O ²⁻	<u>Reformage</u> interne du combustible <u>cogénération</u>	Très haute température (contraintes élevées sur les matériaux)	Stationnaire 100 kW-10 MW
<u>MCFC</u>	620-660°C	Electrolyte liquide (sel fondu)	CO ₃ ²⁻	Reformage interne du combustible	Milieu très corrosif	Stationnaire 500 kW-10 MW
<u>PAFC</u>	160-220°C	Electrolyte liquide (acide phosphorique)	H^{+}	Tolérance au CO jusqu'à 100 <u>ppm</u>	Milieu acide (corrosion)	Stationnaire 200kW-10MW
<u>AFC</u>	60-90°C	Electrolyte liquide (potasse)	OH-	Catalyseurs non précieux	Electrolyte sensible à CO2 (purification des gaz)	Spatial, transport 1-100 kW
<u>PEMFC</u>	60-80°C	Electrolyte solide (membrane polymère perfluoré)	H^+	Electrolyte solide	Coût élevé des matériaux Sensibilité au CO (10 ppm max.)	Portable, transport, stationnaire 1W-1MW

Tableau	3 :	Les	différents	types	de	piles	à	combustible
				·) F - 2		P		

Le schéma de principe d'une PEM et d'une SOFC est présenté sur les **figures 8 et 9**, respectivement.



<u>Figure 8 :</u> Principe de fonctionnement d'une pile à combustible à membrane échangeuse de proton ^[39]

Dans le cas d'une SOFC [Figure 9] la membrane qui représente le cœur de la pile est une céramique, en général constituée du système ZrO_2/Y_2O_3 . L'oxyde d'yttrium est connu pour stabiliser la forme cubique de la zircone qui présente la plus forte conductivité ionique, le plus souvent avec un taux de 8% ^[40].

Aux interfaces électrodes/membrane ont donc lieu les deux demi-réactions suivantes:

- Réduction de l'oxygène à la cathode :

$$\frac{1}{2} O_2 + 2 e^- \rightarrow 2 O^{2-}$$

- Oxydation du combustible à l'anode, par exemple pour H₂ :

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2 e^- ou CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2 e^-$$

D'où la réaction globale :

$$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$$
 ou $CO + 1/2 O_2 \rightarrow CO_2$

Grâce à ses propriétés de conduction par ions oxyde, l'électrolyte solide assure la migration des ions O^{2-} de la cathode vers l'anode, il doit donc être purement conducteur ionique.



<u>Figure 9 :</u> Différence entre Pile à Combustible (SOFC) et générateur céramique à oxygène (COG)

• Générateurs céramiques à oxygène (COG)

Le COG fonctionne à l'inverse d'une SOFC. L'application d'un courant force la migration de l'oxygène afin de faire passer l'oxygène d'un compartiment où il est à basse pression (P_{02} '') à un autre à haute pression (P_{02} ') [Figure 9]. A la cathode l'oxygène moléculaire se dissocie en ions oxyde qui traversent la membrane céramique dense sous forme de O²⁻ et se recombinent à l'anode en oxygène moléculaire. Ces réactions nécessitent le concours d'électrons. En absence de courant, la différence de potentiel ΔE aux bornes de la membrane est donnée par la loi de Nernst :

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}}$$

Le flux d'oxygène est alors proportionnel à l'intensité du courant imposé à travers la membrane. Lorsque le rendement faradique est de 100%, un courant imposé de 1 A.cm⁻² conduit à un flux d'oxygène de 3,5 cm³.cm⁻².min⁻¹. Ce type de système permet la production d'oxygène de très haute pureté mais en petite quantité (par exemple dans les cockpits d'avions de chasse). Il peut également être utilisé comme extracteur d'oxygène.

2-3. 2. Applications des conducteurs mixtes (MIEC)

Les conducteurs mixtes (MIEC = Mixed Ionic Electronic Conductors) qui combinent les deux types de conductivité, électronique et ionique, trouvent des applications intéressantes en électrochimie et en catalyse. Le conducteur mixte peut être soit monophasé, soit polyphasé. Quand il est monophasé la propriété de conduction mixte est intrinsèque au matériau (MIEC) alors que s'il est polyphasé cette propriété peut être obtenue par l'association d'un conducteur électronique (par exemple un métal) à un matériau conducteur essentiellement ionique, on parlera de cermet pour CERamique-METal. En électrochimie les matériaux de cathode actuels des SOFC sont des MIEC basés sur des pérovskites ABO₃ (A = La ou terres rares ; B = Mn, Fe, Co) dopés par des alcalino-terreux en site A.

Ces mêmes matériaux peuvent être utilisés pour la séparation de l'oxygène par semiperméabilité. Lorsque le transfert de l'oxygène n'est pas limité en surface, le flux d'oxygène par semi-perméabilité est donné par la loi de Wagner

$$J_{O_2} = \frac{RT}{(4F)^2 L} \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i} \ln \frac{P_{O_2}}{P_{O_2}}$$

où L est l'épaisseur de la membrane et σ_e et σ_t sont respectivement les conductivités électronique et ionique ; on définit la conduction ambipolaire comme étant :

$$\sigma_{amb} = \frac{\sigma_e \sigma_i}{\sigma_e + \sigma_i}$$

Ce même type de membrane peut être utilisé comme RMDC pour la conversion catalytique des hydrocarbures.

2-3. 3. <u>Réacteurs à membrane dense catalytique en oxydation ménagée</u>

Le premier réacteur à membrane dense a été proposé par DiCosimo et Grasselli en 1984 ^[41] en oxydation ménagée avec l'idée de diminuer les réactions parasites qui surviennent par réaction directe entre l'hydrocarbure et O_2 . Il s'agit du premier exemple de découplage d'un mécanisme redox. Ils ont montré que par exemple la deshydromérisation oxydante du propène en 1,5-héxadiène et benzène pouvait être réalisée à 600°C sur une membrane de

 $(Bi_2O_3)_{0.85}(La_2O_3)_{0.15}$. Dans ce cas la membrane joue le rôle de catalyseur et la réoxydation a lieu grâce à la conduction par ion oxyde.

La réaction de dimérisation oxydante du propène en hexadiène et benzène a été menée sur une pastille d'oxyde de bismuth dopé par La₂O₃, $(Bi_2O_3)_{0.85}(La_2O_3)_{0.15}$ étant un conducteur ionique par ion oxyde meilleur que YSZ. La sélectivité en dimères C₃ est largement améliorée en RMDC par rapport à l'ajout d'O₂ gazeux avec le flux de propène en réacteur à lit fixe. Ce résultat montre l'avantage d'utiliser l'oxygène du réseau pour réoxyder la surface du catalyseur et il a permis de démontrer que les conducteurs par ions oxyde à base de Bi₂O₃ pouvait être utilisés dans des réactions catalytiques nécessitant une réoxydation du catalyseur.

Indépendamment, des membranes ioniques ont été développées pour l'oxydation partielle du méthane par l'air en visant l'obtention du gaz de synthèse **[Figure 10]**. Depuis une quinzaine d'années en effet, des actions de R&D de grande ampleur concernent le développement des membranes céramiques pour la séparation et la transformation des gaz à haute température dans des réacteurs catalytiques membranaires (RCMD) ^[43, 44]. Deux consortiums ont été formés aux USA dans le but de faire progresser et d'exploiter la technologie RCMD. On peut estimer que le montant financier des efforts de recherche sur le sujet "membranes céramiques" avoisine les 200 millions de dollars. L'application principalement bénéficiaire est la production de gaz de synthèse à l'aide de membranes conductrices mixtes.



Figure 10 : Principe d'une membrane pour l'oxydation partielle du méthane [42]

Balachandran et coll. ^[45, 46] ont mis en évidence en 1995 la possibilité d'utiliser des tubes denses, fabriqués à partir d'un oxyde MIEC pour réaliser l'oxydation partielle du méthane en gaz de synthèse. Cette technologie permettrait de réaliser la séparation de l'oxygène de l'air et la synthèse du gaz de synthèse en une seule étape et élimine le besoin des unités cryogéniques. La production du gaz de synthèse par des unités CMR devrait alors permettre de diminuer les coûts de production de 25 à 30% et les coûts d'investissement de 20%.

Cette technologie présenterait d'autres avantages:

- La température de séparation de l'oxygène est comprise entre 750 et 800°C, ce qui est parfaitement adapté à la réaction d'oxydation partielle.

- Elle est modulaire et peut permettre d'exploiter les petits volumes de gaz naturel (gaz associés à l'exploitation des gisements d'huile). Le nombre de brevets sur le sujet est important, aussi bien pour le procédé membranaire lui-même ^[47-50] que pour les matériaux utilisés ^[51-53] sur les mêmes pérovskites que les cathodes des SOFC. La fabrication des membranes passe par des procédés céramiques classiques pour élaborer, soit des systèmes tubulaires, soit des systèmes planaires.

Pour répondre aux exigences du procédé, le système membranaire doit répondre au cahier des charges suivant :

• coût de fabrication faible

débits d'oxygène élevés

• fiabilité et longévité de plusieurs années

Il sera donc nécessaire de trouver un bon compromis pour une éventuelle application industrielle d'un réacteur catalytique membranaire pour l'oxydation des hydrocarbures.
CONCLUSION : Choix des matériaux

Les considérations précédentes ont mis en valeur l'intérêt des membranes denses conductrices par ions oxyde en catalyse d'oxydation en réacteur catalytique approprié permettant le découplage redox. Le choix des solides BIMEVOX que nous avons fait a été dicté par les propriétés suivantes :

- les BIMEVOX sont d'excellents conducteurs ioniques à basse température ^[34, 35],
- la structure et les propriétés physico-chimiques des poudres sont connues ^[34, 35],
- les deux composants principaux des BIMEVOX, le bismuth et le vanadium, sont connus pour leur activité catalytique (cf. Tableau 2). L'oxyde de bismuth Bi₂O₃ est reconnu pour son activité catalytique notamment vis-à-vis de la réduction de l'oxygène et aussi en oxydation ménagée (couplage du propène en benzène ou formation de l'acroléine à partir du propène si le bismuth est associé au molybdène par exemple) ^[11, 41]. L'oxyde de vanadium V₂O₅ et sa forme plus active en monocouche "VO_x" supportée, catalysent notamment la déshydrogénation oxydante du propane aussi bien que l'oxydation de l'o-xylène en anhydride phtalique, grâce à son couple redox V⁵⁺/V^{4+ [14]}. Des BIMEVOX en poudre ont d'ailleurs été étudiés en réacteur à lit fixe en couplage du méthane et ODH du propane au Laboratoire ^[10],
- la famille structurale BIMEVOX permet de faire varier la nature de ME et d'examiner son influence éventuelle en tant que dopant en catalyse sans faire varier la base structurale constituée par l'empilement des unités Bi₂O₂²⁺ et VO₄²⁻lacunaires.

Pour les raisons précitées, les BIMEVOX nous ont semblé des matériaux prometteurs pour l'application en réacteur catalytique à membrane dense en réaction d'oxydation des hydrocarbures.

Chapitre 2 :

Techniques et méthodes expérimentales

"L'expérience est une lanterne qui n'éclaire que celui qui la tient" proverbe chinois

1- PREPARATION DES MEMBRANES CATALYTIQUES

Les catalyseurs utilisés sont des membranes denses à base de BIMEVOX. Il est donc nécessaire dans un premier temps de synthétiser les poudres des matériaux souhaités, puis d'étudier leur comportement lors de leur mise en forme.

1-1. Synthèse des poudres

Dans tous les cas, la poudre de composition $Bi_2V_{1-x}Me_xO_z$ (où Me est le dopant métallique choisi) est préparée par voie solide (réaction solide-solide) à partir d'un mélange d'oxydes métalliques Bi_2O_3 , V_2O_5 et Me_xO_y en quantité stœchiométrique pour obtenir le composé souhaité. Ce mélange est broyé intimement dans un mortier en agate puis placé dans un four de calcination. Il est porté successivement, pendant 12 heures, à 600°C, 700°C et à une température de synthèse optimale différente suivant le métal Me utilisé **[Tableau 4]**. La pureté des composés est contrôlée par diffraction des rayons X ^[37].

Le **tableau 4** rassemble les dopants ME utilisés dans ce travail (à partir des oxydes de métaux correspondants) et leur taux de substitution.

Me	Со	Cu	Та	Ni
Y (%)	10	10	20	10
 T° de calc. (°C)	800	800	830	800

Tableau 4 : Taux de substitution des dopants utilisés et température de calcination

La poudre est ensuite broyée dans un attriteur (Netzcsh PE 075) à l'aide de billes de zircone (de 1 à 2 mm de diamètre) afin de réduire la taille des particules en vue du frittage. La poudre à attriter et les billes de zircone sont placées dans le bol d'attrition avec de l'éthanol afin de travailler par voie humide (30 à 40 % en masse de poudre par rapport à l'éthanol pour une masse de poudre au maximum de 60g). Après attrition (4 heures à 1000 tours par minute) la poudre est tamisée. La taille des grains de BICOVOX.10 passe par exemple de 15 à 0,5 μ m

après attrition [Figure 11], ce qui permet d'améliorer le frittage par la suite ^[54] et d'obtenir des céramiques de compacité élevée.



Poudre de BICOVOX.10 après synthèse par voie solide



Poudre de BICOVOX.10 après attrition

Figure 11 : Poudre de BICOVOX.10 avant et après attrition

1-2. Mise en forme et frittage

Le frittage est l'opération qui consiste à agglomérer sous l'action de la chaleur des particules préalablement réunies en vue d'obtenir un solide dense, sans atteindre nécessairement le point de fusion de ses constituants. Cette technique a donc un double effet, une consolidation mécanique et une augmentation de la densité de la membrane.

Afin d'optimiser les conditions de frittage, une étude dilatométrique (dillatomètre Linseis L75) a été réalisée sur des poudres mises en forme ^[54]. Les courbes de retrait (variation de longueur relative $\Delta L/L_0$) en fonction de la température pour différents BIMEVOX sont ainsi obtenues [Figure 12].



Figure 12 : Etude dilatométrique sur les BIMEVOX

Suivant la nature du métal substituant, on distingue deux groupes de BIMEVOX. Les BIMEVOX substitués avec un métal de valence II, Me^{II}, pour lesquels le retrait débute vers 500°C, et les BIMEVOX substitués avec un métal de valence V, Me^V, plus réfractaires, dont le retrait débute vers 650°C.

Au point d'inflexion de la courbe le retrait est maximal. A plus haute température, un palier est atteint. A ce stade les grains grossissent et risquent d'introduire des contraintes provoquant des microfissures dans la membrane. La température de frittage sera choisie entre le point d'inflexion et le palier.

Les températures de frittage retenues pour chaque BIMEVOX sont reportées dans le **tableau 5**.

Composé	Température point	Température de frittage (°C)
	d'inflexion (°C)	
$Bi_4V_2O_{11}$	657	750
BICOVOX.10	627	750
BICUVOX.10	620	750
BINIVOX.10	633	750
BITAVOX.20	873	875

<u>Tableau 5 :</u> Vitesse de retrait et température d'inflexion des courbes de retraits des BIMEVOX

Pour $Bi_4V_2O_{11}$ ainsi que pour BICUVOX, BICOVOX et BINIVOX la température de frittage choisi est 750°C alors qu'elle est plus élevée pour BITAVOX (875°C).

La poudre BIMEVOX est ensuite pressée par pressage uni-axial dans un moule à pastiller de 20 mm de diamètre afin d'obtenir une membrane à l'état final sous forme de disque de 15 mm de diamètre et de 2 mm environ d'épaisseur. Lors de cette étape la membrane est très friable. Elle est alors placée dans un doigt de gant puis pressée isostatiquement à 1700 bars. Le frittage est ensuite réalisé suivant le cycle thermique décrit ciaprès : la membrane est portée à la température de frittage avec une rampe de 5°C/min ; elle est ensuite maintenue à cette température pendant une heure pour les BIMEVOX avec Me^{II} et 2 heures pour BITAVOX, puis elle est refroidie à la température ambiante à la vitesse de 5°C/min.

1-3. Polissage et insertion d'une grille d'or

La membrane obtenue est ensuite polie sur ses deux faces afin qu'elles soient bien parallèles et que son épaisseur soit contrôlée. Une polisseuse avec du papier au carbure de silicium est utilisée. Pour obtenir une surface très lisse, dite « polie miroir », le grade 4000 est nécessaire tandis que le dépolissage au papier SiC 800 ou 220 permet d'obtenir une surface plus rugueuse.

Pour améliorer le contact lors des mesures électriques de la membrane, une grille d'or est fixée d'un côté de celle-ci à l'aide d'une laque d'or (6440 DMC^2 France) qui subit un traitement thermique d'une heure à 650 °C (chauffage et refroidissement de 5 °C/min).

Des membranes avec un dépôt en surface ont également été préparées ; leur élaboration sera décrite lors de leur étude au chapitre 4.

La membrane ainsi préparée peut ensuite être installée au cœur du réacteur à membrane dense catalytique (RMDC).

2- METHODES D'ANALYSES PHYSICO-CHIMIQUES

Les techniques d'identification et d'analyses structurales utilisées permettent de caractériser les poudres et les membranes elles-mêmes avant et après réaction catalytique. Nous utilisons en premier lieu des analyses d'identification du cœur de la membrane ou des poudres (DRX) et de sa surface (XPS, MEB-EDX), puis nous étudions l'aspect textural (MEB, rugosimètre).

2-1. Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X permet d'identifier les phases constituant les catalyseurs. L'identification a été effectuée grâce à un diffractomètre Bruker Advance D8. Les diffractogrammes obtenus sont analysés à l'aide du logiciel Eva qui permet de traiter le signal (bruit de fond, lissage) et l'identification. Cette identification est réalisée par comparaison avec les fiches contenues dans une base de données (si les phases y sont répertoriées). L'analyse par rayons X permet donc de vérifier la structure de la membrane et d'identifier l'apparition d'éventuelles nouvelles phases. Dans le cas des membranes, cette analyse est effectuée sur les deux faces. Le diffractogramme est mesuré lentement (avec un

angle 2 Θ variant de 10 à 80° avec un pas de 0,02° et un temps de comptage par pas de 15 secondes) afin d'obtenir une grande précision.

2-2. Spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)

La spectroscopie de photoélectrons induits par RX (XPS) est un outil performant pour caractériser l'extrême surface de tout matériau solide (profondeur analysée inférieure à 10 nm). Soumis à un flux de photons X, le matériau émet par effet photoélectrique des électrons qui sont alors analysés en nombre (aspect quantitatif) et en énergie (identification des éléments et espèces chimiques). L'énergie cinétique de ces photoélectrons est en effet égale à l'énergie du photon incident moins l'énergie de liaison de l'électron à l'atome.

Les informations obtenues permettent :

- d'identifier tous les éléments (sauf H et He) et de déterminer leur concentration atomique (détection limite 0,1 %),

- de déterminer la nature des liaisons, l'environnement local et le degré d'oxydation de la plupart des éléments,

- de mettre en évidence les ségrégations superficielles (analyse en résolution angulaire et/ou décapage ionique).

L'analyse est effectuée sur les deux cotés de la membrane à l'aide d'un spectromètre VG ESCALAB 220 (Generator). Cette analyse s'effectue sous un vide très poussé, ce qui peut dans certains cas altérer la surface de l'échantillon.

Outre la composition superficielle des poudres ou membranes, cette méthode spectroscopique permet donc de voir si une oxydation/réduction de ses différents éléments ne s'est pas produite, notamment avant et après réaction catalytique.

2-3. Microscopie électronique à balayage (MEB-EDX)

Cette technique d'imagerie permet l'analyse de la microstructure de l'échantillon (grains, joints de grains). Des images aux mêmes grossissements sont prises avant et après tests. Une analyse de la composition à l'aide d'une sonde EDX est également effectuée.

Le microscope utilisé est un Jeol JSM 5300. La surface de l'échantillon est balayée par un faisceau focalisé d'électrons (accélérés à une tension de 10 à 30 kV) qui interagissent avec la matière et plusieurs phénomènes se produisent :

* émission d'électrons secondaires (électrons ayant perdu une grande partie de leur énergie initiale, suite à une succession de chocs). Ces électrons ont une énergie cinétique faible, essentiellement comprise entre 5 et 20 eV,

* rétrodiffusion des électrons incidents (diffusion sans perte d'énergie),

* émission de photons X et d'électrons Auger.

Les électrons secondaires et/ou rétrodiffusés sont recueillis, en synchronisant la détection (mesure d'une intensité) au balayage du faisceau incident. On obtient ainsi une image de la surface. Le contraste dépend du type d'électrons sélectionnés, de la tension d'accélération choisie, de la nature des atomes présents... On distingue les contrastes suivants :

- contraste topographique (lié au taux d'électrons secondaires ou rétrodiffusés et à leur accès au détecteur, en fonction de la topographie. On parle de contraste d'angle, d'ombrage, de pointe....) : par exemple, les bords d'une sphère ou les pointes apparaissent plus brillants, les trous apparaissent sombres.

- contraste chimique (lié au facteur de diffusion de l'atome donc au numéro atomique).
Plus l'atome est lourd, plus le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente, plus la zone correspondante sera brillante.

Suite à l'excitation des atomes présents dans le matériau par interaction avec les électrons incidents, des photons X sont émis (processus de désexcitation). L'analyse chimique par EDX consiste en une détection de ces photons en utilisant un détecteur solide à diode Si-Li ou Ge (détection par dispersion d'énergie). Une diode au germanium, plus sensible aux éléments lourds, est installée sur le détecteur que nous avons utilisé. L'énergie de ces photons X est caractéristique des atomes dont ils sont issus, d'où la possibilité de réaliser une analyse

élémentaire (spectre = succession de pics correspondant à des photons X d'énergie donnée donc à un élément donné). La comparaison avec des étalons de référence permet l'analyse quantitative.

2-4. Mesure de rugosité des membranes

La rugosité est l'ensemble des irrégularités d'une surface à caractère micrographique et macrographique ^[55]. Les mesures ont été obtenues à l'aide d'un interféromètre optique.

Les paramètres suivants permettent de la caractériser :

- L : Longueur de base du profil moyen de l'échantillon (longueur analysée)

- Ra : Écart moyen arithmétique. Moyenne arithmétique des valeurs absolues de l'ordonnée y' (entre chaque point de la courbe et l'axe Ox') sur la longueur de base L.

- Rq : Écart quadratique de rugosité. Moyenne quadratique de toutes les ordonnées du profil sur la longueur de base L.

3- TECHNIQUES CATALYTIQUES

Le banc de test catalytique permettant de déterminer les propriétés catalytiques est constitué de trois parties :

* Le système de distribution des gaz

* Le réacteur

* Le système d'analyse des réactifs et produits par spectrométrie de masse.

Le comportement électrochimique de la membrane et sa perméabilité à l'oxygène sont également mesurés sur le même banc.

3-1. Banc de test catalytique

3-1. 1. Montage et appareillage

Le réacteur membranaire est placé dans un four tubulaire à température programmée. Il est desservi par 3 différents systèmes de distribution de gaz qui correspondent aux trois enceintes du réacteur [Figure 13].



Figure 13 : Circuit de distribution des gaz du test catalytique

L'enceinte de garde peut être desservie par l'azote, l'hélium ou l'argon, et une vanne réglable permet d'en assurer un débit constant. La pureté des gaz utilisés est 99,9% pour l'argon et l'azote et 99,9999 % pour l'hélium.

L'enceinte à Haute Pression partielle d'Oxygène (HPO) est approvisionnée par de l'air ou de l'oxygène, dont le débit est contrôlé par un débitmètre massique, et qui peut être dilué dans l'hélium ou l'argon afin de faire varier la concentration en oxygène dans cette enceinte. Une vanne trois voies permet de vérifier les débits en amont ou en aval avec l'aide d'un débitmètre à bulle.

L'enceinte à Basse Pression partielle d'Oxygène (BPO) est desservie par de l'hélium (ou de l'air si besoin est) de débit régulé par un débitmètre massique, dans lequel peut être dilué un hydrocarbure (débitmètre massique). Un système de sélection permet de sélectionner, soit uniquement le flux en aval ou en amont du réacteur pour l'analyse, soit de diviser les flux et mesurer un débit pendant que l'autre est analysé. Les deux vannes réglables permettent de jouer sur les pertes de charge du circuit en divisant le flux en deux (dans les proportions souhaitées moitié-moitié, un quart-trois quart, etc.), ce qui permet de modifier le temps de contact dans le réacteur, et la vanne quatre-voies permet de sélectionner quel flux, amont ou aval, sera analysé. Le flux analysé peut être envoyé grâce à une vanne trois-voies, soit vers un spectromètre de masse, soit vers une jauge à oxygène (qui est également approvisionnée par un débit d'argon pour son fonctionnement)

Montage expérimental





Figure 14 : Schéma et photo du RMDC et de l'appareillage

3-1. 2. <u>Réacteur CMD</u>

Le réacteur est constitué par la membrane qui est scellée entre deux tubes en mullite (aluminosilicate) à l'aide de joints (anneaux) en pyrex qui ramollissent lors du chauffage du réacteur et assurent l'étanchéité entre HPO et BPO [Figure 14 et 15].



Figure 15 : Photo de d'une membrane scellée par les joints en pyrex.

Un autre tube en alumine entoure le tout afin d'assurer un espace de garde dans lequel circule un gaz inerte (le plus souvent l'azote). Cet espace de garde permet de vérifier qu'il n'y a pas de fuite entre HPO et BPO en changeant le gaz circulant à l'intérieur. Ce gaz inerte permet également d'isoler le réacteur membranaire de l'environnement extérieur et ainsi de limiter les effets des bords des membranes sur la diffusion de l'oxygène vers l'enceinte BPO.

Le réacteur est placé dans un four qui est chauffé par un régulateur de température programmable (relié à un thermocouple du four et à un thermocouple dans l'enceinte du réacteur au plus près de la membrane).

3-1. 3. Systèmes d'analyse

Les gaz entrant ou sortant du réacteur peuvent être dirigés grâce à une vanne 3 voies :

- soit vers une jauge à oxygène Setnag pour mesurer la quantité d'oxygène passant de HPO à BPO (perméabilité de la membrane, voir chapitre 3, 2-1.),

- soit vers un spectromètre de masse quadripolaire (Pfeiffer Omnistar) pour quantifier les produits formés lors de la réaction catalytique.

Le spectromètre de masse quadripolaire permet d'analyser en continu plusieurs masses présélectionnées **[tableau 6]** et donc de suivre l'évolution des réactifs et des produits formés. Afin de différencier le signal d'un produit par rapport au bruit de fond du signal on mesure périodiquement la partie de flux gazeux venant en amont que l'on compare avec le flux gazeux mesuré en aval du réacteur. Ceci permet, connaissant la pression en hydrocarbure ainsi que la pression totale, de convertir l'intensité de chaque signal en pression partielle dans le réacteur.

	2	4	15	16	18	26	28	29	32	40	41	44	56	67	72	78
H ₂	100															
He		100														
H₂O				1,8	100											
Ar										100						
N2							100	0,7								
CO				2,8			100	1,2								
02				18					100							
CO ₂				16			13					100				
Méthane			85	100												
Ethane			4,7			22,2	100	20								
Propane			7,2			9,8	61	100		2,6	15	24				
Ethylène				1,8		53	100	1,8								
Propène				5,5		13,8	1,8			29,5	100					
Benzène						3,2	2									100
Hexadiène							2,7	4,6		5,5	100			100		
Acroléine						72,8	53	56,2		2			100			ļ
Acide Acrylique						52,5	17,5	6,2				15,6	1,5		64,5	

Tableau 6 : Masses mesurées par le spectromètre et correspondance avec les produits

Nous voyons dans le **tableau 6** qu'une masse peut correspondre à des fragments de plusieurs produits. Les valeurs grisées correspondent à la masse mesurée pour chaque produit. Les différentes contributions sont prises en compte (calculs effectués sur les signaux bruts) afin d'obtenir une valeur de signal correspondant seulement au produit mesuré. Ces signaux sont alors convertis par calcul en pressions partielles des produits dans l'enceinte du réacteur.

En particulier, l'azote et CO correspondent tous les deux au fragment de la masse 28. Afin d'éviter la confusion il ne faut pas utiliser d'azote ni dans la garde, ni dans les enceintes BPO et HPO. L'éthane et l'éthylène ont une forte contribution pour cette masse. On devra donc tenir compte de leurs différentes pressions partielles pour quantifier CO.

3-2. Propriétés électriques

Deux électrodes d'or sont déposées sur la membrane afin de réaliser les mesures électriques ^[56] (une pointe d'or est utilisée comme électrode de travail et la contre-électrode **[figure 16]** est reliée à la grille d'or déposée sur la surface de la membrane coté HPO c.f. chapitre 2 1-3.).

Un Solartron 1260 équipé d'une interface a été utilisé pour :

- mesurer la polarisation de la membrane au cours de la réaction en fonctionnant comme un voltmètre (logiciel Corrware),

- ou encore imposer un courant ou un potentiel défini aux bornes de la membrane (logiciel Corrware).



Figure 16 : Electrode d'or dans le montage côté HPO

3-3. Conditions opératoires

La membrane est introduite délicatement entre les deux tubes de mullite avec les joints en pyrex. Le tout une fois en place est mis sous flux d'hélium et est chauffé lentement jusque 600°C (5°C /min). L'étanchéité entre HPO et BPO ainsi que dans le tube de garde est alors contrôlée, ainsi que les contacts électriques. S'il existe des fuites au niveau des joints en pyrex, il est nécessaire de chauffer un peu plus et de resserrer le montage grâce à des ressorts au niveau de la tête du réacteur. S'il existe un mauvais contact ou un court circuit de l'électrode d'or, il est possible de démonter très précautionneusement la tête du réacteur et de la réintroduire correctement, sans avoir à démonter la totalité du réacteur ce qui conduirait à détériorer la membrane (qui se fissure lors du refroidissement du réacteur)

Après avoir réglé les débits d'air dans l'enceinte HPO et d'hélium dans BPO à 100 cm³/min, la perméation à l'oxygène et éventuellement l'impédance sont étudiées en fonction de la température entre 600 et 700°C.

La membrane étant caractérisée, les réactions catalytiques peuvent être étudiées.

3-3. 1. <u>Réaction catalytique</u>

Après réglage au préalable des différents paramètres expérimentaux (débits, température, pressions partielle en oxygène dans l'enceinte HPO et débit de l'hydrocarbure avant de l'introduire dans l'enceinte BPO) et stabilisation du réacteur, l'hydrocarbure est introduit dans l'enceinte BPO et l'évolution des réactifs et des produits en fonction du temps est suivie à l'aide du spectromètre de masse quadripolaire [Tableau 7].

Température	Hydrocarbure	PO ₂ HPO	Débit	Débit	Débit aval	Temps	Débit
(°C)		(atm)	total He	amont	BPO	de	hydrocarbure
			BPO	BPO	(cm ³ /min)	séjour τ	(cm ³ /min)
			(cm ³ /min)	(cm ³ /min)		(s)	
550	Propène	0,21 (air)	100	50	50	2,3	1
à	Propane	à		25	75	1,6	2
705	Education	1(0)		10	90	1,3	F
/25	Etnane	$\Gamma(O_2)$		75	25	4,6	5
	Méthane			90	10	11,6	

Tableau 7 : Paramètres opératoires lors des tests catalytiques

La distribution des pressions partielles des produits une fois obtenue, la conversion de l'hydrocarbure et les sélectivités en produits sont calculées et un bilan atomique des atomes de carbone est effectué.

$$Conversion = \frac{(P_{hydrocarbure})_0 - (P_{hydrocarbure})}{(P_{hydrocarbure})_0} \times 100$$
(Production)

Sélectivité en produit i (%) =
$$\frac{(P_{\text{produit i}})}{(P_{\text{hydrocarbure}})_0 - (P_{\text{hydrocarbure}})} \times 100$$

Le rendement est le produit de la conversion par la sélectivité.

3-3. 2. Mesure de la perméation de l'oxygène

Le flux de perméation, c'est-à-dire le flux d'oxygène traversant la membrane, est mesuré à l'aide d'une jauge électrochimique à oxygène (Setnag) ^[57]. Pour cela la pression partielle résiduelle contenue dans le gaz vecteur (l'hélium) P_{O2} (initial) est contrôlée, puis la pression partielle d'oxygène après passage dans le montage expérimental P_{O2} (finale) est mesurée. Connaissant les conditions expérimentales, le flux d'oxygène J_{O2} (mol.cm².s⁻¹) ayant traversé la membrane est déduit grâce à la formule :

$$J_{O_2} = \frac{\Delta X.D.Pt}{R.S.T}$$

 ΔX : différence de fraction molaire d'oxygène calculée à partir des pressions en oxygène finale et initiale.

Pt : pression totale du gaz vecteur en Pa

D : débit de gaz entrant dans le montage en cm³.min⁻¹

R : constante des gaz parfaits = $8,314 \text{ J.k}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

S : surface de l'échantillon en cm²

T: Température en K

· · · · ·

56

Chapitre 3 :

Propriétés catalytiques des membranes BIMEVOX

"Tout ce qui doit arriver arrivera, quels que soient vos efforts pour l'éviter. Tout ce qui ne doit pas arriver n'arrivera pas, quels que soient vos efforts pour l'obtenir" Râmana Mahârshi Les propriétés catalytiques des oxydes BIMEVOX mis en forme de membrane dense et placés en RMDC dans l'oxydation partielle d'hydrocarbures C_1 - C_3 sont présentées dans ce chapitre. Outre l'influence du « dopant » ME (ME = Ni, Co, Cu, Ta) ou son absence (Bi₄V₂O₁₁), celle de la rugosité de surface des membranes a été étudiée. En effet l'état initial « poli miroir » n'est pas favorable à la réaction catalytique car le nombre de sites actifs est faible, et la rugosité a donc été modifiée. Les paramètres opératoires durant la réaction ont été également étudiés (température, temps de contact, pressions partielles en HPO ou BPO).

Dans tous les cas les membranes ont été analysées avant et après test par différentes méthodes afin d'étudier les changements éventuels.

1- PROPRIETES CATALYTIQUES DES MEMBRANES POLIES MIROIRS

Lors de tests sur des poudres de BIMEVOX en réacteur à lit fixe (RLF) ^[10], un comportement catalytique particulier avait été mis en évidence pour BICUVOX et BICOVOX en oxydation du propène. A basse température (T < 500°C) et pour des conversions de 20% maximum, le produit principal était CO, suivi par $CO_2 > C_6 >>$ acroléine, tandis qu'au-dessus de cette température la formation d'héxadiène augmentait fortement (dimérisation oxydante). L'interprétation de ces résultats consistant, à l'aide d'autres expérimentations, à invoquer la participation des O²⁻ du solide, les BIMEVOX avaient été jugés comme des candidats intéressants en réacteur à membrane.

Lors des premiers essais menés au Laboratoire pour examiner la faisabilité du RMDC par S. Benaissa et S. Boujmiai ^[58, 59], des membranes de BICOVOX.10 et BICUVOX.10 "polies miroir" ont été utilisées en oxydation du propène. Le polissage "miroir" c'est-à-dire la surface la plus lisse possible (rugosité Ra = 0,053 μ m et Rq = 0,074 μ m) avait été effectué afin d'obtenir la planéité des membranes et donc la meilleure étanchéité possible. Le propène avait été choisi dans le but de former des molécules oxygénées (acroléine) ou des hydrocarbures insaturés (benzène, héxadiène), et de comparer les performances catalytiques de ces matériaux en RMDC avec celles obtenues avec les poudres correspondantes en lit fixe.

Les conditions réactionnelles étaient les suivantes :

- Pression partielle d'oxygène dans l'enceinte HPO de 200 Pa à 1 atmosphère.
- Température comprise entre 600 et 700°C.
- Temps de contact de 2 à 13 secondes.

1-1. Influence de la température

Dans le **tableau 8** sont reportées la conversion du propène et les sélectivités en produits formés en fonction de la température avec pO_2 HPO = 1 atm. Plus cette dernière augmente, plus la conversion augmente, tout en restant inférieure à 1 % car les surfaces sont polies de façon à être le plus lisse possible et le nombre de sites actifs disponibles sans doute très faible. Les sélectivités augmentent aussi sauf pour CO et l'héxadiène où elles diminuent légèrement au profit de CO₂. La distribution des sélectivités suit l'ordre CO > C₆ (héxadiène et benzène) >> acroléine > CO₂. Par ailleurs à isoconversion BICUVOX est moins sélectif en héxadiène et plus sélectif en CO que BICOVOX.

	0	• 37	0.0*		C	8	C		G	
	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $			Sacrol."		SCO		S _{CO2}		
	(mol ⁹	%)	(mol%)		(mol%)		(mol%)		(mol%)	
Me	Со	Cu	Со	Cu	Со	Cu	Со	Cu	Со	Cu
600	0,23	0,28	37,0	30,4	5,7	6,2	50,7	56,8	2,5	2,3
625	0,33	0,35	38,4	27,1	9,2	9,1	43,5	55,8	2,0	2,4
650	0,45	0,47	34,1	25,5	12,0	12,4	43,7	51,6	1,7	3,0
675	0,79	0,80	24,7	22,3	11,2	15,5	53,9	48,7	1,9	5,0

<u>Tableau 8</u>: Conversions et sélectivités lors de l'oxydation du propène sur les membranes polies miroirs en fonction de la température (Ra = 0,053 μ m et Rq = 0,074 μ m)

* S C₆ : sélectivité en benzène+héxadiène ; [§]: acroléine

On remarque donc que la sélectivité en CO_2 est beaucoup plus faible en RMDC qu'en RLF (CO_2 était le produit obtenu en second), ce qui constitue une première vérification de l'intérêt d'un RMDC. Il faut remarquer que lors de ces expériences l'hydrogène n'a pas été mesuré.

1-2. Autres paramètres

En augmentant le temps de contact jusqu'à 11,6 secondes la conversion augmente comme attendu, et atteint jusqu'à 2%. Mais même si la sélectivité en CO augmente jusqu'à 80%, celle en hexadiène diminue fortement (5%) tandis que les autres restent à peu près constantes. Il faut donc trouver un compromis entre conversion du réactif et sélectivité en produit souhaité. A 675°C, et $\tau = 2,3$ s, l'augmentation de la pression en dioxygène en HPO [**Tableau 9**] de 2.10⁻³ à 1 bar ne conduit pas aux mêmes résultats suivant Cu ou Co dans BIMEVOX :

- pour BICUVOX, la sélectivité en CO atteint 90% tandis que celles de l'héxadiène, de l'acroléine et de CO_2 diminuent.

- pour BICOVOX, le comportement inverse est observé : la sélectivité en CO diminue et les sélectivités en hexadiène et acroléine augmentent.

En augmentant pO_2 HPO, le gradient d'oxygène entre HPO et BPO augmente et la vitesse de migration de l'oxygène O^{2-} à travers la membrane augmente également.

<u>Tableau 9 :</u> Conversion et sélectivités lors de l'oxydation du propène sur les membranes polies miroirs en fonction de P₀₂ dans l'enceinte HPO à 675°C et τ =2,3s.

P ₀₂ HPO	Con	Conv. S C ₆		Sacrole	Sacroléine		S _{CO}		S _{CO2}	
(Pa)	(mol	%)	(mol%)		nol%) (mol%)		(mol%)		(mol%)	
Me	Со	Cu	Co	Cu	Co	Cu	Co	Cu	Со	Cu
2.10 ²	0,34	0,68	16,1	19,5	8,0	13,9	67,7	53,9	2,6	5,3
2.10^{3}	0,41	0,58	19,9	16,7	9,7	9,6	61,3	64,2	2,1	3,9
21.10 ⁴	0,35	0,61	26,3	16,1	12,8	6,1	48,2	72,3	3,8	1,6
10 ⁵	0,37	0,66	22,4	6,2	10,4	1,8	59,8	89,5	1,4	1,1

Ces résultats sont très encourageants, mais le problème reste la trop faible conversion obtenue qui s'explique par la surface très lisse des membranes qui présente donc peu de sites actifs. Afin d'améliorer leurs propriétés, il semblait donc intéressant de tenter de travailler avec des surfaces de membranes plus développées. Cependant les moyens utilisés avec les catalyseurs habituels, qui consistent, soit à les préparer de façon à obtenir une grande surface spécifique (précipitation, sol-gel, etc.), soit à disperser la phase active sur un support, ne sont pas accessibles dans notre cas. En effet la forte densité (> 95%) des membranes nécessite une étape de frittage peu compatible avec le développement de la surface. Dans un premier temps nous avons donc simplement cherché à dépolir les faces à l'aide d'un abrasif.

Avec pour objectif la valorisation des alcanes, notre étude s'est orientée principalement vers l'oxydation du propane. La comparaison de la réactivité avec le propène, l'éthane et le méthane a également été réalisée.

2- MEMBRANES RUGUEUSES : PERMEATION ET PROPRIETES CATALYTIQUES

Après un polissage miroir afin d'assurer un bon parallélisme des surfaces planes de la membrane, celles-ci ont été dépolies par du papier à carbure de silicium à gros grain. Les surfaces les plus rugueuses ont été obtenues grâce au papier 220 (rugosité Ra = 0,858 μ m et Rq = 1,117 μ m) sur les membranes BICOVOX, BICUVOX, BITAVOX et BINIVOX. Un dépolissage intermédiaire a été effectué sur BITAVOX avec du papier 800 (grains plus fins, rugosité Ra = 0,544 μ m et Rq = 0,707 μ m).

2-1. Perméation à l'oxygène des membranes denses rugueuses

La perméation de l'oxygène à travers une membrane dense peut être observée en présence d'un gradient de pression partielle appliqué de part et d'autre de la membrane, par exemple en alimentant en BPO de l'hélium qui contient environ 10^{-6} atmosphère d'oxygène et en HPO de l'air (21% d'O₂).

Le flux de perméation de l'oxygène JO₂ a été déduit de la formule $J_{O_2} = \frac{\Delta X.D.Pt}{R.S.T}$ (cf.

chap. 2, 3-3.2.) après avoir mesuré les pressions partielles en oxygène en amont et en aval du réacteur **[Tableau 10]**. Rappelons que ces mesures sont effectuées systématiquement sur chaque membrane avant chaque série de tests catalytiques, entre 600 et 700°C.

T °C	BICOVOX	BICUVOX	BITAVOX	BINIVOX	$Bi_4V_2O_{11}$
600	2,54.10 ⁻⁴		7,40.10 ⁻⁴	3,55.10 ⁻⁴	
625		2,94.10 ⁻⁵	8,36.10 ⁻⁴	3,77.10 ⁻⁴	3,15.10 ⁻⁴
650	5,16.10 ⁻⁴		8,56.10 ⁻⁴	4,02.10 ⁻⁴	3,99.10 ⁻⁴
675	5,67.10 ⁻⁴	1,88.10 ⁻⁴	9,15.10 ⁻⁴	4,35 .10 ⁻⁴	5,88.10 ⁻⁴
700			1,01.10 ⁻³	5,46.10 ⁻⁴	6,56.10 ⁻⁴

<u>Tableau 10</u> : Flux de perméation JO₂ des BIMEVOX (en μ mol.cm⁻².s⁻¹)

Les flux JO_2 compris entre 10^{-5} et 10^{-3} µmol.cm⁻².s⁻¹ sont faibles quelle que soit la nature de ME dans BIMEVOX, en particulier quand on les compare à des conducteurs mixtes tels que ceux reportés dans le **tableau 11**.

Membrane	$J_{02} ({ m mol}\ { m s}^{-1}\ { m cm}^{-2})$	Ref.
BITAVOX (700°C)	1,01× 10 ⁻⁹	
BINIVOX (700°C)	5,46 × 10 ⁻¹⁰	
Bi ₄ V ₂ O ₁₁ (700°C)	$6,56 \times 10^{-10}$	
$La_2NiO_{4+\delta}$ (700°C)	4×10^{-8}	[60]
$La_2Cu_{0.2}Ni_{0.8}O_{4+\delta}$ (700°C)	2×10^{-9}	[60]
BSCFO (700°C)	$2,2 \times 10^{-7}$	[61]
SrFeCo _{0.5} O _y (950°C)	6.5×10 ⁻⁷	[61]
$Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}-La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_{3-\delta}(950^{\circ}C)$	8.6×10^{-7}	[62]
Bi _{1.5} Er _{0.5} O ₃ (700°C)	2×10^{-8}	[37]

Tableau 11 : Comparaison des flux d'oxygène pour différents matériaux

De plus, on constate que le flux de perméation augmente avec la température de façon linéaire **[Figure 17]** ce qui permet d'en déduire les énergies d'activation pour la perméation des BIMEVOX **[Tableau 12].**



Figure 17 : Evolution du flux d'oxygène en fonction de l'inverse de la température T(K)

Tableau 12 : Energies d'activation de perméation d'oxygène (J.mol⁻¹)

BICOVOX	BICUVOX	BITAVOX	BINIVOX	$BI_4V_2O_{11}$
3,34.10 ⁺⁴	1,14.10 ⁺⁵	8,77.10 ⁺³	3,27.10 ⁺⁴	1,22.10 ⁺⁴

Pour Co et Cu, ces résultats correspondent aux valeurs trouvées par le passé ^[37] qui avaient été obtenues pour des membranes polies. Nous pouvons donc en déduire que **la rugosité de la membrane n'influe pas significativement sur la perméation d'oxygène**.

Cependant, le transfert de l'oxygène est gouverné par deux paramètres [figure 18] :

- la dissociation de l'oxygène (côté HPO), comme la recombinaison des O^{2-} (côté BPO) à la surface de la membrane (deux étapes liées à la semi-conductivité en surface), sont caractérisées par le **coefficient d'échange de surface k** (cm/s) :

$$O_2 + 4 e^- \rightarrow 2 O^{2-} \qquad \text{en HPO} \tag{1}$$

 $2 O^{2-} \rightarrow O_2 + 4 e^- \qquad \text{en BPO} \tag{2}$

- la diffusion des ions oxyde à travers la membrane (liée à la mobilité des ions O^{2-} dans la membrane), caractérisée par le **coefficient de diffusion D** (cm²/s) [Figure 19].



Figure 18 : Transfert de l'oxygène d'une membrane conductrice par ions oxyde

La diffusion de l'oxygène dans les BIMEVOX a été caractérisée par mesure des profils de diffusion de l'oxygène 18. Ces expériences ont montré que le coefficient k est très faible et ont confirmé les valeurs élevées du coefficient de diffusion D ^[63]. L'étape limitant le transport de l'oxygène dans ces matériaux est donc principalement la recombinaison des ions oxyde O^{2-} à la surface de la membrane côté BPO pour donner O_2 (réaction 2), alors que la diffusion des ions oxyde O^{2-} est, quant à elle, rapide (D grand) [Tableau 13].

<u>Tableau 13 :</u> Valeurs des coefficients d'échange de surface et de diffusion pour les BIMEVOX (Me= Cu, Co) comparés à YSZ

Matériaux	k (cm.s ⁻¹)	$D (cm^2.s^{-1})$
YSZ	~ 6 .10 ⁻⁹	$\sim 2.10^{-8}$
BICOVOX.10	0,5.10 ⁻⁸	3.10-7
BICUVOX.10	1,2.10-8	8.10-7

2-2. Propriétés catalytiques

Les propriétés catalytiques seront d'abord exposées de façon générale en choisissant le propane comme réactif et BITAVOX comme matériau de membrane.

2-2. 1. Conditions opératoires

Les tests catalytiques sont menés en injectant l'hydrocarbure dans l'enceinte BPO. L'hydrocarbure est dilué à 1% dans le flux d'hélium (soit 1 cm³/min d'hydrocarbure pour un flux de 100 cm³/min d'Hélium). Ce flux est divisé en deux flux égaux de 50 cm³/min, soit un temps de contact de l'hydrocarbure sur la surface du catalyseur de 2,3 secondes (L'un des flux allant vers l'analyse pendant que le débit de l'autre peut être contrôlé). A cause des joints en pyrex utilisés pour l'étanchéité du montage, la gamme de température de travail est comprise entre 550 et 700°C. Comme un état non stationnaire succède très rapidement à un état stationnaire, les conversions X et sélectivités S_i sont présentées en fonction du temps de réaction.

2-2. 2. Distribution des produits pour l'oxydation du propane

Pendant un court instant, les propriétés sont stables et voisines de celles observées pour les membranes polies miroir (lors des tests avec le propène). Ainsi la conversion du propane est de l'ordre de 1 à 2 % et la formation de propène ($S_{C3} = 60$ %) accompagnée d'eau, en plus de méthane et d'éthylène, est observée (S = 20 % chacun). Lors de cette première activité c'est donc l'oxydation déshydrogénante (ODH) du propane qui prévaut, accompagnée de craquage thermique.

Très rapidement un comportement transitoire est observé. Typiquement, la conversion X_{C3} augmente en passant plus ou moins rapidement par un maximum élevé (de 20 à 60% selon le BIMEVOX étudié) avant de redescendre et de se stabiliser aux alentours de 10% [figure 19]. Les produits obtenus principalement sont l'hydrogène H₂ et le monoxyde de carbone CO (et aussi de l'eau). On remarque la formation de CO₂ (qui peut être due à l'oxydation de CO) ainsi qu'une faible quantité de méthane. Après avoir atteint une valeur maximale, la production de CO chute alors que celle de l'hydrogène continue à augmenter. La

conversion maximale alors obtenue correspond également au maximum de production d'hydrogène. Puis la quantité d'hydrogène formée diminue, et la conversion retrouve une valeur stable ($X_{C3} \approx 10\%$) tandis que CO est toujours formé mais en faible quantité.

Lors de ce « pic d'activité » le rapport H₂/CO se stabilise à la valeur d'environ 1,7 pendant l'augmentation de X_{C3}. Ce rapport augmente quand le pic atteint son maximum (H₂ \uparrow et CO Ψ , puis augmente encore mais fortement pendant le régime stationnaire qui suit, car l'hydrogène est alors formé en quantité beaucoup plus importante que CO. Lors de ce pic la quantité d'oxygène correspondant à CO est plus grande que celle donnée par la perméation : la perméation augmente donc en présence d'hydrocarbure.

Cette évolution est expliquée par le craquage de l'hydrocarbure conduisant à la formation de carbone qui se dépose sur la surface de la membrane. En effet, le bilan sur le carbone présent dans le réacteur pendant le test ne boucle pas par déficit de carbone mesuré. De plus, ce carbone est également observé visuellement lors du démontage du réacteur sous la forme de graphite noir pulvérulent.

Il est important de noter que ce **phénomène est réversible**. En effet l'introduction d'air dans l'enceinte BPO en fin de réaction permet d'oxyder le coke qui s'est déposé. La surface active redevient identique à celle avant test. Les mêmes phénomènes sont observés lors des tests suivants avec la même amplitude, car la combustion du carbone redonne naissance à une surface neuve. Ces tests sont donc de cette manière **reproductibles**.



<u>Figure 19</u>: Distribution des produits en fonction du temps lors de l'oxydation du propane sur BITAVOX (rugosité Ra = 0,858 μ m et Rq = 1,117 μ m) à 650°C

2-3. Mesure de la polarisation

Deux exemples sont présentés ici (ME = Ta, Co). Dans le cas de BICOVOX un pic d'activité (double) est également observé, mais il se produit plus tardivement (vers 1400 et 1750 s) ; la formation de carbone est, là aussi, observée.

Au cours de la réaction catalytique, la différence de potentiel ΔE aux bornes de la membrane a été mesurée entre les électrodes (pointe sur la face BPO et grille d'or sur la face HPO). Elle est faible, de l'ordre de quelques dizaines de mV. De plus elle varie avec un comportement exactement similaire à la courbe de conversion mais en sens opposé [figure 20]. Dans le cas de BITAVOX, elle passe de -1 mV (stabilisation du flux de propane, donc de X_{C3}) à -16,5 mV lors du pic d'activité puis remonte à environ -4 mV lors du dépôt de carbone. Dans le cas de BICOVOX, la différence de potentiel passe de -4 mV à -16,5 puis -12 et -22 mV lors des pics d'activité, pour revenir à -12 mV.



Figure 20: Polarisation des membranes BITAVOX et BICOVOX au cours du test

La relation de Nernst exprimant la variation de potentiel entre HPO et BPO s'écrit :

$$\Delta E = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}(BPO)}{P_{O_2}(HPO)}$$

Avec $P_{O2} = 10^{-6}$ atm pour l'hélium dans BPO et $P_{O2} = 0,21$ atm pour l'air dans HPO, la différence de potentiel entre les deux faces de la membrane devrait être $\Delta E = -250$ mV. Or le potentiel mesuré avant test n'est que de quelques mV, ce qui indique que la **membrane est fortement polarisée. Cette polarisation** confirme que l'échange de l'oxygène en surface est difficile, et par conséquent on peut **considérer** que la pression partielle réelle en surface côté BPO est bien plus élevée que celle équivalent à une atmosphère de propane dilué [**Tableau** 14].

<u>Tableau 14 :</u> Pression d'oxygène en surface du catalyseur suivant la valeur de la polarisation mesurée

ΔE mesurée (mV)	PO ₂ théorique correspondante (atm)
-1	0,1994
-4	0,1708
-12	0,1131
-16,5	0,0896
-22	0,0675

Cette mesure de polarisation permet donc également d'étudier et de suivre le comportement du catalyseur en cours de réaction.
2-4. Influence des paramètres expérimentaux

Afin de mieux comprendre l'activité des membranes catalytiques et pour essayer d'en optimiser le fonctionnement, une étude des paramètres opératoires du réacteur a été menée (température de test, nature du métal de la membrane de BIMEVOX, pression partielle en oxygène dans l'enceinte HPO, nature de l'hydrocarbure utilisé).

2-4. 1. Influence de la température

On constate que la durée et la conversion X_{max} au maximum du pic d'activité dépendent de la température [Figures 21 et 22], la conversion augmentant de 575°C (X = 2%) à 700°C ($X_{max} = 60\%$).



<u>Figure 21 :</u> Evolution de la conversion du propane en fonction de la température au maximum du pic d'activité sur une membrane de BITAVOX (rugosité Ra = $0.858 \mu m$ et Rq = $1.117 \mu m$)

Dans le **tableau 15** sont reportées quelques caractéristiques permettant de décrire le phénomène : t_0 (temps d'initiation), t_{max} (temps pour atteindre X_{max}), D_{pic} (durée du pic d'activité) et P_{C3H8} (Pression partielle de propane consommée), ainsi que le rapport H₂/CO pendant le début du pic.

On peut ainsi noter un étalement dans le temps du pic d'activité ainsi que la présence de quelques maxima secondaires lorsque la température est plus basse [Figure 22].

T (°C)	$t_0(s)$	$t_{max}(s)$	D _{pic} (s)	Р _{С3Н8} (Ра)	H ₂ /CO
675	<100	180	400	21275	1,65
650	<100	800	1100	25671	1,55
600	500	900	1200	26034	1,62
575	1300	2200	1300	21064	1,71

Tableau 15 : Tableaux des valeurs caractéristiques des pics de production de gaz de synthèse



Figure 22 : Evolution de la conversion au cours du temps à différentes températures

Autrement dit, plus la température est faible, plus l'activation du propane devient difficile, tandis que, a contrario, une plus haute température contribue à accélérer l'étape de craquage et donc à raccourcir la durée de formation du gaz de synthèse.

2-4. 2. Influence de ME dans BIMEVOX

La figure 23 et les tableaux 16 et 17 résument les différentes réactivités pour ME = Ni, Co, Cu, Ta en oxydation du propane, à la même température (675° C), et pour un même état de surface (dépolissage à SiC 220).



<u>Figure 23 :</u> Influence du dopant ME sur la réactivité des BIMEVOX lors de l'oxydation du propane à 700°C (air en HPO)

Membrane	X _{max} (mol%)	t _{max} (s)	D _{pic} (s)	X _{craq} (mol%)
BICUVOX	20	450	400	10
BICOVOX	38	1700	1200	14
BITAVOX	55	300	300	10
BINIVOX	60	300	350	12

Tableau 16 : Réactivité des membranes BIMEVOX

On remarque que chaque BIMEVOX a un comportement spécifique, mais qu'il existe également une tendance générale que l'on peut résumer comme suit :

- Après un temps d'initiation, un pic d'activité se produit avec production de CO, H_2 , CO₂, et de H_2O en léger différé.

- Le rapport H_2/CO passe par deux valeurs identiques à 1,7 et à 3,3. Cependant on n'observe pas de palier à la valeur 1,33 qui correspondrait au rapport stœchiométrique selon la réaction :

$$C_3H_8 + 1,5 O_2 \rightarrow 3 CO + 4 H_2$$

- Le craquage du propane a lieu ensuite et, pour tous, la conversion est de l'ordre de 10 mol% tandis que la production de H_2 augmente fortement.

Les différences observées entre les BIMEVOX ont trait notamment au temps d'initiation t_0 et à la conversion du propane au maximum X_{max} . Le pic de conversion apparaît plus ou moins rapidement selon BINIVOX > BITAVOX > BICUVOX > BICOVOX. Autrement dit, si le comportement global peut être attribué à la présence conjointe du bismuth et du vanadium, la nature du métal dopant, ME, influence l'activation du propane en l'exaltant ou en la ralentissant suivant les cas.

2-4. 3. Influence de la pression partielle d'oxygène de l'enceinte HPO

Deux pressions partielles d'oxygène ont été utilisées en HPO, $PO_2 = 0,21$ atm (air) et $PO_2 = 1$ atm (O_2) avec tous les BIMEVOX. En passant de l'air au dioxygène pur, on constate [**Tableau 17**] que la réaction est, soit accélérée, soit ralentie.

$T = 675^{\circ}C$				Pic (max)		Craquage	
Catalyseur	P _{O2} HPO	t _{max}	D _{pic} (s)	X _{max} (mol%)	H ₂ /CO	X _{craq} (mol%)	H ₂ /CO
BICUVOX.10	Air	450	400	20,5	2,5	11	3,2
BICUVOX.10	O ₂	300	350	23,2	2,5	11	5,0
BICOVOX.10	Air	1700	1300	31,4	3,3	10,5	8,8
BICOVOX.10	O ₂	4600	4600	28,1	3,3	11	8,0
BITAVOX.20	Air	300	250	58,0	2,3	10,2	20,0
BITAVOX.20	O ₂	300	260	57,5	3,5	10,2	30,0
BINIVOX.10	Air	300	250	60,8	2,8	12	23,5
BINIVOX.10	O ₂	300	260	60,0	3,3	12	16,0

<u>Tableau 17 :</u> Influence de la pression partielle d'oxygène en HPO sur les propriétés catalytiques pour les différentes membranes BIMEVOX à 675°C

Les membranes réagissent de deux façons en passant de l'air à l'oxygène en HPO :

- soit l'activité est augmentée : la réaction est accélérée, la conversion maximum est plus forte et le craquage plus rapide. C'est le cas de BICUVOX. Le rapport H_2/CO , constant aux alentours de 1,7 dans ce cas, se maintient à cette valeur moins longtemps.

- soit le comportement inverse se produit, comme pour BICOVOX [Figure 24]. Dans ce cas, passer à une pression pO_2 plus forte en HPO conduit à un ralentissement de l'activité, y compris du craquage. De plus, le pic double sous air est plus étalé dans le temps sous O_2 , et le rapport H₂/CO reste constant pendant une plus grande période.

- soit encore la modification est faible : c'est le cas de Ta et dans une moindre mesure de Ni.



Figure 24 : Influence de la pression partielle d'O2 sur BICOVOX à 675°C

Une explication de ces variations liées à l'influence de la pression partielle d'oxygène consiste à considérer la semi-conductivité du matériau de la membrane. En effet, BICUVOX est un semi-conducteur de type n alors que BICOVOX présente une semi conductivité de type p. Il est difficile de déterminer la semi-conductivité de BITAVOX car elle est très faible, mais il semblerait qu'elle soit de type n ^[37]. Celle de Ni n'a pas été mesurée, mais puisque le degré d'oxydation +III existe, la semi-conductivité (si elle n'est pas nulle) serait plutôt du type p. Lorsque P_{O2} augmente, la conductivité par électrons (n) est défavorisée tandis que la conductivité par trous (p) est favorisée. Suivant la semi-conductivité du matériau, il est donc possible d'accélérer ou de ralentir les phénomènes mis en jeu. Par exemple, pour la production de H₂, BICOVOX devient le plus intéressant car le craquage est retardé.

2-4. 4. Influence de l'hydrocarbure

Différents hydrocarbures (propène, propane, éthane et méthane) ont été utilisés afin de comparer leur réactivité [Figure 25].



<u>Figure 25 :</u> Réactivité des hydrocarbures sur BITAVOX (rugosité Ra = 0,858 μ m et Rq = 1,117 μ m) à 650°C

Comme on pouvait s'y attendre, la réactivité est liée à la stabilité du réactif, et décroît selon propène > propane > éthane. Le propène, qui est le plus réactif du fait de sa double liaison C=C, est activé très rapidement et réagit pendant un temps très court (300 s). Il est également important de noter que, alors que la conversion du propène était à peine de 1% avec des membranes polie miroir, elle atteint ici un maximum de 60%, pour se stabiliser vers 30%.

Le propane et l'éthane ont des comportements similaires et l'intégration des deux pics montre que la même quantité d'oxygène a été consommée dans les deux cas. Puisque la production de CO est liée au pic d'activité, l'explication est qu'il faut plus d'éthane que de propane pour former la même quantité de CO. Il semble que le catalyseur soit capable de donner une même quantité d'oxygène à une même température. Par ailleurs, le comportement global (activation puis craquage) est le même et les produits de réaction sont les mêmes quel que soit l'hydrocarbure. Le propène, le propane et l'éthane réagissent tous sur les membranes BIMEVOX mais ce n'est pas le cas du méthane qui est beaucoup plus difficile à activer à ces températures relativement basses (< 750°C). Il est remarquable de constater que seul BINIVOX permet son activation, même à, par exemple, 650°C, comme montré ci-dessous **[figure 26]**.



Figure 26 : Réaction du méthane sur BINIVOX à 650°C

La conversion augmente très vite jusqu'à X = 23% et plusieurs maxima secondaires (X = 25 et 26%) sont observés, pendant que l'hydrogène (max 350 Pa) et CO (max 125 Pa) sont produits. Puis la conversion chute jusqu'à environ 10 %. En tout début de réaction, après 150 secondes, on observe un pic de CO₂ dont le maximum est de 125 Pa, avant de décroître très rapidement vers zéro. On note un regain d'activité vers 3000 s, mais l'expérience a été stoppée à ce moment-là.

2-5. Influence de l'état de surface, essais de stabilisation des performances

Afin de vérifier l'influence de l'état de surface sur les propriétés catalytiques des membranes, une membrane de rugosité intermédiaire (entre poli miroir et dépoli avec SiC 220) nous a semblé intéressante à étudier. BITAVOX dépoli avec SiC 800 a été choisi (rugosité Ra = 0,544 μ m et Rq = 0,707 μ m), et ses propriétés sont comparées avec celles de la membrane de BITAVOX dépolie au papier SiC 220 (rugosité Ra = 0,858 μ m et Rq = 1,117 μ m). Ensuite, une membrane de BICOVOX avec un dépôt de BICOVOX poreux en surface a été considérée pour étudier le cas inverse d'une surface poreuse, donc plus développée.

Notons qu'à partir de ces études, le thermocouple placé côté BPO a été retiré, ce dernier ayant été déterioré au cours du temps, notamment lors des nettoyages du coke déposé en surface. La température est alors mesurée grâce au thermocouple placé côté HPO.

2-5. 1. Membrane de rugosité intermédiaire

La Figure 27 présente la conversion du propane et le rapport H_2/CO en fonction du temps.



Figure 27 : Comparaison de l'état de surface des membranes de BITAVOX à 650°C

Dans le cas d'une membrane polie 800 on trouve un comportement stationnaire. La conversion est faible (environ 3%) et reste stable au cours du temps ; aucun pic d'activation avec production de gaz de synthèse n'est observé.



<u>Figure 28 :</u> Distribution des produit sur BITAVOX poli 800 (rugosité Ra = $0,544 \mu m$ et Rq = $0,707 \mu m$) à 650°C

La distribution des produits **[Figure 28]** montre la présence d'hydrogène, de propène, éthylène et méthane. L'hydrogène est en quantité 4 fois plus grande que les autres produits. Par contre CO, produit d'oxydation direct, n'est plus observé. Le coke n'est plus observé visuellement et le bilan carbone boucle à 100%, il n'y a donc plus formation de coke.

Il existe donc une limitation dans la formation des produits, que l'on peut attribuer au nombre de sites actifs. Il semble donc nécessaire de tenter d'obtenir des surface les plus rugueuses possible afin d'améliorer la réactivité de ce genre de réacteur à membrane.

2-5. 2. BICOVOX avec un dépôt de BICOVOX poreux

Afin d'étudier l'effet de la rugosité sur les propriétés de la membrane, une membrane composite rugueuse et poreuse a été préparée en déposant par sérigraphie deux couches de 20 µm de BICOVOX poreux sur une membrane de BICOVOX.

• Préparation de la membrane

Une pâte de sérigraphie est d'abord formée par broyage de 75% en masse de poudre BICOVOX.10 avec 25% de résine polymère (résine EC3 qui est un mélange d'alcools terpenique et de terpineol d'éthylcellulose). La pâte doit être suffisamment visqueuse pour le dépôt qui va suivre. Ce dépôt est effectué sur un écran qui est une étiquette (épaisseur 40 μ m) perforée d'un trou de 12 mm de diamètre placée au-dessus de la membrane.

Un première couche de cette pâte est alors déposée sur une membrane de BICOVOX.10 pré-frittée à 650°C pendant 30 minutes et polie pour assurer le parallélisme (la membrane est dépolie au papier 220 afin d'assurer une surface rugueuse qui permettra à la poudre de mieux adhérer). Après un pré-séchage à l'étuve (60°C) une seconde couche de pâte sérigraphique est appliquée dans les mêmes conditions [Figure 29].

La membrane est ensuite chauffée lentement jusqu'à 440°C pour décomposer la résine et donc obtenir une certaine porosité de la couche de BICOVOX déposée (chauffage préliminaire jusqu'à 140°C pendant 2h ; puis à 440°C pendant 20h (soit 0,25°C/min) puis jusqu'à la température de frittage 750°C (à 5°C/min) ; un palier d'1h est imposé pour le frittage complet de la membrane et du dépôt sur la membrane dense avant un refroidissement lent (5°C/min).



<u>Figure 29 :</u> Schéma de la membrane dense de BICOVOX avec un dépôt de BICOVOX poreux en surface

La membrane poreuse a été placée ensuite dans l'enceinte expérimentale afin de pouvoir examiner les propriétés catalytiques.

• <u>Résultats catalytiques</u>

Lors des tests catalytiques effectués en présence de propane et à des températures comprises entre 600 et 700°C, aucun pic d'activité n'est observé. Ce régime stationnaire est caractérisé par une conversion de propane constante à une température donnée ($X_{max} = 9,3 \%$ à 700°C) et une distribution de produits qui n'évolue pas au cours du temps [Figure 30, tableau 18]. Le fait de baisser la température conduit à la diminution de la sélectivité en méthane et éthylène, mais à l'augmentation de celle en hydrogène et propène malgré la baisse importante de conversion. Le bilan carbone dans le réacteur boucle, le coke n'est pas observé lors du démontage de la membrane.



<u>Figure 30:</u> Distribution des produit sur une membrane BICOVOX avec un dépôt de BICOVOX poreux en surface à 700°C

T (°C)	Conversion	SH ₂	S Propense	SCO (S CO ₂	S Méthane	S Ethylene	S Acroléine
700	9,30	60,44	14,50	0,00	0,00	15,98	8,91	0,17
650	1.64	64,78	15.10	0.00	0.00	13.47	6.65	0.00

<u>Tableau 18 :</u> Sélectivité en produits sur la membrane BICOVOX avec un dépôt de BICOVOX poreux

Il semble donc que seule la porosité influe sur les réactions catalytiques et induit ce nouveau comportement stationnaire. Comme le régime est permanent, l'influence du temps de contact sur la conversion et la distribution des produits a également pu être analysée.

• Influence du temps de contact τ

Les pertes de charges du montage ont été modifiées à l'aide de deux vannes afin d'obtenir des débits différents en amont ou en aval du montage expérimental. Lorsque les deux débits sont identiques (50-50), le temps de contact des gaz sur la membrane est estimé à 2,3 secondes.

Si le débit en amont est diminué, celui en aval augmente et le temps de contact est alors réduit (cas 25-75 et 10-90 pour $\tau = 1,6$ et 1,3 s, respectivement) alors que dans le cas inverse (augmentation du débit en amont), le temps de contact est allongé et les réactifs auront plus de temps pour réagir avec la membrane (cas 75-25 et 90-10 avec $\tau = 4,6$ et 11,6 s, respectivement) [Figure 31, tableau 19].



<u>Figure 31 :</u> Influence de différents temps de contact sur la membrane BICOVOX poreuse à 700°C

τ (s)	Conversion	SH2	S Propene	SCO	S CO ₂	S Méthane	S Ethylene	S Acroléine
2,3	indéterminée	59,26	15,31	0,00	0,00	16,32	8,94	0,17
1,6	1,05	63,14	13,92	0,00	0,00	15,38	7,36	0,20
1,3	4,00	66,62	11,52	0,00	0,00	15,31	6,32	0,23
4,6	15,23	61,40	11,98	0,00	0,46	17,46	8,49	0,22
11,6	24,00	57,96	11,26	0,48	0,16	19,90	10,06	0,18
2,3	9,51	61,09	14,27	0,00	0,00	15,90	8,62	0,12

Tableau 19 : Sélectivités en produits lors de différents temps de contact

La diminution du temps de contact entraîne, à cause des modifications de débit, une concentration en oxygène plus faible dans l'enceinte BPO. Ceci s'accompagne naturellement d'une baisse de la conversion car les molécules ont moins le temps de réagir sur la surface de la membrane. De plus les sélectivités en propène, méthane et éthylène baissent au profit d'une plus grande sélectivité en hydrogène.

Au contraire, une augmentation du temps de contact, qui s'accompagne d'un enrichissement en oxygène de l'enceinte BPO, permet d'augmenter la conversion jusque 24%. Dans ce cas les sélectivités en hydrogène et propène diminuent alors que celles en méthane et éthylène augmentent. Un peu de monoxyde de carbone est même formé pour le temps de contact le plus long.

• <u>Discussion</u>

Le dépôt poreux permet d'augmenter la macroporosité de surface, et la rugosité mesurée est ainsi beaucoup plus importante (Ra = 3,1 μ m et Rq = 3,7 μ m). Cette macroporosité explique peut être la réactivité stationnaire de la membrane car l'oxygène a alors plus de difficulté à réagir.

De plus, ayant un régime permanent, le fait de modifier les débits de gaz en amont et en aval du réacteur, et donc de jouer sur le temps de contact des réactifs sur la surface de la membrane permet de changer les différentes sélectivités en produit.

Néanmoins les flux d'oxygène restent faibles et limitent la réactivité. Il semble donc intéressant d'essayer de jouer sur les propriétés de la membrane pour tenter de les augmenter

2-6. Comportement en absence de métal dopant : étude de Bi₄V₂O₁₁

Afin d'examiner le rôle du métal dopant ME dans les BIMEVOX, une membrane dense du composé parent $Bi_4V_2O_{11}$ a été préparée en la dépolissant au papier SiC 220 (rugosité Ra = 0,617 µm; Rq = 0.799 µm), et ses propriétés catalytiques ont été testées dans le réacteur, comme précédemment, avec le propane (air dans HPO).

Un régime stationnaire est observé, par exemple à 700°C [Figure 32], au cours duquel la conversion est de 9% et la distribution des produits similaire au cas précédent. La production d'hydrogène est 4 fois supérieure à celle du propène, de l'éthylène et du méthane. CO et CO_2 ne sont pas produits lors de la réaction catalytique. Ces résultats sont analogues à ceux obtenus pour les deux membranes précédentes, ni pic d'activité ni formation de gaz de synthèse ne sont observés.



Figure 32 : Distribution des produits sur Bi₄V₂O₁₁ à 700°C

Une explication possible de ce comportement est que l'absence de métal dopant ne permet pas d'observer la réaction de formation de gaz de synthèse. Le cation ME qui est susceptible de se réduire aurait donc bien un rôle actif dans la réaction, et éventuellement dans l'instabilité observée.

3- CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES DES MEMBRANES

Après les différents tests catalytiques la membrane est analysée par diverses techniques physico-chimiques afin de détecter d'éventuelles modifications de structure, composition ou de stabilité mécanique. Il faut noter qu'une même membrane peut passer plusieurs semaines dans le réacteur en fonction du protocole utilisé et des divers paramètres observés. Cependant, la première constatation est que, y compris après cokage, la couleur du solide reste inchangée. Lors du refroidissement de la membrane qui est mené sous hélium, les anneaux de pyrex se cassent, ce qui conduit généralement à une rupture de la membrane. Les analyses sont donc menées sur les morceaux, si possible exempts de pyrex, issus des deux faces HPO et BPO.

3-1. Diffraction des rayons X

DRX des poudres BIMEVOX.



Figure 33 : Diffractogramme de la poudre de BICOVOX.10 pulvérulent

Chaque poudre synthétisée est analysée par diffraction des rayons X afin de s'assurer de sa pureté. Le cas de BICOVOX.10 est représenté sur la **figure 33** (maille quadratique avec les paramètres de maille a = b = 3,922(1) Å et c = 15,458(6) Å).

> DRX des membranes avant et après réaction.



Figure 34 : Diffractogramme de la membrane de BITAVOX.20 avant test

Les membranes sont analysées avant test afin de pouvoir comparer la structure après catalyse. Dans tous les cas de membranes analysées après test on observe peu de changement. Par exemple, dans celui de BITAVOX.20 [Figures 34 et 35] :

- Face BPO : Le diffractogramme est semblable à celui des poudres correspondantes, mais les raies sont plus fines à cause du frittage à haute température. Les raies de la silice dues au pyrex (cristobalite) sont présentes [Figure 35].

- Face HPO : En règle générale, le diffractogramme des faces HPO est identique à celui des poudres, sauf que les raies de l'or (dues à l'électrode) et de la silice (cristobalite) sont présentes. La présence de silice cristallisée témoigne du fait que le verre Pyrex utilisé pour les joints a recristallisé.

L'exemple des deux faces BPO et HPO de BINIVOX.10 est présenté Figure 36.



Figure 35 : Diffractogramme de la membrane de BITAVOX.20 côté BPO après test



<u>Figure 36 :</u> Diffractogrammes des faces BPO et HPO de la membrane BINIVOX.10 après réaction catalytique.

Nous avons également analysé la membrane de BICOVOX avec un dépôt poreux en surface par DRX avant et après test.



Figure 37 : Diffractogramme de la membrane BICOVOX poreux après test

Le diffractogramme obtenu sur la membrane après test [Figure 37] ne montre que la présence d'une phase BICOVOX. Il n'y a donc pas eu d'évolution ou de modifications profondes de la structure pendant les tests catalytiques.

3-2. Spectroscopie XPS

Les membranes ont été analysées après test catalytique du coté réactif (côté BPO). Les photopics (niveaux d'énergie choisis entre parenthèses) des éléments détectés sont Bi (4f7 et 4d5), V (2p3/2) et O (1s). Les énergies de liaison sont caractéristiques de Bi³⁺ (4f7 : 159 et 4d5 : 443 eV) et V⁵⁺ (517 eV). Le dopant ME n'est pas toujours décelable, en raison de sa faible concentration et surtout de l'effet d'écran dû au bismuth, élément lourd. Ainsi seul Ta (4d5) a pu être mesuré (énergie de liaison : Ta⁵⁺ = 229 eV). Environ 30% de carbone est observé, avec deux contributions de C 1s, l'une à 285 et l'autre à 282 eV.

Les pourcentages atomiques des éléments présents en surface sont calculés à partir de la surface des pics **[Tableau 20]**. La composition de surface est très proche pour toutes les membranes. Les formules correspondantes sont recalculées dans le **tableau 21**. Elles sont assez différentes des compositions attendues, certainement à cause d'effet inter-élément non pris en compte dans la quantification, mais, dans tous les cas, on retrouve des compositions similaires à celles mesurées avant les tests catalytiques. Enfin il semble qu'aucune espèce réduite n'est présente. En particulier le pic de vanadium est plutôt symétrique et caractéristique de V⁵⁺. En regardant plus précisément le pic de l'oxygène **[Figure 38]**, un petit dédoublement peut s'expliquer par la présence de 2 sortes d'espèces oxygénées. D'autres analyses seraient nécessaires pour déterminer la nature de ces espèces.

	BICOVOX.10	BICOVOX.10*	BICUVOX.10	BICUVOX.10*	BITAVOX.20	$Bi_4V_2O_{11}$
	% atom	% atom	% atom	% atom	% atom	% atom
O 1s	62,97	60,08	61,60	58,86	66,79	61,07
V 2p3	7,96	7,6	9,03	8,63	9,40	9,72
Bi 4d5	29,06	27,72	29,37	28,06	19,03	29,21
ME*		4,59		4,46	4,79	
O/Bi	2,17	2,17	2,10	2,10	3,51	2,09
V/Bi	0,274	0,274	0,308	0,308	0,495	0,332
ME/Bi	_	0,17	-	0,16	0,252	-

Tableau 20 : Analyses XPS des membranes de BIMEVOX après test

* Hyp : 2,5 % de ME

0.4.1		P 1 417	$\mathbf{D} = 1 \cdot (1 2 2 3 2 0 0 3$
Catalyseur	Membranes (d'apres XPS)	Formule theorique	Poudres (d'apres XPS [*])
BICOVOX.10	$Bi_2V_{0.56}O_{4.34}$	$Bi_2V_{0.9}Co_{0.1}O_{5.35}$	
	_ 0,00 0,00	2 0,5 0,1 0,50	
	*D' V C O		$Bi_2V_{0.34}Co_{0.12}O_{3.56}$
	*B12V0,56C00,34O4,34		2 0,51 0,12 5,50
BICUVOX 10	$Bi_2V_{0,\epsilon_2}O_{4,20}$	$Bi_2V_{0.0}C_{110.1}O_{5.25}$	
Dieevonito		D12 + 0,90 a0,10 3,33	
			Bi_2V_0 (C110.2) O_4 (
	$*Bi_2V_{0,62}Cu_{0,32}O_{4,20}$		D12 V 0,6 C 40,36 C 4,5
BITAVOX 20	Bi-V.Ta. O-	Bi-Va-Ta-O	
DITA VOA.20	$D1_2 \vee 11 a_{0,5} O_7$	$\mathbf{D1}_2 \mathbf{v}_{0,8} 1_{a_{0,2}} \mathbf{O}_{5,50}$	4
$Bi_4V_2O_{11}$	$Bi_2V_{0.66}O_{4.10}$	$Bi_{2}V_{1}O_{5,50}$	
, 2 - II	2 0,00 - 4,10	2 1 - 5,50	

Tableau 21 : Formules stechiométriques recalculées à partir des résultats d'analyses XPS

^{\$}A. Chetouani, résultats non publiés



<u>Figure 38 :</u> Spectres d'analyse XPS des différents éléments (Bi, O, V, Ta et C) sur la surface BPO de BITAVOX après catalyse

3-3. Microscopie électronique à balayage et EDS

Les micrographies prises sur les BIMEVOX après frittage montrent la présence des grains et des joints de grain en surface de la membrane. La surface des membranes polies miroir paraît lisse et les grains sont de taille homogène, sans porosité traversante, comme dans le cas de BICOVOX poli miroir [Figure 39], tandis que des aspérités dues au papier SiC sont visibles lorsque la membrane a été dépolie [Figure 40].

Après réaction catalytique, les deux faces HPO et BPO de BICOVOX présentent des grains de taille plus grande (ce qui correspond à l'affinement des raies en DRX). Le grossissement des grains est de l'ordre de 50%, la taille des grains passant de 5-6 à 8-10 μ m. Cependant la densité (initialement de 95%) est toujours correcte car la surface de la membrane ne présente ni pores, ni fissures. Dans tous les cas et sur les deux faces le grossissement des grains est dû au travail à haute température pendant un à deux mois de fonctionnement. Les microstructures de toutes les membranes sont similaires, à l'exception de celles de BITAVOX, qui présentent des grains plus petits.

Avant

Après



Figure 39 : BICOVOX poli miroir avant et après test (X 1000)



Figure 40 : BICUVOX dépoli par SiC 220 avant test (X1000)

Lorsque l'on observe la surface HPO des membranes après catalyse, un grossissement des grains est également observé, en plus de la présence de particules d'or en surface qui réfléchissent les électrons (grille d'or collée par la laque d'or) [figure 41].



Figure 41 : BINIVOX coté HPO (X1000)

Nous pouvons donc estimer que les membranes présentent une bonne stabilité structurale et mécanique.

4- DISCUSSION ET CONCLUSION

Les premières expériences que nous avons réalisées sur des membranes dépolies au papier SiC 220 (Ra = 0,617 μ m ; Rq = 0,799 μ m), ont révélé un régime transitoire au cours duquel du gaz de synthèse H₂ + CO est produit avec une forte conversion. Puis le craquage se produit pour environ 10 mol% d'hydrocarbure. Ces réactions se déroulent dans tous les cas d'hydrocarbures étudiés mais elles dépendent de leur réactivité propre. Ainsi le propène est plus réactif que le propane, lui-même plus réactif que l'éthane. Il est intéressant de noter que les conditions d'apparition du régime transitoire (pic d'activation) sont différentes suivant le dopant utilisé. De même, la pression partielle en oxygène dans le compartiment HPO influe différemment suivant la nature du dopant. Seul BINIVOX a montré une réactivité avec le méthane.

Nous avons principalement privilégié le propane pour notre étude. Comme attendu, la conversion augmente avec la température de réaction. Dans tous les cas, la conversion est la même, de l'ordre de 10 mol%. Un autre point commun est le rapport H₂/CO qui atteint des valeurs semblables aux deux premiers plateaux (de 1,8 et 3,0 respectivement) sur toutes les membranes, avant d'augmenter plus (Co, Ta, Ni) ou moins (Cu) fortement pendant la formation du coke [Figure 23]. La nature de ME influe sur la durée des périodes stables, et sur le début, la durée et l'intensité des pics d'activité.

L'ensemble des phénomènes s'accompagne d'une évolution de la polarisation de la membrane, démontrant ainsi une évolution de son activité. Ces phénomènes sont probablement liés à des restructurations de la surface des membranes côté BPO qui doivent être du même type pendant un moment. On peut supposer que durant l'augmentation soudaine de la conversion le réservoir d'oxygènes actifs diminue (par consommation), ce qui se traduit par une légère diminution du potentiel (qui devient plus négatif). La membrane pourrait donc se retrouver dans un état légèrement réduit côté BPO. Comme l'ont montré des expériences de voltamètrie cyclique sur BICUVOX, le cuivre est le premier à se réduire suivi par le vanadium de V⁵⁺ à V⁴⁺, bien avant le bismuth. C'est d'ailleurs ce phénomène qui explique le transfert de l'oxygène en surface dans les membranes de BIMEVOX utilisées pour la 97

séparation de l'oxygène de l'air par voie électrochimique. Une analyse par diffraction X in situ a ainsi montré que le matériau évoluait sous polarisation électrique, il se transforme alors en conducteur mixte, permettant ainsi l'échange d'oxygène en surface ^[64, 65]. En absence de polarisation, l'état initial est retrouvé.

Aucune évolution significative de la membrane n'a été observée après l'ensemble des réactions catalytiques, mais il est donc probable qu'en conditions opératoires, un peu de vanadium V se réduise partiellement en vanadium IV, avec une possible réduction du substituant suivant sa nature (notamment pour Cu). Le transfert de l'oxygène en surface serait alors facilité et cette transformation de la surface expliquerait l'évolution de la polarisation. Cependant, la conversion plus élevée et la production sélective de gaz de synthèse sont obtenues aux dépens d'une activité régulière et stable.

La nature différente (n ou p) de la conductivité électronique associée à la conduction ionique peut expliquer les différences de comportement. La conductivité électronique de BICOVOX est de type p, alors que BICUVOX est de type n, et elle est presque nulle dans le cas de BITAVOX. Ces différentes propriétés électroniques pourraient être responsables des différents comportements dynamiques observés en régime transitoire et selon les pressions partielles en oxygène côté HPO.

Cependant cet état transitoire n'a pas été retrouvé sur des membranes de BITAVOX plus lisses (dépolies SiC 800 (rugosité Ra = 0,544 μ m et Rq = 0,707 μ m), ni sur des membranes recouvertes d'un dépôt de BIMEVOX poreux, pas plus que sur une membrane de Bi₄V₂O₁₁ polie SiC 220. Dans tous ces cas, un état stationnaire est observé et H₂ est le principal produit de la réaction, CO n'étant formé que pour des temps de contact élevés.

Des analyses in situ permettraient de caractériser la réactivité des membranes, mais elles sont difficiles à mettre en place. En effet ce type d'analyse mené sur des poudres a montré que le bismuth se réduit très rapidement ^[10], ce qui ne paraît pas être le cas des membranes en raison de la mobilité des oxygènes prompts à remplir les lacunes créées par



réduction. En effet les membranes induisent des propriétés de volume et il faudrait travailler dans des conditions expérimentales identiques avec deux enceintes d'arrivée des gaz (BPO et HPO) ainsi qu'un scellement identique de la membrane.

Néanmoins la principale difficulté à surmonter reste la faible perméation dans les membranes BIMEVOX qui sont essentiellement conductrices par ions oxyde et faiblement conductrices électroniques. La réduction comme le transport de l'oxygène sont donc limités et c'est donc vers l'amélioration des flux d'oxygène que nous avons ensuite orienté nos recherches.

Chapitre 4 :

Membranes composites

"Si tu as l'occasion de faire quelque chose et que tu ne le fais pas, gare à toi" Dante Les propriétés catalytiques des membranes BIMEVOX qui ont été décrites dans le chapitre 3 ne seraient pas très intéressantes pour une application, en raison notamment du faible nombre de sites actifs en surface BPO. Cependant il a été observé que, si l'on s'efforce d'augmenter ce dernier en dépolissant la surface, des phénomènes transitoires se produisent. Si le craquage en hydrogène et carbone se produit rapidement après la formation de gaz de synthèse, c'est que l'oxygène O²⁻ n'est pas fourni assez rapidement en surface. Autrement dit, la vitesse de réoxydation côté BPO est trop faible par rapport à la vitesse d'oxydation de l'hydrocarbure. Mais lorsque la rugosité de la surface est modifiée (polissage différent ou dépôt d'une couche poreuse) un régime stationnaire est de nouveau atteint, une modification des réactions se produisant dans l'enceinte du réacteur.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les flux de perméation sont fonction de la diffusion des ions oxyde mais également de celle des électrons : la conductivité ambipolaire intervient dans le modèle de Wagner. Par ailleurs, l'échange en surface de l'oxygène moléculaire peut également limiter la perméation. Les BIMEVOX présentent une faible conductivité électronique. De plus, les mesures des profils de diffusion de l'oxygène par échange isotopiques ont montré que, en absence de courant ^[63], les cinétiques d'échange en surface étaient très lentes.

Pour augmenter la vitesse de ces phénomènes, nous avons tenté de modifier les membranes. En premier lieu nous avons cherché à améliorer la conductivité électronique en utilisant une membrane cermet. Puis des mesures ont été réalisées sous polarisation imposée afin de forcer la migration de l'oxygène. Enfin, plusieurs sortes de dépôts (vanadium, métal, oxyde) ont été effectuées en surface afin de tenter de modifier l'activité catalytique de la membrane.

1- INFLUENCE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRONIQUE

Afin de tenter d'améliorer les flux d'oxygène par augmentation de la conduction électronique de la membrane, nous avons choisi d'étudier un CERMET. Le CERMET est composé d'un mélange CERamique-METal, et nous avons choisi de travailler avec le cermet BICOVOX-Or dans les proportions 65% de BICOVOX pour 35% d'or en volume.

1-1. Membrane CERMET en masse

1-1. 1. Synthèse de la poudre

La poudre de CERMET est préparée en mélangeant dans de l'alcool (éthanol) de la poudre de BICOVOX et une pâte d'or (à 90% en masse d'or). Le mélange est agité au bain à ultrasons afin d'obtenir un mélange homogène, puis l'alcool est évaporé très lentement à l'évaporateur rotatif pour obtenir une poudre homogène car elle est agitée pendant ce séchage. La poudre récupérée est le CERMET à la composition voulue, calculée selon la formule :

$$m_{BICOVOX} = \frac{m_{totale}}{\left[1 + \frac{x}{(1 - X)} \times \frac{d_{or}}{d_{BICOVOX}}\right]}$$

x = pourcentage volumique de BICOVOX dans le cermet. $d_{or} = 19,32 \text{ g/cm}^3$ $d_{BICOVOX} = 7,75 \text{ g/cm}^3$

1-1. 2. La membrane

La membrane est ensuite préparée comme les autres membranes (cf. Chap. 2). Elle est mise en forme dans un moule à pastiller, puis pressée isostatiquement à 1700 bar avant d'être frittée à 750°C pendant une heure. Ses surfaces sont ensuite polies puis dépolies avec du papier SiC 220.

La membrane contenant de l'or en masse, aucune mesure électrique de polarisation ne pourra être réalisée (à cause du court circuit induit par cette membrane trop conductrice)



Figure 42 : Images au MEB de la surface de la membrane ([a]X1000 et [b]X5000)

Les observations faites au microscope électronique à balayage [Figure 42] montrent que les particules d'or sur toute la surface de la membrane bien dispersées au sein d'une matrice de BICOVOX. La mesure de la différence de potentiel à ses bornes confirme que le cermet est bien conducteur électronique.

1-2. Résultats catalytiques

Lors des tests catalytiques la membrane réagit suivant un régime stationnaire où le produit principal est l'hydrogène [Figure 43, tableau 22].



Figure 43 : Distribution des produits sur la membrane cermet à 700°C

(°C)	Conversion	SH ₂	S Propène	S CO	S CO ₂	S Méthane	S Éthylène	S Acroléine
700	9,24	49,04	23,39	0,00	0,00	16,46	10,72	0,39
675	4,49	49,28	24,89	0,00	0,00	16,18	9,47	0,18
650	1.98	47,29	27,59	0,00	0.00	15.63	9.39	0,11

Tableau 22 :	Sélectivité en	produits sur l	la meml	brane cermet
--------------	----------------	----------------	---------	--------------

L'augmentation de la température entraine un accroissement de la conversion qui s'accompagne d'une meilleure sélectivité en hydrogène, méthane, éthylène et acroléine. Par contre celle en propène diminue.

En comparant ces valeurs à celles des membranes avec un dépôt de BICOVOX poreux en surface [**Tableau 23**], nous remarquons que le cermet en masse présente des conversions identiques mais une sélectivité en hydrogène plus faible aux dépens de celle des autres produits, et surtout en propène.

<u>Tableau 23 :</u> Comparaison des sélectivités de la membrane composite BICOVOX/Cermet avec la membrane cermet en masse à 650 et 700°C

Membrane	T (°C)	Conversion	SH2	S Propene.	S Méthane	S Ethylene
BICOVOX/dépôt	700	9,30	60,44	14,50	15,98	8,91
	650	1,64	64,78	15,10	13,47	6,65
Cermet en masse	700	9,24	49,04	23,39	16,46	10,72
	650	1,98	47,29	27,59	15,63	9,39

Ces résultats corroborent ceux d'Edouard Capoen^[37] qui a montré que le flux de perméation n'était pas augmenté avec un cermet, soulignant ainsi l'importance des réactions d'échange de surface.
2- CERMET BICOVOX-OR

Afin d'augmenter les flux d'oxygène en BPO, nous avons cherché à imposer un courant grâce à un circuit extérieur. Le passage d'un courant supposant des surfaces conductrices, un cermet a donc été déposé en surface. Les particules métalliques doivent être en quantité suffisante dans le matériau de façon à assurer la percolation (transport) des électrons. Pour un bon fonctionnement de l'assemblage cermet-membrane, il faut aussi que les interfaces soient suffisamment cohérentes ^[66] pour assurer le transport des espèces. S'il y a une bonne adaptation cristallographique entre les deux parties, la barrière de potentiel à franchir par les électrons et les O²⁻ est faible. L'emploi d'un cermet BICOVOX-or qui sera déposé sur la membrane BICOVOX permet de s'assurer de cette cohérence.

Par ailleurs l'or a été choisi en raison de sa faible réactivité avec les phases BIMEVOX (susceptibles de réagir avec de nombreux métaux), et ce bien qu'il ne soit pas le meilleur métal pour activer l'oxygène.

2-1. Préparation de cermets BICOVOX-or

Le cermet est préparé comme précédemment (1-1.). Deux compositions de cermet ont été préparées ; la première contenant 35% en volume d'or et la seconde 70% en volume d'or.

Un procédé similaire à la sérigraphie est utilisé pour déposer une couche d'épaisseur contrôlée de cermet sur la membrane. Une pâte de sérigraphie est d'abord formée par mélange de 75% en masse de poudre cermet avec 25% de résine polymère (résine EC3 qui est un mélange d'alcools terpénique et de terpinéol d'éthylcellulose). Elle doit être suffisamment visqueuse pour le dépôt qui est effectué sur un écran (étiquette d'épaisseur 40 µm perforée d'un trou de 12 mm de diamètre) placé au-dessus de la membrane.

Une première couche de cette pâte correspondant à la composition à 35% d'or est alors déposée sur une membrane de BICOVOX pré-frittée à 650°C pendant 30 minutes et polie pour assurer le parallélisme (la membrane est dépolie au papier 220 afin d'assurer une surface rugueuse qui permettra au cermet d'adhérer). Après un pré-séchage à l'étuve (60°C) une seconde couche de cermet de composition 70% d'or est appliquée dans les mêmes conditions.

La membrane composite est ensuite chauffée lentement jusqu'à 440°C pour décomposer la résine et donc obtenir une certaine porosité de la couche de cermet (chauffage préliminaire jusqu'à 140°C pendant 2h ; puis à 440°C pendant 20h (soit 0,25°C/min) puis jusqu'à la température de frittage 750°C (à 5°C/min). Un palier d'1 h est imposé pour le frittage complet de la membrane et l'accrochage du dépôt sur la membrane dense avant un refroidissement lent (5°C/min).

La **figure 44** présente un schéma en coupe de la membrane avec les deux couches de cermet BICOVOX-Or.



Figure 44 : Schéma de la membrane composite cermet BICOVOX-Or

Une coupe transversale de la membrane obtenue par microscopie électronique est présentée sur la **figure 45**. Elle révèle les deux couches de cermet d'épaisseur 20 μ m chacune. L'épaisseur des dépôts est homogène sur tout l'échantillon, le frittage du cermet est correct en surface et les couches sont bien poreuses.



Figure 45 : Observation du dépôt CERMET au MEB

Une observation de la surface de la membrane montre la porosité induite par la décomposition de la résine [Figure 46].



Figure 46 : Surface de la membrane composite (grossissement X200)

2-2. Expériences avec la membrane composite BICOVOX-cermet

La membrane composite (BICOVOX dense recouverte de cermets) a ensuite été placée dans l'enceinte expérimentale afin de pouvoir examiner ses propriétés catalytiques. Dans un premier temps nous nous sommes intéressés à son comportement sans appliquer de courant extérieur, puis nous avons étudié l'influence d'un courant ou d'une tension sur sa perméation ainsi que sur ses propriétés catalytiques.

Les mesures de perméation d'oxygène effectuées avec la même méthode que précédemment (cf. chapitre 2, 3-3. 2.) n'ont pas montré de changement de flux JO_2 par rapport à celui observé avec une membrane de BICOVOX seul (sans courant). Par contre, l'imposition d'un courant positif ou négatif induit une modification importante de la concentration d'oxygène présente dans l'enceinte et mesurée par la jauge (seuls des essais qualitatifs de courtes durées ont été réalisés afin de ne pas détériorer la membrane).

2-2. 1. <u>Résultats catalytiques</u>

Lors des tests catalytiques, en utilisant le propane comme hydrocarbure pour des températures comprises entre 600 et 700°C, le comportement du cermet est stable. Ce régime stationnaire est caractérisé par une conversion de propane constante à une température donnée $(X_{max} = 10\% \text{ à } 700^{\circ}\text{C})$ et une distribution de produits telle que tous les cas la quantité d'hydrogène est environ 4 fois plus grande que celle du méthane et du propène [Figure 47 et 48, tableau 24].



<u>Figure 47 :</u> Distribution des produits sur la membrane composite cermet BICOVOX-Or à 700°C

NB : Les oscillations observées sont dues à une interférence électrique qui a modifiée périodiquement le débit d'hydrocarbure lors du test.



Figure 48 : Sélectivité de la membrane composite cermet BICOVOX-Or à 700°C

<u>Tableau 24 :</u> Comparaison des sélectivités en produits suivant la température pour la membrane composite cermet BICOVOX-Or

T (°C)	Conversion	SH ₂	S Propene	SCO	S CO ₂	S Méthane	S Ethylene	S Acroléine
700	9,18	58,92	16,21	0,00	0,00	15,70	8,95	0,22
650	2,08	65,56	14,05	0,00	0,00	14,37	5,94	0,07

On remarque que lorsque la température augmente la conversion est améliorée mais cela au dépend de la sélectivité en hydrogène, qui, elle, diminue. Les sélectivités en autres produits (propène, méthane et éthylène) augmentent. La présence d'éthylène et de méthane peut s'expliquer par le craquage du propane ($C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + CH_4$). Le propène peut se former par ODH ($C_3H_8 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow C_3H_6 + H_2O$), mais on ne peut pas exclure le craquage du propane suivant la réaction $C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$. Cela signifie que les réactions de craquage sont favorisées lorsque la température augmente.

2-2. 2. Influence du temps de contact

La membrane de CERMET fonctionnant en régime stationnaire, nous avons pu étudier l'influence du temps de contact au sein du réacteur [Figure 49].



<u>Figure 49 :</u> Distribution des produits en fonction du temps de contact sur la membrane avec un cermet BICOVOX-Or en surface à 700°C

La diminution/augmentation du temps de contact conduit comme attendu à une baisse/augmentation de la conversion et des produits différents. La distribution des produits reste la même, on note cependant l'apparition de CO par augmentation du temps de contact.

La sélectivité **[tableau 25]** en hydrogène varie en sens contraire de celles du propène, du méthane et de l'éthylène, et augmente lorsque le temps de contact diminue, et inversement.

<u>Tableau 25 :</u> Sélectivité en produits pour la membrane avec un cermet BICOVOX-Or en surface en fonction des différents temps de contact

τ (s)	Conversion	SH ₂	S Propene	SICO	S CO ₂	S Méthane	S Ethylene	S Acroléine
2,3	13,13	61,04	14,32	0,00	0,00	15,77	8,72	0,15
1,6	8,70	63,36	14,05	0,00	0,00	14,61	7,81	0,17
1,3	7,24	64,57	13,38	0,00	0,00	14,36	7,52	0,18
4,6	18,01	61,38	12,78	0,49	0,00	16,51	8,62	0,21
11,6	34,76	54,73	11,61	2,97	0,03	20,05	10,40	0,21
2,3	15,48	63,35	13,09	0,00	0,00	15,32	8,09	0,15

En examinant l'évolution de la différence de potentiel ΔE mesurée entre les deux électrodes placées de part et d'autre de la membrane-cermet [Figure 50, tableau 26], on voit que cette dernière augmente lorsque le temps de contact est plus long tout en restant cependant assez faible.



<u>Figure 50 :</u> Polarisation de la membrane avec un composite BICOVOX-Or en surface lors de la variation du temps de contact à 700°C

<u>Tableau 26</u>: Evolution de la conversion et de la polarisation de la membrane en fonction du temps de contact

Débits amont-aval	Temps de contact	E	Conversion
(cm ³ /min)	(s)	(mV)	(%)
50-50	2,3	-20,1	13,13
25-75	1,6	-19,7	8,70
10-90	1,3	-19,5	7,24
75-25	4,6	-22,2	18,01
90-10	11,6	-25,2	34,76
50-50	2,3	-21,2	15,48

2-3. Application d'un courant extérieur

Dans un deuxième temps la membrane a été polarisée. L'imposition d'une tension V (qui impose un courant constant) ou d'une intensité I (qui induit une tension constante) permet d'imposer le sens de la migration des ions oxydes à travers la membrane et l'activité des O^{2-} en BPO, et ainsi modifier la réactivité de la membrane. Les électrons passent maintenant par le circuit électrique extérieur et non plus par le cœur de la membrane. On peut donc en attendre un changement au niveau de la conversion et de la formation des produits [Figure 51].



Figure 51 : Influence de l'application d'une tension sur la perméation de la membrane

1-3. 1. Modification de la tension V

Des tensions de -100 et +300 mV ont été appliquées successivement sur une durée de 1500 secondes, l'intensité étant fixée par la tension imposée. Les potentiels imposés restent faibles afin de ne pas risquer de réduire fortement le matériau BIMEVOX.

Suivant les sens du courant ou de la tension imposés, l'enceinte BPO est enrichie ou appauvrie en oxygène. La distribution des produits s'en trouve alors modifiée comme on peut le voir sur la figure 52 et sur le tableau 27.

- On applique une tension de -100 mV, ce qui appauvrit le milieu réactionnel (BPO) en oxygène. On remarque [Figure 53] que la sélectivité en hydrogène augmente mais qu'il n'y a pas d'influence sur les autres produits, et que la conversion diminue de 10 à 7,5%.

- Ensuite une tension positive de 300 mV permet de forcer la migration des ions oxydes vers BPO,. On observe la diminution de la sélectivité en hydrogène, qui peut être expliquée par la formation d'eau (mais la quantification de l'eau dans notre montage n'est pas possible). Les pressions en méthane et éthylène restent stables. On peut en déduire que dans le cas de la polarisation négative, l'hydrogène réagit moins ayant moins d'oxygène à disposition et que sa sélectivité s'en trouve ainsi augmentée.
- Enfin lorsque la tension imposée est ramenée à zéro on retrouve la conversion d'origine et la distribution de produits initiale sans potentiel appliqué.



<u>Figure 52</u> : Influence de la tension imposée sur la membrane avec un cermet BICOVOX-Or en surface à 700°C

Ces évolutions sont faibles mais néanmoins significatives.

V SH2 SCO₂ Méthar S Acroléine Conversion Propene 57,60 0,00 0,00 17,05 9,43 Aucun 10,19 15,79 0,13 -100 mV 7,43 59,52 15,13 0,00 0,00 16,36 8,86 0,12 300 mV 9,65 56,36 15,56 0,00 0,00 17,93 10,03 0,11 Aucun 11,61 59,86 14,71 0,00 0,00 16,28 9,06 0,09

Tableau 27 : Sélectivités en produits de la membrane avec un cermet BICOVOX-Or en

surface lors de l'application d'une tension



<u>Figure 53 :</u> Influence de la tension imposée sur la sélectivité en produit pour la membrane avec un cermet BICOVOX-Or en surface à 700°C

2-3. 2. Modification du courant I

Sur la figure suivante [Figure 54] peut être observé le même type de comportement lorsqu'on impose une intensité positive de manière progressive. Lors de cette expérience un courant a été imposé de 20 mA à 100 mA par incrément de 10 mA, afin de ne pas risquer de détériorer la membrane et de pouvoir arrêter le courant en cas de problème de réduction trop forte (différence de potentielle trop importante).

La production d'hydrogène diminue fortement à chaque nouveau palier, ce qui s'explique encore une fois par la réaction de formation de l'eau. On observe également une légère diminution des pressions de propène, éthylène et méthane (ce qui est certainement dû aux variations à cause de la longue durée du test plutôt qu'à une réactivité particulière car la conversion reste constante), et il n'y pas de production de CO₂. En fin de réaction et pour des intensités supérieures à 50 mA du monoxyde de carbone CO commence à être produit.

Une fois le courant coupé la distribution des produits retrouve son état initial. La conversion reste constante à 10% environ pendant toute la durée du test.



<u>Figure 54 :</u> Influence des paliers de courant imposés à la membrane composite cermet BICOVOX-Or à 700°C

Lorsque les sélectivités sont calculées, on constate que si S_{H2} passe de 59 à 50 %, celles en méthane, propène et éthylène augmentent de 2-3 % et celle de S_{CO} également [Figure 55].



<u>Figure 55:</u> Influence des paliers de courant imposés sur la sélectivité de la membrane composite BICOVOX-Or à 700°C

Dans le **Tableau 28** est comparé le flux d'oxygène théorique obtenu en présence du courant imposé avec la pression d'oxygène mesurée dans l'enceinte réactionnelle en cours de la réaction, en considérant un rendement faradique de 100%. On constate que cette hypothèse conduirait à une consommation d'oxygène supérieure à celle nécessaire pour obtenir les produits observés. Nous n'avons pas mesuré le rendement faradique de la membrane avant test catalytique mais il est probablement inférieur de 100%.

I (A)	J ₀₂ (mol/s)	P ₀₂ théorique	P ₀₂ mesurée	P ₀₂ consommée
0,02	5,18.10 ⁻⁸	141	9	132
0,03	7,77.10 ⁻⁸	211	13,5	197
0,04	1,03.10 ⁻⁷	281	18,5	263
0,05	1,29.10 ⁻⁷	352	23,5	328
0,06	1,55.10 ⁻⁷	422	29	393
0,07	1,81.10 ⁻⁷	492	34,5	458
0,08	2,07.10 ⁻⁷	563	39,5	523
0,09	2,33.10 ⁻⁷	633	44	589
0,1	2,59.10 ⁻⁷	703	48,5	655

Tableau 28 : Comparaison des pressions d'oxygène théorique et mesurée

2-3.3. Analyses post-mortem

L'analyse de cette membrane par DRX confirme la présence de BICOVOX.10 et d'or **[figure 56]**. Par comparaison avec le diffractogramme de la poudre de BICOVOX.10, les raies sont plus fines et signale une recristallisation partielle. Une légère orientation préférentielle suivant les plans [001] est à noter. Des raies de BiVO₄ sont présentes, mais cette phase secondaire, souvent observée lors des étapes de synthèse, reste très minoritaire.



<u>Figure 56 :</u> Diffractogramme de la membrane composite cermet BICOVOX-Or après test catalytique comparé à celui de la poudre de BICOVOX.10

2-4. Conclusion

Nous avons réussi à préparer une membrane de BIMEVOX, ici BICOVOX.10, avec un dépôt poreux d'un cermet BICOVOX-Or. Cette membrane a été caractérisée et correspond à ce que nous souhaitions obtenir afin de pouvoir appliquer un courant lors de la réaction catalytique. Le fait d'avoir une couche poreuse en surface permet de stabiliser le comportement de la membrane, ce qui est important car on peut alors étudier l'influence de paramètres opératoires. En particulier la sélectivité en produits peut être (légèrement) modifiée en jouant sur le temps de contact des réactifs.

La migration de l'oxygène et donc la perméation dans un sens ou dans l'autre a pu être accentuée par l'application d'un courant ou d'un potentiel. Si les conditions expérimentales conduisent à diminuer la concentration en oxygène dans l'enceinte BPO et sur la membrane (augmentation du temps de contact, tension ou courant négatif), la sélectivité en hydrogène diminue également alors que les sélectivités en autres hydrocarbures sont plus importantes. Inversement, si les conditions expérimentales ont tendance à augmenter la concentration en oxygène dans l'enceinte BPO et sur la membrane (diminution du temps de contact, tension ou courant positif), la sélectivité en hydrogène est augmentée et les autres produits sont moins présents. A partir d'une concentration en oxygène suffisamment importante (temps de contact très long ou courant supérieur à 60 mA) du monoxyde de carbone commence à être produit mais en faible quantité. Par ailleurs les analyses physicochimiques n'ont montré aucun changement significatif. La membrane est donc bien stable dans le temps.

L'application d'une polarisation (par l'application d'une tension ou d'un courant) est donc un bon moyen de forcer le flux d'oxygène à travers la membrane et donc de modifier sa réactivité. Néanmoins il semble que les propriétés catalytiques des BIMEVOX ne soient pas suffisantes en elles-mêmes, les conversions restant proches de 10%. Nous avons alors tenté de déposer un autre matériau catalytique en surface (côté BPO) de nos membranes, sachant que si les réactions ainsi favorisées s'avéraient intéressantes, il serait possible d'augmenter le flux d'oxygène en imposant une polarisation forcée.

3- MEMBRANES COMPOSITES

3-1. Dépôt de vanadium sur BICOVOX

Dans le but d'augmenter le nombre de sites actifs et d'examiner plus particulièrement l'influence du vanadium, connu pour ses propriétés catalytiques dans les réactions d'oxydation ménagée, nous avons déposé du vanadium en surface d'une membrane de BICOVOX. Pour cela deux gouttes d'une solution de vanadium (V) oxytripropoxyde VO(OC₃H₇)₃ (molarité 4,3 mol/L) ont été déposées à l'aide d'une pipette Pasteur sur la membrane côté BPO. Les anneaux de pyrex ont été ensuite déposés et l'ensemble placé comme d'habitude entre les tubes de mullite. La solution de V a donc été chauffée en même temps que le réacteur (jusque 650° C, à la vitesse de 5°C/min), puis l'oxydation du propane a été étudiée [**Figure 57**, **Tableau 29**].



Figure 57 : Distribution des produits avec la membrane composite BICOVOX-V à 700°C

125

Tableau 29 : Sélectivité en produit sur la membrane BICOVOX-V en fonction de la

tem	pérature
	1

(°C) T	Conversion	SH ₂	S Propene	SCO	S CO ₂	S Méthane	S Ethylene	S Acroléine
700	7,38	45,61	25,94	0,00	0,00	17,12	11,05	0,29
675	2,73	44,00	28,71	0,00	0,00	16,73	10,38	0,18
650	0,85	42,90	31,90	0,00	0,00	15,58	9,50	0,13

Un régime stationnaire est observé. Lorsque la température baisse la conversion diminue et toutes les sélectivités décroissent sauf celle du propène qui augmente. Ce comportement est semblable à celui observé lors des autres expériences (BICOVOX avec un dépôt poreux, cermet). L'ajout de vanadium n'a donc pas modifié la réactivité de la membrane.

La présence de vanadium a été prouvée par l'analyse par diffraction des rayons X après test, car $BiVO_4$ est observé en plus de BICOVOX [Figure 58]. $BiVO_4$ s'est probablement formé au contact de la membrane lors du chauffage.

N.B. En démontant le réacteur nous nous sommes aperçu qu'une grande partie de la solution liquide s'était infiltrée dans la membrane et dans le tube de mullite du bas du montage par gravité (enceinte HPO); la solution avait donc migré avant le chauffage complet et l'évaporation totale du solvant.



<u>Figure 58 :</u> Diffractogramme de la membrane BICOVOX avec le dépôt de vanadium après test coté BPO

3-2. Dépôt de platine sur BICOVOX

Le dépôt de vanadium ne modifiant pas les propriétés de la membrane, une autre façon de préparer une membrane composite est d'effectuer un dépôt métallique en surface. Il nous a semblé intéressant d'étudier l'influence de la présence de platine en surface de la membrane de BICOVOX côté BPO. Ce dépôt de platine a été effectué par pulvérisation cathodique PVD (vaporisation d'une source de platine sur la surface d'une membrane de BICOVOX). Il a été réalisé par Alain Billard au Laboratoire d'Etude et de Recherches sur les Matériaux, les Procédés et les Surfaces de l'Université de Belfort.

Ce dépôt est homogène sur toute la surface de la membrane [Figure 59 et 60]. La rugosité de la membrane est $Ra = 0.954 \mu m$ et $Rq = 1.22 \mu m$.



Figure 59 : Photo de la membrane avec le dépôt de platine



Figure 60 : BICOVOX avec dépôt de Pt (X1000)

127

Lors du test catalytique, le comportement est stationnaire avec une production majoritaire d'hydrogène, puis de propène, méthane et éthylène. La baisse de température conduit à une conversion beaucoup plus faible mais les produits restent formés dans les mêmes proportions [Figure 61, Tableau 30].



Figure 61 : Distribution des produits avec la membrane composite BICOVOX-PT à 700°C

NB : Les oscillations observées sont dues à une interférence électrique qui a modifiée périodiquement le débit d'hydrocarbure lors du test.

(°C) T	Conversion	SH ₂	S Propene	SCO	S CO ₂	S Méthane	S Ethylene	S Acroléin
700	10,88	51,57	22,24	0,00	0,00	15,85	10,06	0,29
675	5,14	51,78	23,16	0,00	0,00	15,54	9,33	0,20
650	2,95	51,50	24,44	0,00	0,00	15,07	8,86	0,13

<u>Tableau 30 :</u> Sélectivité en produit sur la membrane BICOVOX-Pt en fonction de la température

La distribution des produits obtenue est similaire à celles obtenues précédemment pour la membrane BICOVOX/Cermet et BICOVOX/BICOVOX poreux avec des valeurs de conversion identiques. Par contre les sélectivités sont modifiées **[Tableau 31]**. Celle en hydrogène est diminuée même si elle reste majoritaire à plus de 50%.Cette baisse se fait au profit du propène et un peu de l'éthylène. Le platine n'a donc pas amélioré les propriétés catalytiques de la membrane BICOVOX.

Membrane	T (°C)	Conversion	SH2	S Propene	S Méthane	S Ethylene
BICOVOX/Cermet	700	9,18	58,92	16,21	15,7	8,95
	650	2,08	65,56	14,05	14,37	5,94
BICOVOX/poreux	700	9,3	60,44	14,5	15,98	8,91
	650	1,64	64,78	15,1	13,47	6,65
BICOVOX/Pt	700	10,88	51,57	22,24	15,85	10,06
	650	2,95	51,5	24,44	15,07	8,86
BICOVOX/V	700	7,38	45,61	25,94	17,12	11,05
	650	0,85	42,9	31,9	15,58	9,5

<u>Tableau 31 :</u> Comparaison des membranes composites BICOVOX/Cermet, BICOVOX/BICOVOX poreux, BICOVOX/Pt et BOCOVOX/V à 650 et 700°C

3-3. Dépôt de NiO sur BITAVOX

Nous avons également envisagé d'utiliser une membrane de BICOVOX avec un dépôt de nickel déposé de la même façon que le platine car le nickel est connu pour présenter de meilleures propriétés catalytiques pour les réactions d'oxydation ménagée. De plus, nous avons vu dans le chapitre 3 que seule une membrane de BINIVOX parvenait à activer le méthane dans notre réacteur. Malheureusement le scellement de la membrane dans le réacteur a échoué et la membrane s'en est retrouvée détériorée. Nous n'avons pas eu le temps de préparer une seconde membrane par un dépôt PVD, mais par contre une membrane avec un dépôt de NiO par sérigraphie a été préparée.

Sur une membrane de BITAVOX.20 de l'oxyde de nickel a été déposé à l'aide d'une pâte de sérigraphie à base de résine polymère (résine EC3, mélange d'alcools terpéniques et de terpinéol d'ethylcellulose). La membrane obtenue est donc rugueuse.

Lors des tests catalytiques [Figure 62, tableau 32] la distribution des produits n'est plus stationnaire et on observe un fort pic d'activité en début d'expérience. La conversion augmente, accompagnée de la formation d'hydrogène, de CO et de CO_2 . Puis le régime se stabilise et devient stationnaire avec des conversions et des produits similaires aux résultats des membranes composites précédentes.



Figure 62 : Distribution des produits sur la membrane composite BITAVOX-NiO à 700°C

NB : Les oscillations observées pour la conversion en fin de test sont dues à une interférence électrique

<u>Tableau 32 :</u> Pressions partielles des produits lors du pic d'activité et lors du régime stationnaire à 700°C

	Conversion	H2	CO	Propène	CO2	Méthane	Ethylène
Pic	17,64	954,37	167,66	19,57	26,11	31,12	7,02
Stable	8,34	135,51	0	42,92	0	33,38	21,66

En augmentant l'échelle de temps pour mieux examiner ce pic d'activité [Figure 63] on constate que ce phénomène est très bref dans le temps (moins de 200 secondes) avant l'établissement du régime stationnaire. Si un second test est effectué après celui-là aucun pic d'activité n'est observé. Par contre après réoxydation de la surface (envoi d'air dans l'enceinte BPO) le phénomène transitoire de production de gaz de synthèse est de nouveau observé de manière reproductible.



<u>Figure 63 :</u> Grossissement sur le pic d'activité (membrane composite BITAVOX-NiO à 700°C)

L'association entre un BIMEVOX qui fournit l'oxygène et un matériau très catalytique (NiO) est donc bénéfique. Cependant on remarque que ce fonctionnement est toutà-fait similaire à celui observé avec divers BIMEVOX (sans catalyseur déposé sur la surface) et décrit au chapitre 3, ce qui a inspiré la discussion qui suit.

4- DISCUSSION

Lors de tous les tests catalytiques que nous avons réalisés et exposés dans ce chapitre, des comportements stationnaires ont été observés, délivrant des conversions et des sélectivités peu différentes d'une membrane à l'autre. Un régime non stationnaire a été observé dans le cas de la membrane avec un dépôt de NiO en surface uniquement. Ce comportement stationnaire peut être un point positif bien que la conversion soit plus faible comparé à celle lors des pics d'activité, car la membrane présente désormais une activité stable, qui peut être due à la présence du second matériau (platine, vanadium) ajouté pour favoriser les réactions d'oxydation et/ou due à la rugosité. Cependant les dépôts par PVD ne sont pas favorables car la dispersion du platine n'est pas suffisante d'un point de vue sites actifs et aucune amélioration n'a pu être mise en évidence, et le vanadium a réagi avec BICOVOX pour former le vanadate de bismuth. Ces essais ne sont donc pas concluants.

Afin d'augmenter le flux d'oxygène à travers la membrane, nous avons mis en forme des membranes composites avec cermets en masse ou en surface. Les flux de perméation ne sont pas améliorés avec un cermet en masse. En imposant un courant sur la membrane composite recouverte de cermet, nous avons réussi à forcer ou diminuer la perméation de l'oxygène à travers la membrane. Bien que le flux d'ions oxydes O²⁻ soit de cette façon bien contrôlé, cet oxygène réagit ensuite avec l'hydrogène pour former de l'eau ce qui n'est pas souhaitable du point de vue application (obtention d'hydrogène).

Par contre le fait d'ajouter de l'oxyde de nickel en surface d'une membrane BITAVOX a permis de retrouver le régime non stationnaire avec oxydation partielle du propane et du gaz de synthèse est formé temporairement. Cette réaction d'oxydation a donc lieu grâce à l'apport simultané d'oxygène par BITAVOX et l'activité catalytique du nickel. Il aurait été intéressant de tester une membrane de BINIVOX sous courant, d'autant plus qu'il est difficile préparer BINIVOX sans trace de NiO. Malheureusement cette membrane n'a pu être réalisée faute de temps

Néanmoins des questions nouvelles se posent en considérant les résultats précédents. En effet, la réactivité ne concorde pas avec la rugosité de surface [Tableau 33], puisque la membrane de le pic d'activité n'est pas présent si BITAVOX est polie avec SiC 800 mais existe pour SiC 220, et que malgré la rugosité de la membrane avec dépôt de BICOVOX poreux le régime est stationnaire.

	Polie	Dépolie SiC	Dépolie SiC	Dépôt
Membrane	miroir	800	220	poreux
Ra	0,05	0,54	0,86	3,10
Rq	0,07	0,71	1,12	3,70
Régime		stationnaire	pic d'activité	stationnaire

Tableau 33 : Résumé des valeurs de rugosité des différents états de surface

Nous avons donc remis en question les résultats obtenus au chapitre Trois. Comme il a été mentionné, entre les premières expériences réalisées sur des membranes polies 220 et l'étude de l'influence de l'état de surface, le thermocouple Chromel/Alumel placé côté BPO a été retiré car il était trop détérioré. Ce thermocouple contenant du nickel aurait-il pu intervenir dans les réactions catalytiques ? Une autre question, devant le peu de changement de performances catalytiques est le rôle joué par les réactions éventuelles en phase homogène aux températures élevées (pour le propane notamment) auxquelles nous travaillons. Aussi, avant de conclure, nous nous sommes donc concentrés sur ces points et avons cherché à comprendre quels pouvaient être les problèmes inhérents au montage en lui-même en effectuant des expériences complémentaires.

Chapitre 5 :

Expériences complémentaires

et discussion générale

"La meilleure façon de ne pas avancer est de suivre une idée fixe"

Pierre Dac

"Savoir, et ne point faire usage de ce qu'on sait, c'est pire qu'ignorer" Alain, Extrait des Propos sur l'éducation Dans ce chapitre nous étudierons les principaux problèmes inhérents au banc de test catalytique qui ont surgi après diverses modifications de ce dernier. En effet, le réseau d'arrivée des gaz a été modifié (dont l'ajout d'un second réacteur). De plus le thermocouple en Chromel/Alumel détérioré a été supprimé en estimant que la mesure de la température dans le réacteur en HPO était suffisante. Les tubes en mullite ayant également été remplacés par des neufs, nous avons aussi estimé nécessaire d'analyser les anciens.

Tout d'abord des expériences pour tester la reproductibilité des mesures et pour vérifier qu'aucune réaction ne se produit en présence d'une membrane inerte ont été menées. Le rôle du volume mort a été ensuite examiné aussi bien par calcul théorique que par expérimentation à l'aide d'une membrane inerte. Enfin le comportement d'une même membrane sur le deuxième réacteur monté récemment, identique à celui utilisé dans ce travail, a été étudié.

1- INFLUENCE POSSIBLE DU THERMOCOUPLE

De nombreuses modifications ayant été effectuées sur le montage, nous avons voulu tester la reproductibilité des mesures catalytiques en reprenant l'étude de quelques membranes examinées en début de travail. En particulier, une membrane de BITAVOX dépolie (SiC 220) identique à celle testée précédemment a été préparée en utilisant le même lot de poudre que précédemment (cf. Chapitre 2). L'examen de la membrane par DRX et MEB n'a pas montré de différence significative. La membrane a été ensuite placée dans l'appareillage et le test catalytique a été mené avec le propane dans les mêmes conditions.

1-1. Reproductibilité des propriétés catalytiques de BITAVOX poli 220

Les mesures de perméation effectuées sur cette membrane donnent des flux d'oxygène identiques à ceux exposés au chapitre Trois.

Par contre, les propriétés catalytiques de la membrane se sont révélées différentes de celles observées auparavant (en présence du thermocouple détérioré). En premier lieu, aucun pic d'activité ne s'est manifesté, un régime stationnaire étant établi avec une conversion assez faible (6% à 700°C), plus faible que les 10% que l'on mesurait lors de la phase de craquage suivant le pic d'activité [**Tableau 34**]. Le produit principal est l'hydrogène (41%) suivi du propène (27%) du méthane (20%) et de l'éthylène (12%) et il n'y a ni CO, ni CO₂ [**Figure 64**].

<u>Tableau 34 :</u> Comparaison des pressions partielles entre le craquage lors des premiers tests et le phénomène stationnaire des essais de reproductibilité

BITAVOX 220	Conversion	H ₂	ĊO	Propene	Bléthane	Ethylene
Craquage (test prec.)	10	600	17	0	5	0
Nouveau test	6	73	0	48	35	22

Cette distribution des produits avec ces proportions est, par contre, proche de celles obtenues sur les membranes étudiées au chapitre Quatre, à l'exception de celle avec catalyseur NiO en surface.



Figure 64 : Distribution des produits pour une membrane BITAVOX dépolie à 700°C

1-2. Ajout d'un morceau de thermocouple usagé côté BPO

Afin de vérifier l'hypothèse de la participation du métal du thermocouple à la réaction catalytique, nous avons introduit un petit morceau du thermocouple détérioré dans le réacteur côté BPO. Le suivi de la répartition des produits est reporté sur la **figure 65**.



Figure 65 : Test catalytique avec introduction d'un morceau de thermocouple usé à 700°C

Le petit morceau de thermocouple usagé a été introduit par le tube d'arrivée des gaz vers 200 secondes environ, ce qui conduit à la détection de O_2 , N_2 (masse 28 identique pour CO) et CO₂ dus à l'entrée d'air simultanée par le spectromètre de masse. Puis une fois l'hélium seul détecté, le propane est introduit (vers 1600 s). La conversion atteint alors 7% environ et les produits H₂, propène, méthane, CO, CO₂ et éthylène sont produits pendant 500 s de façon stationnaire. Un pic d'hydrogène est ensuite observé, qui s'accompagne d'un pic moins important de CO alors que la conversion reste stable [Figure 66]. Ces pics disparaissent ensuite et la distribution des produits devient stationnaire [Tableau 35]. Le pic s'accompagne également d'une faible production de CO₂ et d'eau (non quantifiable). Cette fois-ci on remarque que les autres produits (éthylène, propène) observés en absence des pics d'activité restent présents en grande quantité. La formation de coke n'a pas été observée mais cela peut être lié au fait que le morceau de thermocouple est petit).

Lors du test avec le thermocouple (chapitre 3) nous observions après le pic d'activité une phase de craquage totale où la conversion était de l'ordre de 10% avec 600 Pa d'hydrogène formés pour seulement 17 Pa de CO et 5 Pa de méthane. Il n'y avait pas d'autres produits et du coke était observé en fin d'expérience après démontage de la membrane.



<u>Figure 66 :</u> Agrandissement du pic de production de gaz de synthèse (Test catalytique sur BITAVOX avec introduction d'un morceau de thermocouple usé à 700°C)

<u>Tableau 35 :</u> Pressions partielles des produits lors du pic d'activité et lors du régime stationnaire à 700°C

	Conversion	H2	CO	Propène	C02	Méthane	Éthylène	Acroléine
pic	6,48	426,17	53,65	36,81	7,38	39,36	7,92	0,32
stable	8,11	265,74	7,93	43,97	2,71	42,41	18,75	0,20

L'analyse du thermocouple usagé a confirmé qu'il était bien composé de nickelchrome / nickel allié. Le nickel étant connu pour avoir une très grande réactivité catalytique, il paraît donc plausible qu'il ait eu une influence sur la réaction. En effet l'oxygène apporté par la membrane de façon contrôlée pourrait avoir réagi avec le nickel, conduisant ainsi à un emballement temporaire de la réaction.

Par contre l'implication du nickel du thermocouple n'explique pas le fait que, en modifiant la pression partielle d'oxygène dans l'enceinte HPO, l'activité catalytique était également modifiée. Le changement de pression côté HPO modifiant l'activité de l'oxygène en surface de la membrane, et l'apparition de ces pics étant réversible (par combustion du coke), il y a donc bien **participation de la membrane** en plus de l'activité du thermocouple.

De plus, l'hypothèse d'une restructuration de la membrane en surface n'est pas à écarter. Lors de l'introduction de l'hydrocarbure une diminution de la polarisation similaire à la courbe de conversion obtenue est toujours observée, signalant la modification de l'état oxygéné de la surface de la membrane. Cet oxygène doit donc réagir et former du CO dans le cas où le nickel du thermocouple est présent, ce qui a été aussi observé dans le cas de NiO/BICOVOX En absence de nickel, l'oxygène réagit sur l'hydrogène pour former de l'eau.

Avoir enlevé le thermocouple côté BPO a fait changer complètement le mécanisme réactionnel dans l'enceinte du réacteur, en accord avec les résultats obtenus sur une membrane de BITAVOX recouvert de NiO (au chapitre 4) [Tableau 36].

Tableau 36 : Comparaison des pressions partielles des produits lors du pic d'activité et lors du

th	ermocoun	le
		~ ~

		Conversion	H2	CO	Propène	CO2	Méthane	Ethylene
BITAVOX	pic	17,64	954,37	167,66	19,57	26,11	31,12	7,02
+ NiO	stable	8,34	135,51	0	42,92	0	33,38	21,66
BITAVOX	pic	6,48	426,17	53,65	36,81	7,38	39,36	7,92
+ morceau								
TC	stable	8,11	265,74	7,93	43,97	2,71	42,41	18,75

Les valeurs des pressions partielles et conversions sont plus faibles avec des morceaux de thermocouple que lorsque NiO est déposé et réduit in situ car les atomes de Ni sont moins actifs), mais le comportement catalytique est similaire avec une augmentation de la production de propène, éthylène et méthane après le pic de production de gaz de synthèse et de CO₂.

1-3. Utilisation d'un nouveau thermocouple avec BICOVOX

Nous avons alors tenté de recréer les conditions expérimentales avec thermocouple en replaçant un thermocouple neuf), et nous avons installé une membrane de BICOVOX dépolie 220 pour tester également l'influence de la nature du dopant de la membrane [Figure 67].



<u>Figure 67 :</u> Distribution des produits sur une membrane BICOVOX dépolie avec un nouveau thermocouple dans l'enceint BPO à 700°C

Un régime stationnaire s'établit rapidement. On retrouve la valeur de conversion X = 10%, et les pressions/sélectivités sont comparables à celles observées au chapitre 4 pour BICOVOX/cermet et BICOVOX/BICOVOX poreux [Tableau 37].

<u>Tableau 37 :</u> Sélectivités en produits sur la membrane BICOVOX dépolie avec un nouveau thermocouple dans l'enceinte BPO à 700°C

Conversion	SH ₂	S Propene	SCO	S CO ₂	S Méthane	S Ethylene	S Acroléine
9,83	54,66	21,88	0,00	0,00	14,17	9,02	0,26

Par conséquent, bien que le diamètre du thermocouple neuf soit plus petit que celui utilisé auparavant, le thermocouple n'est pas capable d'initier la réaction lorsqu'il est neuf. Celui qui était usagé avait servi pendant plus de 3 ans à diverses températures et en présence de diverses membranes à base de Bi ^[58, 59] et de divers hydrocarbures à des températures pouvant excéder 750°C localement (points chauds éventuels). Il faut noter que l'utilisation d'un thermocouple en platine avait été écartée en raison d'une possible détérioration par du bismuth dans le cas où il se serait formé par réduction, car il forme un alliage avec Pt.
2- INFLUENCE DU VOLUME MORT DU REACTEUR

2-1. Test à blanc

Afin de déterminer le rôle exact, catalytique ou non, des membranes BIMEVOX, une membrane inerte a été placée entre les deux tubes de mullite. Le choix de cette « membrane inerte » n'a pas été simple. Il fallait trouver un matériau non poreux à mettre en forme commodément (mêmes diamètre et épaisseur) en excluant les métaux pour les raisons ci-dessus et dont l'étanchéité puisse être assurée avec des joints en pyrex. Une pastille d'alumine alpha a finalement été façonnée à partir d'une poudre commerciale. Elle a été mise en forme comme précédemment par pressage dans un moule à pastiller et elle a été frittée à 1500°C pendant 2 heures. La membrane est ensuite polie et dépolie au papier SiC 220. Un test catalytique a été mis en œuvre dans les mêmes conditions que précédemment.

Les résultats sont identiques à ce qu'on a observé précédemment avec un régime stationnaire. A 700°C une conversion de 10% avec de l'hydrogène produit à 57 %, le propène à 20% le méthane à 14 % et l'éthylène à environ 9% sont obtenus [Figure 68].



<u>Figure 68 :</u> Distribution des produits lors du test à blanc avec une membrane d'alumine à 700°C

Lorsque la température diminue, la conversion baisse également mais les proportions des différents produits sont respectées **[Tableau 38]**.

empérature	Conversion	SH2	S Propene	SCO	S CO2	S Méthane	S Ethylene	S Acroléine
700	9,83	54,66	21,88	0,00	0,00	14,17	9,02	0,26
650	5,18	54,63	21,50	0,00	0,00	15,00	8,88	0,00

Tableau 38 : Sélectivités en produits sur la membrane d'alumine

Si nous comparons ces valeurs avec les résultats obtenus sur les membranes de BIMEVOX avec différentes rugosités et sans application de courant, on voit qu'elles sont sensiblement similaires **[Tableau 39]**.

Tableau 39 : Comparaison des sélectivités de différentes membranes à 700°C

T = 700℃	Conversion	S H2	S Propene	S Méthane	S Ethylene	S Acroléine
BICOVOX + CERMET	9,18	58,94	16,22	15,71	8,95	0,18
BICOVOX + BICOVOX poreux	9,30	60,44	14,50	15,98	8,91	0,17
BICOVOX	9,83	54,66	21,88	14,17	9,02	0,26
ALUMINE	9,89	56,57	20,17	14,16	8,85	0,26

L'analyse par diffraction des rayons X après test n'a pas montré de modification de structure ou de trace d'une éventuelle pollution [Figure 69]. La membrane est donc bien restée inerte lors du test à blanc.



Figure 69 : Diffractogramme de la membrane d'alumine après test

Il nous a donc paru évident que la distribution des produits obtenus lors des régimes stationnaires dépendait aussi de l'environnement, c'est-à-dire du réacteur, et non seulement de la membrane.

Il semble également que l'alumine favorise les réactions de craquage en facilitant la formation de radicaux ^[67]. Or outre la membrane d'alumine, les tubes en mullite contiennent un mélange de silice SiO_2 et d'alumine Al_2O_3 .

Le catalyseur principalement utilisé pour le craquage est composé de chrome + Al_2O_3 . car l'alumine permet la formation des carbocations \mathbb{C}^{\oplus} . Il s'agirait donc principalement de réaction de craquage thermique et non d'oxydation

2-2. Calculs théoriques

Pour tenter de déterminer si une partie de la conversion des réactifs peut provenir de transformations en phase homogène dans le volume mort qui se trouve au-dessus de la membrane (BPO), des calculs de conversion ont été effectués. Les diverses réactions possibles sont décrites dans le tableau ci-dessous.

A partir des tables de données thermodynamique ^[68, 69] il est possible de calculer les conversions théoriques de craquage aux températures de travail dans une enceinte fermée sans débit de gaz [**Tableau 40**].

<u>Tableau 40 :</u> Calculs thermodynamiques de conversion et de pressions partielles en produits des réactions pouvant se produire dans le réacteur à différentes températures.

		T (°C)	Conversion (%)	Pression des produits (Pa)
déshydrogénation	$C_3H_8 \rightarrow C_3H_6 + H_2$	527	0,8	8,00
		627	2,3	23,36
		727	5,5	54,52
déshydrogénation	$C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	527	0	
		627	0,7	6,67
		727	1,7	17,34
Craquage thermique	$C_3H_8 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$	527	21,0	210,46
		627	36,5	365,03
		727	52,9	529,17
	$\mathrm{C_3H_8} \rightarrow 3~\mathrm{C} + 4~\mathrm{H_2}$		100	
	$\mathrm{C_2H_6} \rightarrow 2~\mathrm{C} + 3~\mathrm{H_2}$		100	

Le craquage du propane ^[70] a été étudié dans un réacteur dynamique entre 625 et 850°C et à pression atmosphérique. Des distributions assez complètes des produits ont été établies. L'ordre de la réaction de décomposition de propane a été déterminé en comparant les expériences à différents degrés de dilution du propane pour l'alimentation. Les produits principaux du craquage thermique du propane sont l'éthylène et le méthane d'une part, le

propylène et l'hydrogène d'autre part. Ces produits peuvent être considérés comme provenant de deux réactions parallèles de décomposition du propane.

$$C_{3}H_{8} \rightarrow C_{2}H_{4} + CH_{4}$$
$$C_{3}H_{8} \rightarrow C_{3}H_{6} + H_{2}$$

L'éthane, les butènes, le butadiène, et les composés aromatiques sont également formés. La littérature sur le craquage du propane est plutôt étendue, mais la majorité des études sont généralement effectuées en système fermé, à des températures inférieures à 650°C et à pression réduite.

En assimilant notre réacteur à un réacteur continu parfaitement agité, ces résultats conduisent à des conversions maximales possibles thermodynamiquement qui sont :

 $X_{propane} = 9 \% a 550^{\circ}C$

 $X_{propane} = 98 \% a 725 °C$

ce qui donne à ces températures des constantes de vitesse du premier ordre de 4,06.10⁻⁴ s⁻¹ (550°C) et 0,39 s⁻¹ (725°C)

Il semble donc qu'une partie des produits formés est susceptible de provenir de réactions en phase gazeuse dans le volume mort du réacteur, donc sans intervention de la membrane. Les valeurs réelles de conversion et de produits de craquage produit sont données par le test à blanc qui est mené en régime dynamique ne sont que de l'ordre de 10% à 700°C, ce qui est inférieur à la conversion maximale que l'on pourrait obtenir d'après les calculs.

3- ETUDES DES PROPRIETES D'UN AUTRE MATERIAU DANS UN SECOND REACTEUR

Afin de pouvoir tester plus de membranes un deuxième réacteur a été inséré dans le montage. Les réacteurs ont été fabriqués suivant les mêmes plans et sont chauffés dans des fours identiques. La seule différence concerne les composants qui sont neufs dans le second réacteur. Une vanne 4 voies permet d'utiliser la jauge à oxygène sur le réacteur 1 pendant que le réacteur 2 est suivi par le spectromètre de masse. Les tests catalytiques sont donc effectués les uns après les autres.

Une pastille d'alumine a d'abord été testée (test à blanc) puis une membrane de $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCFO) a été examinée sous gaz réactif.

3-1. Influence des tubes de mullite

Afin de voir l'influence du vieillissement des tubes de mullite, nous avons analysé un morceau du vieux tube du premier réacteur par XPS. Les résultats de l'analyse montrent qu'une certaine quantité de bismuth s'est déposée en surface à l'intérieur du tube. Il n'est donc pas exclu que ce bismuth puisse intervenir et ait modifié la réactivité au cours de l'avancement de cette étude de thèse.

Les tubes de mullite du deuxième réacteur qui a été mis en place récemment sont supposés exempts de bismuth et donc inertes catalytiquement. Afin de voir si les résultats s'en trouvent changés, nous avons commencé l'étude de ce second réacteur par un test à blanc.

3-2. Test à blanc sur une pastille d'alumine dans le second réacteur

Nous avons testé le comportement à blanc de ce réacteur en utilisant une membrane dense d'alumine alpha [Figure 70 et 71, Tableau 41].



Figure 70 : Test à blanc sur le second réacteur (membrane d'alumine à 700°C)

NB : Les oscillations observées sont dues à une interférence électrique qui a modifiée périodiquement le débit d'hydrocarbure lors du test.



Figure 71 : Sélectivités en produits du test à blanc sur le second réacteur à 700°C

Conversion	SH ₂	S Propene	S CO	S CO ₂	S Méthane	S Ethylene	S Acroléine
18,73	54,08	21,34	0,00	0,00	14,70	9,59	0,29

Tableau 41 : Sélectivités en produits du test à blanc sur le second réacteur à 700°C

Une conversion deux fois plus grande est observée sur le second réacteur que sur le premier, alors que les sélectivités sont les mêmes. **[Tableau 42]**. On peut en déduire que ce sont les mêmes réactions de craquage qui se produisent, mais qu'elles se produisent deux fois plus dans le second réacteur.

Tableau 42 : Comparaison des sélectivités des 2 réacteurs lors des tests à blanc à 700°C

	Conversion	SH ₂	S Propene	S Méthane	S Ethylene	S Acroléine
1 ^{er} réacteur	9,83	54,66	21,88	14,17	9,02	0,26
2eme réacteur	18,73	54,08	21,34	14,70	9,59	0,29

Les 2 réacteurs sont identiques sauf que les composés du second réacteur sont neufs. Cela vaut pour les tubes céramiques qui ne présentent pas d'usure ou de pollution autre que celle due à leur mise en forme. Les tubes de mullite du premier réacteur bien que contaminés par du bismuth métallique n'étaient donc pas responsable de la réactivité observée.

Les deux réacteurs diffèrent sur deux points :

- Le premier concerne le chauffage du four. En effet le régulateur de température fonctionne en mesurant la température grâce à deux thermocouples. Le premier qui conditionne le chauffage est celui du four et le second qui permet de contrôler le chauffage est celui du réacteur (placé dans l'enceinte HPO). Les deux régulateurs ont les mêmes paramètres de réglage, mais le chauffage peut être différent à cause des thermocouples. Celui du four semble être identique pour les deux réacteurs mais celui dans l'enceinte BPO n'est pas placé au même endroit (plus bas dans le second réacteur), donc la température au niveau de la membrane peut être légèrement plus élevée.
- Le deuxième point est le tube d'arrivé des gaz dans l'enceinte BPO. Dans le premier réacteur une bague trouée sert de guide à l'électrode d'or et au thermocouple lors des premières expériences. Cette bague se trouve proche de l'extrémité du tube d'arrivée des gaz (L \approx 2 cm) et délimite donc un volume mort assez faible dans lequel peuvent réagir les gaz (V \approx 2,65 cm³) [Figure 72].



Figure 72 : Photo de la tête du premier réacteur

152

Remarque : cette bague a certainement empêché le passage du nouveau thermocouple lors de l'essai effectué sur BICOVOX dépoli pour voir l'influence du thermocouple. En effet le thermocouple a été introduit in situ afin de pouvoir comparer les résultats sans et avec thermocouple.

Dans le second réacteur qui ne comporte pas de bague, nous avons collé grâce à une pâte de scellement des petits bouts de tubes qui servent de guides sur deux endroits du tube d'arrivée de gaz. Le volume mort compris entre ces deux systèmes de guidage est beaucoup plus grand (L \approx 8 cm, V \approx 10,62 cm³) que celui présenté par le premier réacteur, ce qui peut expliquer la plus grande conversion due au craquage [Figure 73].



Figure 73 : Photo de la tête du second réacteur

3-3. Propriétés d'une autre membrane catalytique : BSCFO

Les membranes pérovskites de $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ présentent de bonnes capacités de perméation d'oxygène aussi bien pour la séparation d'oxygène que pour la catalyse à haute température (800-950°C), ou encore comme cathode de pile à combustible de type SOFC. Nous avons donc tenté d'étudier une membrane de $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ dans notre réacteur, mais à plus basse température (de 600 à 700°C) en raison des joints de pyrex et en présence de propane.

3-3. 1. Conditions de synthèse

Les conditions de synthèse ont été étudiées, ainsi que la structure du composé $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (appelé également BSCFO). Il est préparé à partir de BaCO₃, SrCO₃, Co₂O₃ et Fe₂O₃, le mélange étant calciné de 900 à 1100°C (avec plusieurs broyages intermédiaires) :

 $0,5 \text{ BaCO}_3 + 0,5 \text{ SrCO}_3 + 0,4 \text{ Co}_2\text{O}_3 + 0,1 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCFO)

Nous avons étudié la poudre obtenue par diffraction des rayons X afin de déterminer la structure et les paramètres de maille du composé obtenu [**Tableau 43**].

Composé	Structure	Paramètres de maille	Densité théorique
		(Á)	(g/cm^3)
BSCFO	cubique	a = 3,984	5,76

Tableau 43 : Structure cristalline,	paramètres de maille et	densité théorique	pour BSCFO
-------------------------------------	-------------------------	-------------------	------------

La membrane est obtenue de la même façon que pour les BIMEVOX, mais le frittage est effectué à 1050°C pendant 1h.

3-3. 2. <u>Résultats catalytiques</u>

Les tests catalytiques ont été menés avec le propane à différentes températures [tableau 44].

Tableau 44 : Distribution des produits sur la membrane BSCFO dans le second réacteur

	Conversion	H ₂	Propene	co	CO ₂	Méthane	Ethylene	Acroléine
700	17,43	241,62	97,03	0,00	0,00	65,62	41,19	1,30
650	2,55	62,23	24,72	0,00	0,00	13,66	8,80	0,11

En comparant les valeurs de conversion et la distribution des sélectivités obtenues par rapport aux résultats du test à blanc dans ce second réacteur [**Tableau 45 et 46**], on constate que le rôle de la membrane est très limité, le craquage paraissant prépondérant.

<u>Tableau 45 :</u> Comparaison des sélectivités en produits sur les membranes BSCFO et alumine à 700°C.

	Conversion	SH ₂	S Propene	S Méthane	S Ethylene	S Acroléine
BSCFO	17,43	54,08	21,72	14,69	9,22	0,29
alumine	18,73	54,08	21,34	14,70	9,59	0,29

<u>Tableau 46 :</u> Comparaison des sélectivités en produits sur les membranes BSCFO et alumine à 650°C.

	Conversion	SH2	S Propene	S Méthane	S Ethylene	S Acroléine
BSCFO	2,55	56,82	22,57	12,47	8,03	0,10
alumine	5,18	56,45	22,22	13,72	7,60	0,00

À 700°C, les conversions sont de l'ordre de 18% et les sélectivités sont semblables pour chaque produit. L'hydrogène reste le produit majoritaire suivi par le propène. Lorsque la température diminue, la conversion devient moins forte que dans le cas de l'alumine, mais, là encore, les sélectivités en chaque produit restent similaires. La membrane de BSCFO est donc peu intervenue dans le mécanisme réactionnel, et paraît avoir simplement servi à apporter de l'oxygène. Il faut noter cependant qu'à nos températures de travail ces flux restent trop faibles $(J_{O2} = 10^{-4.5} \text{ mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1} à 700^{\circ}\text{C}).$ Afin d'améliorer le flux de perméation, il serait souhaitable de travailler à plus haute température (utilisation de joints en or pour travailler jusqu'à 900°C), mais cela entraînerait le risque d'effectuer une oxydation totale de l'hydrocarbure qui conduirait uniquement à du CO et du CO_2 .

4- DISCUSSION

Des problèmes inhérents au banc de test catalytique ont été mis à jour en effectuant des essais de reproductibilité des mesures. Les membranes de BIMEVOX dépolies ne présentant plus de pic d'activité lié à une production de gaz de synthèse, il s'est avéré que le montage en lui-même intervenait dans la réaction.

La réalisation d'un test à blanc a permis de nous rendre compte de l'importance des réactions de craquage dans le volume mort du réacteur, importance confirmée par les calculs et simulations thermodynamiques.

Ces résultats ont été confortés avec la mise en place d'un second réacteur dans lequel a également lieu du craquage en majorité. Ce deuxième réacteur qui présente un plus grand volume mort conduit à une augmentation de ces réactions de craquage, et ce quelle que soit la membrane utilisée. Il semblerait donc plus intéressant de modifier les caractéristiques du réacteur afin de diminuer la taille du volume mort. Une possibilité serait d'utiliser une membrane dense tubulaire mais cela implique des problèmes de mise en forme de cette membrane. L'utilisation d'une membrane tubulaire permettrait également de travailler sur une surface utile beaucoup plus grande.

Tous les constituants du réacteur doivent être considérés avec précaution. En effet, un autre problème pourrait provenir du pyrex utilisé comme joint et dont les ions sodium Na⁺ (entre autres) pourraient empoisonner le vanadium des BIMEVOX. Sur chaque membrane nous n'avons observé du pyrex fondu qu'en périphérie de membrane mais cela pourrait être responsable d'une modification de cette surface alentour. La solution serait d'utiliser d'autres matériaux comme joints inertes.

Les conversions obtenues avec nos membranes sont donc essentiellement dues à du craquage thermique dans le réacteur. Une partie de l'hydrogène formé est cependant convertie en eau qui est toujours observée par spectrométrie de masse, mais qui ne peut être quantifiée. Cependant, les résultats obtenus avec NiO à la surface des membranes sont intéressants. Des essais nous ont permis de démontrer que le thermocouple placé dans l'enceinte BPO avait participé à la formation de gaz de synthèse de par sa composition en partie en oxyde de nickel. Cette hypothèse a été confortée par l'essai d'une membrane composite BITAVOX-NiO au chapitre 4, §2-4. L'effet du catalyseur Ni(O) associé à un flux d'oxygène faible (assuré par la membrane de BIMEVOX) conduit donc à la formation de ce gaz de synthèse. Ce phénomène n'est pas constant dans le temps car l'oxygène est fourni en trop faible quantité pour pouvoir d'une part réoxyder en continu le nickel actif et d'autre part brûler le carbone qui se dépose.

Conclusion

Le réacteur à membrane dense catalytique semble être une alternative intéressante pour l'oxydation des hydrocarbures mais le fonctionnement doit être amélioré et plusieurs problèmes doivent être résolus.

Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre bibliographique, l'oxydation partielle (sélective) des hydrocarbures représente un défi important que ce soit dans le domaine de production d'intermédiaires pour la chimie de base ou pour la production d'énergie (gaz de synthèse ou production d'hydrogène pour les piles à combustible). Dans le cas des alcanes dont il faut pallier l'inactivité chimique, une voie à exploiter à l'heure actuelle consiste à découpler les deux étapes de la réaction (oxydation de l'hydrocarbure d'une part et réoxydation du catalyseur). L'utilisation de membranes est un des moyens de découplage notamment en utilisant un matériau conducteur par ion oxyde qui permet d'amener de l'oxygène pur et actif au niveau des réactifs. Notre travail s'est donc orienté sur les membranes BIMEVOX qui est un matériau découvert par l'équipe « Chimie du solide » de l'UCCS et qui présente encore aujourd'hui la meilleure conductivité ionique à basse température parmi les oxydes. Cependant en raison de leur très faible conductivité électronique, les flux d'oxygène délivrés par ces composés sont très faibles.

L'utilisation des BIMEVOX a nécessité leur préparation ainsi que l'étude de leurs propriétés afin de pouvoir les utiliser comme membrane catalytique dense. Les poudres sont préparées, analysées et mises en forme puis les membranes BIMEVOX ont été installées dans un réacteur original pour en examiner la perméation à l'oxygène ainsi que les propriétés catalytiques. Dans un premier temps des membranes dont la surface a été fortement polie ont été utilisées. Le résultat important est que ces membranes **BIMEVOX se sont révélées stables** dans l'enceinte réactionnelle. En particulier, elles n'ont pas été réduites de façon irréversible dans l'enceinte BPO pourtant très pauvre en oxygène, et ce grâce à la forte polarisation. De premiers résultats d'oxydation ménagée ont été observés mais avec une faible conversion, qui s'explique par la surface très lisse des membranes qui présente donc très peu de sites actifs.

Pour améliorer les propriétés catalytiques, des membranes BIMEVOX plus rugueuses avec ME = Ta, Co, Ni, Cu obtenues par polissage plus grossier ont alors été utilisées. Malgré les faibles flux de perméation de l'oxygène, les premiers essais ont montré la production de **gaz de synthèse** de façon transitoire avec le propane, l'éthane et le méthane (uniquement en présence de BINIVOX), suivie par la formation d'hydrogène et de coke. La formation de coke est réversible par combustion par introduction d'air en BPO sans propane. L'influence de ME sur la réaction se traduit par un temps d'initiation et une durée de production de CO + H_2 différentes, mais la variation du rapport H_2 /CO passe toujours par les mêmes valeurs. De plus, temps d'initiation et durée de production varient selon la pression partielle d'oxygène en HPO.

Bien que les analyses post-mortem n'aient pas montré de changement significatif dans l'état des membranes, on peut estimer que, lors de cet emballement temporaire, une **restructuration de surface** se produit : la demande en oxygène devenant très importante par suite de la formation de CO (et d'un peu de CO₂), le « réservoir » d'oxygène (dû à la polarisation) se vide localement, et comme le flux de perméation est trop faible pour renflouer les lacunes d'oxygène la réaction s'arrête.

Cependant, après de nombreux autres essais rappelés plus loin, nous avons dû conclure que cette réaction était déclenchée par la présence d'un thermocouple contenant du nickel et détérioré au cours de ses trois ans de fonctionnement. En effet, en son absence, et quelles que soient la nature de ME dans BIMEVOX et la rugosité de la surface des membranes, cette activité liée à la production de gaz de synthèse n'est plus observée. Un régime stationnaire est alors installé avec une faible conversion (X < 10%), production d'eau (non quantifiable) et de produits correspondant plutôt à des réactions de craquage qu'à une oxydation partielle sélective. Dans un souci de compréhension, et grâce à la comparaison des performances avec une membrane inerte ou au contraire très différente (BSCFO) dans un réacteur « identique », nous en avons déduit que des réactions de craquage thermique prévalaient au sein du volume mort du réacteur.

Il faut néanmoins remarquer que la présence du nickel du thermocouple, dont l'action a été mise en évidence indirectement grâce à l'étude d'une membrane de BICOVOX recouverte de NiO qui donne lieu à un pic d'activité analogue, ne peut pas tout expliquer. En effet il a été montré antérieurement (pour une même rugosité de surface) que le temps et la durée des ces emballements comparés au régime stationnaire établi avant et après dépendaient, (i), de ME dans BIMEVOX, et (ii), de la pression partielle d'oxygène dans HPO. Le type de semi-conductivité n ou p a été invoqué pour rendre compte de ces phénomènes. Par conséquent, le nickel du thermocouple ne peut être qu'un **facteur déclenchant** l'emballement, et les **caractéristiques des membranes** interviennent ensuite lors de la restructuration locale et de la formation de coke.

Finalement des essais pour modifier le flux de perméation de l'oxygène ont été tentés en préparant des membranes composites sous forme d'un cermet massique BICOVOX-or, mais le flux d'oxygène comme les propriétés catalytiques n'ont pas été améliorés. Un autre type de membrane composite a été préparé après mise au point de la méthode de dépôt d'une couche poreuse d'un cermet en surface de la membrane. Cette méthode reproductible a fourni des couches poreuses bien adhérentes en surface, et comme les cermets agissent comme des électrodes, elles ont été reliées à un circuit électrique. Par application d'une tension ou d'un courant, la perméation, donc la migration de l'oxygène, a pu être augmentée dans un sens ou dans l'autre, même si les sélectivités ont été peu modifiées.

En perspective, associer le dépôt d'un matériau catalytique sur la membrane et forcer la perméation par un circuit électrique devraient permettre d'obtenir des résultats plus intéressants du point de vue catalytique. Si le nickel est un bon catalyseur pour obtenir du gaz de synthèse, l'oxyde de vanadium devait favoriser l'oxydation déshydrogénante du propane en propène. Malheureusement il a réagi avec BICOVOX pour former du vanadate de bismuth en surface et les BIMEVOX sont trop réactifs avec nombre d'éléments. Des essais sont actuellement en cours avec des membranes à base d'oxyde de bismuth et de molybdène, connus pour leurs propriétés catalytiques en oxydation ménagée.

Cependant avant tout, il faudra **modifier les caractéristiques du réacteur** afin de diminuer la taille du volume mort et de limiter ainsi les réactions de craquage qui masquent les performances réelles des membranes. Une possibilité serait d'utiliser une membrane dense tubulaire qui permettrait également de travailler sur une surface beaucoup plus grande, Mais la mise en forme de cette membrane est un sujet à part entière, de surcroît hors de nos compétences. Une autre conception est particulièrement souhaitable.

Par ailleurs, il sera nécessaire d'abaisser les températures de travail. Pour cela il faut se tourner vers des matériaux présentant des flux d'oxygène suffisamment importants à température plus faible. Ces matériaux ne sont pas si nombreux et il faut encore que les éléments constitutifs présentent une activité catalytique... Par contre, l'utilisation d'un circuit externe pour polariser les membranes permettra d'améliorer ces flux et d'augmenter la réactivité. Enfin il sera nécessaire de trouver des joints de scellement pour ces températures avec des composants inactifs en catalyse, ce qui n'est pas un petit problème.

Bibliographie

[1] J.H. Lunsford, Catalytic conversion of methane to more useful chemicals and fuels: a challenge for the 21st century, Catal. Today, 63 (2000) 2-4; 165-174

[2] L.D. Schmidt, M. Huff, S.S. Bharadwaj, Chem. Eng. Sci, 49 (1994) 3981

[3] E. Bordes, R. Contractor, Réactions d'oxydation catalytique sélective en réacteur à lit circulant. Influence des propriétés microscopiques des solides; Réc. Progr. Génie Proc., 9 (1995) 99-104

[4] E. Bordes, R. Contractor, Adaptation of the solid state properties of redox catalysts to the type of gas-solid reactor; Topics Catal., 3 (1996) 365-375

^[5] R. Malada, M. Menéndez, J. Santamaría, *Use of membrane reactors for the oxidation of butane to maleic anhydride under high butane concentrations*, Catalysis Today, Volume 56, Issues 1-3, 25 February 2000, Pages 191-197

[6] E. Bordes-Richard, Les défis en catalyse hétérogène d'oxydation; L'Actualité chimique (mai-juin 2002) p.38-44

[7] S.Logette, J.P.Leclerc, P. LeGoff, J.VIllermaux, *Bilan et avenir du système hydrogène*, Entropie 188/189 (1995)

[8] P.Mars, D.W.Van Krevelen, Chem. Eng. Sci. 3 (Spec. Suppl.) (1954) 41

[9] Nor Aishah, Saidina Amin, Soon Ee Pheng, Influence of process variables and optimization of ethylene yield in oxidative coupling of methane over Li/MgO catalyst, Chemical Engineering Journal, Volume 116, Issue 3 (2006), 187-195

[10] A. Chetouani, Comportement catalytique dans l'oxydation du propène et caractérisation physico-chimique de deux oxydes de types-BIMEVOX substitués au cuivre ou au cobalt, Thèse UTC (2003)

[11] R.Di Cosimo, J.D.Burrington and R.K.Grasselli, Oxidative dehydrodimerization of propylene over a Bi_2O_3 ---La₂O₂ oxide ion-conductive catalyst, J.catal, 102 (1986) 234

[12] M. Rebeilleau-Dassonneville, S. Rosini, A.C. van Veen, D. Farrusseng, C.Mirodatos, *Oxidative activation of ethane on catalytic modified dense ionic oxygen conducting membranes*, Catalysis Today, 104 (2005) 131-137

[13] H.J.M. Bouwmeester, H. Kruidhof, A.J. Burgraaf, P.J. Gellings, Solid State Ionics 53-56 (1992) 460 [14] Raquel Ramos, Miguel Menéndez and Jesús Santamaría, Oxidative dehydrogenation of propane in an inert membrane reactor, Catalysis Today, Volume 56, Issues 1-3, (2000), 239-245

[15] E. Santacesaria, M. Cozzolino, M. Di Serio, A. M. Venezia, R. Tesser, *Vanadium based catalysts prepared by grafting: preparation, properties and performances in the ODH of butane*, Applied Catalysis A: General, Volume 270, Issues 1-2, (2004), 177-192

[16] L. M. Madeira, J. M. Herrmann, J. Disdier, M. F. Portela and F. G. Freire, New evidences of redox mechanism in n-butane oxidative dehydrogenation over undoped and Cs-doped nickel molybdates, Applied Catalysis A: General, Volume 235, Issues 1-2 (2002), 1-10

[17] Pasquale Corbo, Fortunato Migliardini, Hydrogen production by catalytic partial oxidation of methane and propane on Ni and Pt catalysts, International Journal of Hydrogen Energy, Volume 32, Issue 1, (2007), 55-66

[18] Supeng Pei, Bin Yue, Linping Qian, Shirun Yan, Jifang Cheng, Yan Zhou, Songhai Xie and Heyong He, *Preparation and characterization of P-Mo-V mixed oxide-incorporating mesoporous silica catalysts for selective oxidation of methane to formaldehyde*, Applied Catalysis A: General, Volume 329, (2007), 148-155

[19] Young-Chul Kim, Nam-Cook Park, Jae-Soon Shin, Sang Ryang Lee, Yong Jun Lee and Dong Ju Moon, *Partial oxidation of ethylene to ethylene oxide over nanosized Ag/\alpha-Al₂O₃ catalysts, Catalysis Today, Volume 87, Issues 1-4, (2003), 153-162*

[20] Evert van der Heide, Marco Zwinkels, Albert Gerritsen, Joseph Scholten, Oxidation of ethylene to acetaldehyde over a heterogenized surface-vanadate Wacker catalyst in the absence of gaseous oxygen, Applied Catalysis A: General, Volume 86, Issue 2, (1992), 181-198

[21] D. Montolio-Rodriguez, D. Linke and P. Linke, *Systematic identification of optimal process designs for the production of acetic acid via ethane oxidation*, Chemical Engineering Science, 62, Issues 18-20, (2007), 5602-5608.

[22] M. Roussel, M. Bouchard, E. Bordes-Richard, K. Karim and S. Al-Sayari, Oxidation of ethane to ethylene and acetic acid by MoVNbO catalysts, Catalysis Today, 99, Issues 1-2 (2005), Pages 77-87

[23] RK. Grasselli and J.D. Burrington, Adv. Catal., 30 (1981) 133

[24] P. Botella, P. Concepción, J.M. López Nieto and Y. Moreno, *The influence of Te*precursor in Mo-V-Te-O and Mo-V-Te-Nb-O catalysts on their catalytic behaviour in the selective propane oxidation, Catalysis Today, 99, Issues 1-2, (2005), Pages 51-57 [25] www.rohmhaas.com

[26] Andréa M. Duarte de Farias, Wilma de A. Gonzalez, Paulo G. Pries de Oliveira, Jean-Guillaume Eon, Jean-Marie Herrmann, Mimoun Aouine, Stéphane Loridant, Jean-Claude Volta, Vanadium Phosphorus Oxide Catalyst Modified by Niobium Doping for Mild Oxidation of n-Butane to Maleic Anhydride, Journal of Catalysis, Volume 208, Issue 1, 15 (2002), 238-246

[27] E. Bordes-Richard, D. Vanhove, Y. Schuurman, C. Mirodatos, S. Miachon, J.A. Dalmon,
D. Schweich, *Réacteurs catalytiques. Nouvelles technologies pour une chimie moderne*,
L'Actualité chimique (mai-juin 2002) p. 64-72

[28] S. Azgui, F. Guillaume, B. Taouk and E. Bordes, *Competition between molecular and ionic diffusion of oxygen in a catalytic membrane reactor for oxidation reaction*; Catal. Today, 25 (1995) 291-296

[29] C. Burello, B. Taouk et E. Bordes, *Etude de la faisabilité d'un réacteur à membrane catalytique à base de Bi2O3 pour la dimérisation oxydante de propène en benzène*; Réc. Prog. Génie Procédés, 55 (1997) 125-130

[30] J.N. Armor, *Membrane catalysis : where is it now, what needs to be done ?*, Catalysis Today, 25 (1995) 199-207

[31] C. Burello, *Etude de la faisabilité d'un réacteur à membrane catalytique à base d'oxyde de bismuth pour le couplage oxydant du propène*, Thèse UTC (1997)

[32] A. Julbe, D. Farrusseng, C. Guizard, *Porous ceramic membranes for catalytic reactors – overview and new ideas*, Journal of Membrane Science 181 (2001) 3-20

[33] P.J. Gellings and H.J.M. Bouwmeester, *Ion and mixed conducting oxides as catalysts,* Catal. Today, 12 (1992), 1-105

[34] F. Abraham, J.C. Boivin, G. Mairesse and G. Nowogrocki, *The BIMEVOX series: a new family of high performances oxide ion conductors*, Solid State Ionics 40/41 (1990) 934-937

[35] J.C. Boivin, C. Pirovano, G. Nowogrocki, G. Mairesse, Ph. Labrune, G. Lagrange, *Electrode-Electrolyte BIMEVOX system for moderate temperature oxygen separation*, Solid State Ionics 113-115, (1998) 639-651

[36] C. Pirovano, Membranes céramiques BIMEVOX pour la séparation électrochimique de l'oxygène, thèse USTL (2000)

[37] E. Capoen, *Etude de composés oxydes conducteurs mixtes, anioniques et électroniques, pour leur utilisation* en tant que matériaux membranaires pour la séparation sélective de l'oxygène de l'air, Thèse USTL (2002)

[38] D. Farrusseng, Synthèse et évaluation de membranes céramiques inertes, catalytiquement actives et de valves chimiques - Application à l'oxydation sélective d'alcanes en réacteur membranaire, Thèse Université de Montpellier 2 (1999)

[39] <u>www.ademe.fr</u>

[40] A. Dalmon, A.GIROIR-Fendler, C. Mirodatos and H. Mozzanega, Special Issue: Catalysis in Membrane Reactor, Catal.Today, 25 (1995)

[41] J.D. Burrington, C.T. Kartisek, R.K. Grasselli, Surface intermediates in selective propylene oxidation and ammoxidation over heterogeneous molybdate and antimonate catalysts, Journal of Catalysis, 87 Issue 2(1984) 363-380

[42] G. Etchegoyen, Développement d'une membrane céramique conductrice mixte pour la production de gaz de synthèse, THESE, limoge (2005)

[43] A. F Sammells, M. Schwartz, R.A. Mackay, T.F. Barton and D.R. Peterson, *Catalytic membrane reactors for spontaneous synthesis gas production*, Catal. Today, 56 (2000), 1-3; 325-328

[44] P.N. Dyer, R.E. Richards, S.L. Russek and D.M. Taylor, *Ion transport membrane technology for oxygen separation and syngas production*, Solid State Ionics, 134 (2000), 1-2; 21-33

[45] U. Balachandran, J.T. Dusek, Dense ceramic membranes for partial oxidation of methane to syngas, Appl. Catal. A: Gen., 133 (1995), 1; 19-29

[46] U. Balachandran, J.T. Dusek, S.M. Sweeney, R.B. Poeppel, R.L. Mieville, P.S. Maiya,
M.S. Kleefisch, S. Pei, T.P. Kobylinski and C.A. Udovich, *Methane to syngas via ceramic membranes*, Am. Ceram. Soc.Bull., 74 (1995), 1, 71-75

[47] M. Schwartz, J.H. White, and A.F. Sammells, *Solid state oxygen anion and electron mediating membrane and catalytic membrane reactor containing them*, US Patent 6.033.632, 03/07/2000

[48] E.A. Hazbun, Ceramic membrane and use thereof for hydrocarbon conversion, US Patent 4.827.071, 05/02/1989

[49] P. van Calcar, R.A.Mackay, and A.F. Sammells, *Mixed ionic and electronic conducting ceramic membranes for hydrocarbon processing*, US Patent 6.471.921.B1, 29/10/2002

[50] C.F. Gottzmann, R. Prasad, and J.M. Schwartz, *Syngas reactor with ceramic membrane*, Eur. Patent 0.962.422.B1, 1999

[51] R.A. Mackay, and A.F. Sammells, Ceramic membranes for catalytic membrane reactors with high ionic conductivities and low expansion properties, US Patent 6.146.549, 14/11/2000

[52] R.A. Mackay, J.M. Schwartz, and A.F. Sammells, *Methods for separating oxygen from* oxygen containing gases, US Patent 6.165.431, 26/12/2000

[53] R.A. Mackay, J.M. Schwartz and A.F. Sammells, Materials and methods for the separation of oxygen from air, US Patent 6.592.782.B2, 15/07/2003

[54] M.C.Steil, F.Ratajczak, E.Capoen, C.Pirovano, R.N.Vannier, G.Mairesse, *Thermal stability and preparation of dense membrane ceramic of BIMEVOX*, Solid State Ionics 176 (2005) 2305 – 2312

[55] http://www.mesures.com/archives/758Rugosite.pdf

[56] C. Déportes, M. Duclot, P. Fabry et al., *Electrochimie des solides*, Université Joseph Fourier (1994)

[57] A. Löfberg, S. Boujmiai, E. Capoen, C. Steil, C. Pirovano, R.N. Vannier, G. Mairesse, E. Bordes-Richard, Catal.Today, 91-92 (2004) 81

[58] S.Benaissa, Réacteur catalytique à membrane dense en pétrochimie, rapport de DEA (2001)

[59] S.Boujmiai, Relation entre les propriétés catalytiques de membranes denses BIMEVOX conductrices par ions oxyde et leur flux de semi-perméabilité, rapport de DEA, USTL (2003)

[60] F. Mauvy, E. Boehm, J.M. Bassat, J.C. Grenier, J. Fouletier, Oxygen permeation fluxes through $La_2Cu_{0.5}Ni_{0.5}O_{4+\delta}$ dense ceramics: Comparison with oxygen diffusion coefficients, Solid State Ionics, Volume 178, Issues 19-20 (2007), 1200-1204 [61] E. Serra, M. Alvisi, E. Casagrande, G. Bezzi, C. Mingazzini, A. La Barbera, Oxygen and hydrogen-permeation measurements on-mixed conducting SrFeCo_{0.5}O_y ceramic membrane materia (2007), Renewable Energy, in press

[62] Bo Wang, Jianxin Yi, Louis Winnubst, Chusheng Chen, Stability and oxygen permeation behavior of $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}-La_{0.8}Sr_{0.2}CrO_{3-\delta}$ composite membrane under large oxygen partial pressure gradients, Journal of Membrane Science, Volume 286, Issues 1-2, (2006), 22-25

[63] R. N. Vannier, S. J. Skinner, R. J. Chater, J. A. Kilner, G. Mairesse, *Oxygen transfer in BIMEVOX materials*, Solid State Ionics, 160 (2003) 85-92

[64] C. Pirovano, R. N. Vannier, E. Capoen, G. Nowogrocki, J. C. Boivin, G. Mairesse, M. Anne, E. Dooryhee, P. Strobel, *Characterisation of the electrode–electrolyte BIMEVOX system for oxygen separation: Part I. In situ synchrotron study*, Solid State Ionics, 159, Issues 1-2 (2003), 167-179

[65] C. Pirovano, R. N. Vannier, G. Nowogrocki, J. C. Boivin, G. Mairesse, *Characterisation of the electrode-electrolyte BIMEVOX system for oxygen separation: Part II. Thermal studies under controlled atmosphere*, Solid State Ionics, Volume 159, Issues 1-2 (2003), 181-191
[66] E.Bordes, *Synergistic effects in selective oxidation catalysis : does phase cooperation result in site isolation ?*, Topics in catalysis, Vol 15, 2-4 (2001), 131-137

[67] www.AC-nancy-metz.fr/enseign/physique/CHIM/Jumber/alcanes/Les_alcanes.htm

- [68] M.W. Chase, JANAF thermochemical tables, Journal of physical and chemical reference,
- v. 14, 1985, suppl. no. 1 (Part I, Al-Co ; Part II, Cr-Zr).

[69] Guy-Marie CÔME, Réactions thermiques en phase gazeuse (thermodynamic, cinetique, mécanismes réactionnels), ellipses, 1999

[70] Buekensand, G. Froment, *Thermal crackingof propane Kinetics and Product Distributions*, Chem. Eng. Sc. 7 (1968) 435

Liste des tableaux

TABLEAU 1 : VOIES DE PRODUCTION D'HYDROGENE	18
TABLEAU 2 : PRINCIPALES REACTIONS D'OXYDATION PARTIELLES DES HYDROCARBURES	20
TABLEAU 3 : LES DIFFERENTS TYPES DE PILES A COMBUSTIBLE	30
TABLEAU 4 : TAUX DE SUBSTITUTION DES DOPANTS UTILISES ET TEMPERATURE DE	
CALCINATION	39
TABLEAU 5 : VITESSE DE RETRAIT ET TEMPERATURE D'INFLEXION DES COURBES DE	
RETRAITS DES BIMEVOX	42
TABLEAU 6 : MASSES MESUREES PAR LE SPECTROMETRE ET CORRESPONDANCE AVEC LES	
PRODUITS	51
TABLEAU 7 : PARAMETRES OPERATOIRES LORS DES TESTS CATALYTIQUES	54
TABLEAU 8 : CONVERSIONS ET SELECTIVITES LORS DE L'OXYDATION DU PROPENE SUR LE	S
MEMBRANES POLIES MIROIRS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE (RA = 0,053 μ M ET F	2Q =
0,074 μM)	60
TABLEAU 9 : CONVERSION ET SELECTIVITES LORS DE L'OXYDATION DU PROPENE SUR LES	
MEMBRANES POLIES MIROIRS EN FONCTION DE P_{02} DANS L'ENCEINTE HPO A 675°C ET	ı
τ=2,3S.	61
TABLEAU 10 : FLUX DE PERMEATION JO2 DES BIMEVOX (EN µMOL.CM ⁻² .S ⁻¹)	63
TABLEAU 11 : COMPARAISON DES FLUX D'OXYGENE POUR DIFFERENTS MATERIAUX	64
TABLEAU 12 : ENERGIES D'ACTIVATION DE PERMEATION D'OXYGENE (J.MOL ⁻¹)	65
TABLEAU 13 : VALEURS DES COEFFICIENTS D'ECHANGE DE SURFACE ET DE DIFFUSION POU	JR
LES BIMEVOX (ME= CU, CO) COMPARES A YSZ	66
TABLEAU 14 : PRESSION D'OXYGENE EN SURFACE DU CATALYSEUR SUIVANT LA VALEUR I	DE
LA POLARISATION MESUREE	71
TABLEAU 15 : TABLEAUX DES VALEURS CARACTERISTIQUES DES PICS DE PRODUCTION DE	,
GAZ DE SYNTHESE	73
TABLEAU 16 : REACTIVITE DES MEMBRANES BIMEVOX	74
TABLEAU 17 : INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'OXYGENE EN HPO SUR LES	
PROPRIETES CATALYTIQUES POUR LES DIFFERENTES MEMBRANES BIMEVOX A 675°C	76
TABLEAU 18 : SELECTIVITE EN PRODUITS SUR LA MEMBRANE BICOVOX AVEC UN DEPOT D	E
BICOVOX POREUX	84
TABLEAU 19 : SELECTIVITES EN PRODUITS LORS DE DIFFERENTS TEMPS DE CONTACT	85
TABLEAU 20 : ANALYSES XPS DES MEMBRANES DE BIMEVOX APRES TEST	92
TABLEAU 21 : FORMULES STŒCHIOMETRIQUES RECALCULEES A PARTIR DES RESULTATS	
D'ANALYSES XPS	93
TABLEAU 22 : SELECTIVITE EN PRODUITS SUR LA MEMBRANE CERMET	106

TABLEAU 23 : COMPARAISON DES SELECTIVITES DE LA MEMBRANE COMPOSITE	
BICOVOX/CERMET AVEC LA MEMBRANE CERMET EN MASSE A 650 ET 700°C	107
TABLEAU 24 : COMPARAISON DES SELECTIVITES EN PRODUITS SUIVANT LA TEMPERATURI	Е
POUR LA MEMBRANE COMPOSITE CERMET BICOVOX-OR	113
TABLEAU 25 : SELECTIVITE EN PRODUITS POUR LA MEMBRANE AVEC UN CERMET BICOVO	X-
OR EN SURFACE EN FONCTION DES DIFFERENTS TEMPS DE CONTACT	115
TABLEAU 26 : EVOLUTION DE LA CONVERSION ET DE LA POLARISATION DE LA MEMBRAN	ſΕ
EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT	116
TABLEAU 27 : SELECTIVITES EN PRODUITS DE LA MEMBRANE AVEC UN CERMET BICOVOX	-OR
EN SURFACE LORS DE L'APPLICATION D'UNE TENSION	119
TABLEAU 28 : COMPARAISON DES PRESSIONS D'OXYGENE THEORIQUE ET MESUREE	122
TABLEAU 29 : SELECTIVITE EN PRODUIT SUR LA MEMBRANE BICOVOX-V EN FONCTION DE	LA
TEMPERATURE	126
TABLEAU 30 : SELECTIVITE EN PRODUIT SUR LA MEMBRANE BICOVOX-PT EN FONCTION DE	E LA
TEMPERATURE	128
TABLEAU 31 : COMPARAISON DES MEMBRANES COMPOSITES BICOVOX/CERMET,	
BICOVOX/BICOVOX POREUX, BICOVOX/PT ET BOCOVOX/V A 650 ET 700°C	129
TABLEAU 32 : PRESSIONS PARTIELLES DES PRODUITS LORS DU PIC D'ACTIVITE ET LORS DU	J
REGIME STATIONNAIRE A 700°C	130
TABLEAU 33 : RESUME DES VALEURS DE RUGOSITE DES DIFFERENTS ETATS DE SURFACE	133
TABLEAU 34 : COMPARAISON DES PRESSIONS PARTIELLES ENTRE LE CRAQUAGE LORS DES	5
PREMIERS TESTS ET LE PHENOMENE STATIONNAIRE DES ESSAIS DE REPRODUCTIBILI	TE
	138
TABLEAU 35 : PRESSIONS PARTIELLES DES PRODUITS LORS DU PIC D'ACTIVITE ET LORS DU	J
REGIME STATIONNAIRE A 700°C	140
TABLEAU 36 : COMPARAISON DES PRESSIONS PARTIELLES DES PRODUITS LORS DU PIC	
D'ACTIVITE ET LORS DU REGIME STATIONNAIRE A 700°C DES MEMBRANES BITAVOX	
AVEC NIO OU UN MORCEAU DE THERMOCOUPLE	141
TABLEAU 37 : SELECTIVITES EN PRODUITS SUR LA MEMBRANE BICOVOX DEPOLIE AVEC U	N
NOUVEAU THERMOCOUPLE DANS L'ENCEINTE BPO A 700°C	143
TABLEAU 38 : SELECTIVITES EN PRODUITS SUR LA MEMBRANE D'ALUMINE	145
TABLEAU 39 : COMPARAISON DES SELECTIVITES DE DIFFERENTES MEMBRANES A 700°C	145
TABLEAU 40 : CALCULS THERMODYNAMIQUES DE CONVERSION ET DE PRESSIONS	
PARTIELLES EN PRODUITS DES REACTIONS POUVANT SE PRODUIRE DANS LE REACTE	UR
A DIFFERENTES TEMPERATURES.	147
TABLEAU 41 : SELECTIVITES EN PRODUITS DU TEST A BLANC SUR LE SECOND REACTEUR A	ł
700°C	151
TABLEAU 42 : COMPARAISON DES SELECTIVITES DES 2 REACTEURS LORS DES TESTS A BLA	NC
A 700°C	151
	172

TABLEAU 43 : STRUCTURE CRISTALLINE, PARAMETRES DE MAILLE ET DENSITE THEORIQUI	Е
POUR BSCFO	154
TABLEAU 44 : DISTRIBUTION DES PRODUITS SUR LA MEMBRANE BSCFO DANS LE SECOND	
REACTEUR	155
TABLEAU 45 : COMPARAISON DES SELECTIVITES EN PRODUITS SUR LES MEMBRANES BSCF	Ο
ET ALUMINE A 700°C.	155
TABLEAU 46 : COMPARAISON DES SELECTIVITES EN PRODUITS SUR LES MEMBRANES BSCF	0
ET ALUMINE A 650°C.	155

Liste des figures

FIGURE 1 : REACTEUR A LIT CIRCULANT DE CATALYSEUR	22
FIGURE 2 : MEMBRANE POREUSE	23
FIGURE 3 : REACTEUR A MEMBRANE DENSE CATALYTIQUE	23
FIGURE 4 : REPRESENTATION DE LA MAILLE ELEMENTAIRE D'UNE PEROVSKITE ABO3	25
FIGURE 5 : STRUCTURE DE $BI_4V_2O_{11}$	26
FIGURE 6 : CONDUCTIVITES DES BIMEVOX EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA TEMPERATU	RE,
COMPAREES A CELLES DE $BI_4V_2O_{11}$ ET DE YSZ (ZIRCONE DOPEE A L'YTTRIUM)	27
FIGURE 7 : MEMBRANES A CONDUCTION PUREMENT IONIQUE OU A CONDUCTION MIXTE	28
FIGURE 8 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UNE PILE A COMBUSTIBLE A MEMBRANE	
ECHANGEUSE DE PROTON	31
FIGURE 9 : DIFFERENCE ENTRE PILE A COMBUSTIBLE (SOFC) ET GENERATEUR CERAMIQUE .	A
OXYGENE (COG)	32
FIGURE 10 : PRINCIPE D'UNE MEMBRANE POUR L'OXYDATION PARTIELLE DU METHANE [42]	34
FIGURE 11 : POUDRE DE BICOVOX.10 AVANT ET APRES ATTRITION	40
FIGURE 12 : ETUDE DILATOMETRIQUE SUR LES BIMEVOX	41
FIGURE 13 : CIRCUIT DE DISTRIBUTION DES GAZ DU TEST CATALYTIQUE	47
FIGURE 14 : SCHEMA ET PHOTO DU RMDC ET DE L'APPAREILLAGE	49
FIGURE 15 : PHOTO DE D'UNE MEMBRANE SCELLEE PAR LES JOINTS EN PYREX.	50
FIGURE 16 : ELECTRODE D'OR DANS LE MONTAGE COTE HPO	53
FIGURE 17 : EVOLUTION DU FLUX D'OXYGENE EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA	
TEMPERATURE T(K)	65
FIGURE 18 : TRANSFERT DE L'OXYGENE D'UNE MEMBRANE CONDUCTRICE PAR IONS OXYD	E66
FIGURE 19 : DISTRIBUTION DES PRODUITS EN FONCTION DU TEMPS LORS DE L'OXYDATION	DU
PROPANE SUR BITAVOX (RUGOSITE RA = 0,858 μ M ET RQ = 1,117 μ M) A 650°C	69
FIGURE 20: POLARISATION DES MEMBRANES BITAVOX ET BICOVOX AU COURS DU TEST	70
FIGURE 21 : EVOLUTION DE LA CONVERSION DU PROPANE EN FONCTION DE LA	
TEMPERATURE AU MAXIMUM DU PIC D'ACTIVITE SUR UNE MEMBRANE DE BITAVOX	
(RUGOSITE RA = 0.858μ M ET RQ = 1.117μ M)	72
FIGURE 22 : EVOLUTION DE LA CONVERSION AU COURS DU TEMPS A DIFFERENTES	
TEMPERATURES	73
FIGURE 23 : INFLUENCE DU DOPANT ME SUR LA REACTIVITE DES BIMEVOX LORS DE	
L'OXYDATION DU PROPANE A 700°C (AIR EN HPO)	74
FIGURE 24 : INFLUENCE DE LA PRESSION PARTIELLE D'O ₂ SUR BICOVOX A 675°C	77
FIGURE 25 : REACTIVITE DES HYDROCARBURES SUR BITAVOX (RUGOSITE RA = 0,858 µM ET	RQ
$= 1,117 \ \mu M) A 650^{\circ}C$	78
FIGURE 26 : REACTION DU METHANE SUR BINIVOX A 650°C	79
	175

FIGURE 27 : COMPARAISON DE L'ETAT DE SURFACE DES MEMBRANES DE BITAVOX A 650°C	: 80
FIGURE 28 : DISTRIBUTION DES PRODUIT SUR BITAVOX POLI 800 (RUGOSITE RA = $0.544 \mu M$ ET	Г
$RQ = 0,707 \mu M) A 650 \circ C$	81
FIGURE 29 : SCHEMA DE LA MEMBRANE DENSE DE BICOVOX AVEC UN DEPOT DE BICOVOX	
POREUX EN SURFACE	82
FIGURE 30: DISTRIBUTION DES PRODUIT SUR UNE MEMBRANE BICOVOX AVEC UN DEPOT D	E
BICOVOX POREUX EN SURFACE A 700°C	83
FIGURE 31 : INFLUENCE DE DIFFERENTS TEMPS DE CONTACT SUR LA MEMBRANE BICOVOX	•
POREUSE A 700°C	85
FIGURE 32 : DISTRIBUTION DES PRODUITS SUR $BI_4V_2O_{11}$ A 700°C	87
FIGURE 33 : DIFFRACTOGRAMME DE LA POUDRE DE BICOVOX.10 PULVERULENT	88
FIGURE 34 : DIFFRACTOGRAMME DE LA MEMBRANE DE BITAVOX.20 AVANT TEST	89
FIGURE 35 : DIFFRACTOGRAMME DE LA MEMBRANE DE BITAVOX.20 COTE BPO APRES TEST	90
FIGURE 36 : DIFFRACTOGRAMMES DES FACES BPO ET HPO DE LA MEMBRANE BINIVOX.10	
APRES REACTION CATALYTIQUE.	90
FIGURE 37 : DIFFRACTOGRAMME DE LA MEMBRANE BICOVOX POREUX APRES TEST	91
FIGURE 38 : SPECTRES D'ANALYSE XPS DES DIFFERENTS ELEMENTS (BI, O, V, TA ET C) SUR I	ĹΑ
SURFACE BPO DE BITAVOX APRES CATALYSE	94
FIGURE 39 : BICOVOX POLI MIROIR AVANT ET APRES TEST (X 1000)	95
FIGURE 40 : BICUVOX DEPOLI PAR SIC 220 AVANT TEST (X1000)	96
FIGURE 41 : BINIVOX COTE HPO (X1000)	96
FIGURE 42 : IMAGES AU MEB DE LA SURFACE DE LA MEMBRANE ((A)X1000 ET (B)X5000)	105
FIGURE 43 : DISTRIBUTION DES PRODUITS SUR LA MEMBRANE CERMET A 700°C	106
FIGURE 44 : SCHEMA DE LA MEMBRANE COMPOSITE CERMET BICOVOX-OR	109
FIGURE 45 : OBSERVATION DU DEPOT CERMET AU MEB	110
FIGURE 46 : SURFACE DE LA MEMBRANE COMPOSITE (GROSSISSEMENT X200)	110
FIGURE 47 : DISTRIBUTION DES PRODUITS SUR LA MEMBRANE COMPOSITE CERMET BICOVO	DX-
OR A 700°C	112
FIGURE 48 : SELECTIVITE DE LA MEMBRANE COMPOSITE CERMET BICOVOX-OR A 700°C	113
FIGURE 49 : DISTRIBUTION DES PRODUITS EN FONCTION DU TEMPS DE CONTACT SUR LA	
MEMBRANE AVEC UN CERMET BICOVOX-OR EN SURFACE A 700°C	114
FIGURE 50 : POLARISATION DE LA MEMBRANE AVEC UN COMPOSITE BICOVOX-OR EN	
SURFACE LORS DE LA VARIATION DU TEMPS DE CONTACT A 700°C	116
FIGURE 51 : INFLUENCE DE L'APPLICATION D'UNE TENSION SUR LA PERMEATION DE LA	
MEMBRANE	117
FIGURE 52 : INFLUENCE DE LA TENSION IMPOSEE SUR LA MEMBRANE AVEC UN CERMET	
BICOVOX-OR EN SURFACE A 700°C	118
FIGURE 53 : INFLUENCE DE LA TENSION IMPOSEE SUR LA SELECTIVITE EN PRODUIT POUR L	Α
MEMBRANE AVEC UN CERMET BICOVOX-OR EN SURFACE A 700°C	119

FIGURE 54 : INFLUENCE DES PALIERS DE COURANT IMPOSES A LA MEMBRANE COMPOSITE	3
CERMET BICOVOX-OR A 700°C	120
FIGURE 55: INFLUENCE DES PALIERS DE COURANT IMPOSES SUR LA SELECTIVITE DE LA	
MEMBRANE COMPOSITE BICOVOX-OR A 700°C	121
FIGURE 56 : DIFFRACTOGRAMME DE LA MEMBRANE COMPOSITE CERMET BICOVOX-OR AP	RES
TEST CATALYTIQUE COMPARE A CELUI DE LA POUDRE DE BICOVOX.10	123
FIGURE 57 : DISTRIBUTION DES PRODUITS AVEC LA MEMBRANE COMPOSITE BICOVOX-V A	L
700°C	125
FIGURE 58 : DIFFRACTOGRAMME DE LA MEMBRANE BICOVOX AVEC LE DEPOT DE VANAD	IUM
APRES TEST COTE BPO	126
FIGURE 59 : PHOTO DE LA MEMBRANE AVEC LE DEPOT DE PLATINE	127
FIGURE 60 : BICOVOX AVEC DEPOT DE PT (X1000)	127
FIGURE 61 : DISTRIBUTION DES PRODUITS AVEC LA MEMBRANE COMPOSITE BICOVOX-PT	A
700°C	128
FIGURE 62 : DISTRIBUTION DES PRODUITS SUR LA MEMBRANE COMPOSITE BITAVOX-NIO A	ł
700°C	130
FIGURE 63 : GROSSISSEMENT SUR LE PIC D'ACTIVITE (MEMBRANE COMPOSITE BITAVOX-N	IO A
700°C)	131
FIGURE 64 : DISTRIBUTION DES PRODUITS POUR UNE MEMBRANE BITAVOX DEPOLIE A 700	۴C
	138
FIGURE 65 : TEST CATALYTIQUE AVEC INTRODUCTION D'UN MORCEAU DE THERMOCOUPL	LE
USE A 700°C	139
FIGURE 66 : AGRANDISSEMENT DU PIC DE PRODUCTION DE GAZ DE SYNTHESE (TEST	
CATALYTIQUE SUR BITAVOX AVEC INTRODUCTION D'UN MORCEAU DE THERMOCOU	PLE
USE A 700°C)	140
FIGURE 67 : DISTRIBUTION DES PRODUITS SUR UNE MEMBRANE BICOVOX DEPOLIE AVEC U	JN
NOUVEAU THERMOCOUPLE DANS L'ENCEINT BPO A 700°C	142
FIGURE 68 : DISTRIBUTION DES PRODUITS LORS DU TEST A BLANC AVEC UNE MEMBRANE	
D'ALUMINE A 700°C	144
FIGURE 69 : DIFFRACTOGRAMME DE LA MEMBRANE D'ALUMINE APRES TEST	146
FIGURE 70 : TEST A BLANC SUR LE SECOND REACTEUR (MEMBRANE D'ALUMINE A 700°C)	150
FIGURE 71 : SELECTIVITES EN PRODUITS DU TEST A BLANC SUR LE SECOND REACTEUR A	
700°C	151
FIGURE 72 : PHOTO DE LA TETE DU PREMIER REACTEUR	152
FIGURE 73 : PHOTO DE LA TETE DU SECOND REACTEUR	153

