

# DÉVELOPPEMENT D'UN RÉACTEUR MICROSTRUCTURÉ BASÉ SUR DES FILAMENTS MÉTALLIQUES CATALYTIQUES. PRODUCTION AUTOTHERME D'HYDROGÈNE PAR STEAM-REFORMING OXYDATIF DU MÉTHANOL

THÈSE N° 3271 (2005)

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ SCIENCES DE BASE

Institut des sciences et ingénierie chimiques

SECTION DE CHIMIE ET GÉNIE CHIMIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

**Chrystèle HORNY**

ingénieure chimiste diplômée EPF  
et de nationalité française

acceptée sur proposition du jury:

Prof. A. Renken, directeur de thèse  
Prof. C. Comninellis, rapporteur  
Dr L. Kiwi-Minsker, rapporteur  
Prof. M. Matlosz, rapporteur  
Dr C. Mirodatos, rapporteur

Lausanne, EPFL  
2005



Cette thèse a été réalisée entre mai 2001 et juillet 2005 au Laboratoire de Génie de la Réaction Chimique de l'EPFL, dirigé par le Prof. Albert Renken. Je tiens à le remercier pour m'avoir offert la possibilité d'effectuer cette thèse dans son groupe et pour m'avoir conseillée dans le déroulement de ce travail. Merci également au Dr. Liouba Kiwi-Minsker pour son assistance scientifique et sa confiance.

Je remercie tous les collaborateurs : Edi, Anto pour les analyses effectuées, Igor, Dmitri pour leurs remarques toujours constructives.

Je suis reconnaissante à l'ensemble du staff technique : Bobo and Co, PAP, Gabi et Gérard Ferini pour leurs coups de main plus qu'indispensables, ainsi qu'à l'équipe du secrétariat : Mme Anken, Sara et Vida.

Merci à Eric et Martin pour avoir participé à une partie des résultats présentés dans cette thèse.

Je remercie tous les doctorants qui ont partagé ces quatre années de recherche (in)fructueuses pour leurs coups de main et pour la bonne ambiance au 3<sup>ème</sup> comme à la K-fet et même plus loin. Merci aux anciens : Kéké, Ralf, Bastien, André, Volker, Pierre, Eric, pour m'avoir aiguillée, conseillée et lancée sur la bonne piste. Aux futurs Dr : Pascal, Petra, Kim, Martin, Benoit, je souhaite bonne chance et bon courage pour la fin de leur thèse.

J'aimerais remercier plus particulièrement : Pascal pour avoir partagé plus qu'un bureau, aussi des moments de stress, de doute, et également pour son aide précieuse en tant que véritable responsable informatique ; Pierre pour son soutien scientifique et moral, pour avoir lu, corrigé et recorrecté ce manuscrit ainsi que tout ce qui va avec ; à Petra pour avoir partagé mes états d'âme, pour ses conseils judicieux, sa spontanéité et sa gentillesse.

Merci à Nico pour la correction de la thèse et pour nos tours en vélo, à pied, en Suisse et ailleurs.

Un grand merci aux filles : Béa, Ilaria, Justyna, Elena, Marie-Agnès, Sophie, Ester, pour le côté « social » de la thèse, pour nos discussions scientifiques ou chiffons et toutes nos soirées et pétages de night loupés.

Merci à Yves-Alain pour m'avoir conseillée, supportée (dans tous les sens du terme), et pour tous les moments que nous avons partagés.

Un énorme merci à ma maman et mon papa pour avoir cru en moi, pour leur soutien constant, leurs conseils, leur présence tout simplement.



*A celui qui ne sait pas vers quel port il navigue,  
nul vent n'est jamais favorable.*

Sénèque



L'objectif de ce travail de doctorat consiste à concevoir un réacteur microstructuré sur la base de filaments catalytiques spécialement développés pour la réaction de Steam-Reforming Oxydatif du Méthanol (OSRM).

L'application de ce réacteur est la production autotherme d'hydrogène dans le but d'alimenter une pile à combustible. L'hydrogène est produit par la réaction de Steam-Reforming du méthanol (SR). Cette réaction est endothermique et nécessite, par conséquent, un apport de chaleur. L'énergie requise est, dans le cas présent, générée par l'oxydation (partielle ou totale) du méthanol. Ces deux réactions - steam-reforming et oxydation - se déroulent conjointement dans un réacteur unique, leur combinaison est nommée steam-reforming oxydatif du méthanol.

Si un réacteur conventionnel en lit fixe est employé, l'oxydation, plus rapide que le SR, provoque un hot-spot à l'entrée du réacteur ; puis la réaction de reformage a lieu dans la seconde partie du réacteur, engendrant, par son endothermie, un cold-spot. Ces variations de température sont très défavorables : le hot-spot risque d'endommager le catalyseur et le cold-spot diminue la performance du réacteur. Le contrôle de la température est donc crucial.

Afin d'assurer un échange thermique optimal entre les réactions, un réacteur microstructuré est utilisé. Ce type de réacteur consiste en de multiples canaux parallèles d'un diamètre compris entre dix et plusieurs centaines de micromètres. Les dimensions submillimétriques de ce réacteur le dotent d'un rapport surface/volume considérable ainsi que d'un coefficient de transfert de chaleur largement supérieur à celui des échangeurs de chaleur traditionnels. Ces caractéristiques sont particulièrement avantageuses dans le cas présent afin d'améliorer l'échange thermique et éviter la formation de hot-spots. Dans ce travail de thèse, des filaments de laiton, insérés dans un réacteur tubulaire parallèlement aux parois, sont utilisés pour former les microcanaux et donc établir la microstructure. Le laiton est choisi d'une part pour sa composition - il contient du cuivre et du zinc, deux éléments catalysant les réactions de reformage et d'oxydation du méthanol - et d'autre part pour sa haute conductivité thermique permettant d'améliorer l'échange thermique.

Le faible diamètre des canaux permet de plus d'obtenir une distribution de temps de séjour très étroite - permettant d'atteindre de hautes sélectivités - et un court temps de passage - améliorant la dynamique du réacteur.

Le chapitre 4 consiste précisément à vérifier ces spécificités pour le réacteur conçu lors de ce travail : l'hydrodynamique du réacteur y est présentée ainsi que l'influence sur cette dernière du diamètre des filaments et du traitement catalytique. L'écoulement développé dans le réacteur microstructuré à multicanaux est observé comme étant de type piston : un nombre de Bodenstein de 105 est obtenu avec des fils de 480 $\mu$ m de diamètre, qui offrent la meilleure distribution. Quant au traitement catalytique, il ne modifie pas négativement l'hydrodynamique. En comparaison avec un réacteur en lit fixe, la distribution des temps de séjour déterminée pour le réacteur microstructuré est bien plus étroite ; les pertes de charges mesurées sont également plus faibles.

Le chapitre 5 permet de définir les conditions réactionnelles optimales pour la réaction de steam-reforming du méthanol, réaction d'intérêt pour la production d'hydrogène. Celles-ci ont été déterminées en employant un catalyseur industriel (à base de cuivre - zinc - aluminium) et en comparant l'activité catalytique mesurée dans nos conditions à celles indiquées dans la littérature. Un rapport molaire eau/méthanol de 1.2 est choisi afin de limiter la production de monoxyde de carbone, un poison pour la pile à combustible.

Le chapitre 6 est consacré au développement, à l'optimisation et à la caractérisation des catalyseurs à base de laiton. Des grilles de laiton sont d'abord testées pour la réaction de SR: la composition du laiton, le type ainsi que la durée de traitement sont analysés. Le catalyseur optimal obtenu est un alliage CuZn37 incorporé d'aluminium et traité 20 minutes par un leaching en milieu acide permettant de développer la surface spécifique (mesurée à  $30\text{m}^2/\text{g}$ ).

Ce catalyseur est ensuite testé pour la réaction d'oxydation partielle - afin de vérifier l'activité catalytique du laiton en présence d'oxygène - ainsi que pour la réaction d'OSRM. Cependant, un changement du support (les grilles sont remplacées par des fils) et de la mise en œuvre (lissage) modifient l'activité catalytique et notamment la stabilité. La désactivation est attribuée au sintering des particules de cuivre ainsi qu'à l'oxydation du catalyseur qui ne se trouve plus actif pour la production d'hydrogène.

Un screening de différents dopants est alors réalisé. Il en ressort que les fils de laiton CuZn37 incorporé d'aluminium et dopé au chrome selon une méthode d'imprégnation sont la base d'un catalyseur stable et sélectif : un taux de conversion de 25.3% et une sélectivité pour l'hydrogène de 42.6% sont maintenus sur une dizaine d'heures.

Différentes analyses effectuées de ce catalyseur indiquent qu'il n'est que peu sensible à l'oxydation ainsi qu'à la réduction, et ce grâce à la présence de spinelles qui modifient les propriétés électroniques du cuivre.

Le dernier chapitre de résultats - le chapitre 7 - est une analyse de la réaction de steam-reforming oxydatif du méthanol tant au niveau du mécanisme réactionnel qu'au niveau thermique. Le mécanisme réactionnel est en effet complexe puisque plusieurs réactions interviennent (oxydations partielles et totale, décomposition du méthanol) et qu'elles sont fortement dépendantes de la température. Il a été observé qu'à basse température ( $T < 240^\circ\text{C}$ ) du formaldéhyde est essentiellement produit, alors qu'à des températures supérieures, les réactions secondaires n'ont plus lieu et la production d'hydrogène est initiée.

Des mesures du profil thermique axial permettent finalement de vérifier la quasi isothermicité du réacteur : pour une conversion du méthanol de 43% à  $T = 262^\circ\text{C}$ , un hot-spot de moins de  $3.5^\circ\text{C}$  est mesuré et aucun cold-spot n'est observable. Ce profil varie avec le taux de conversion du méthanol ainsi qu'avec la quantité d'oxygène introduite dans le mélange réactionnel. Néanmoins la différence de température sur toute la longueur du réacteur reste largement inférieure à celle d'un réacteur en lit fixe, ce qui correspond parfaitement à nos attentes et représente l'objectif recherché.



The aim of this work is to develop a microstructured reactor based on filamentous catalysts for the Oxidative Steam-Reforming of Methanol (OSRM), to produce hydrogen as feed for a fuel cell, in an autothermal way.

Hydrogen is produced by the methanol Steam-Reforming (SR) reaction. This endothermic reaction requires an external heat source which is, in our case, generated by methanol oxidation. The coupling of these two reactions - SR and oxidation, called oxidative steam-reforming of methanol - is performed in a single reactor.

As the oxidation is much faster than SR, it occurs in the first part of the reactor, the SR takes place in the second part. If a conventional fixed bed reactor is used, pronounced axial temperature profiles are developed: a hot-spot due to the exothermicity of the oxidation is generated at the entrance followed by a cold-spot due to the SR. The high temperature may damage the catalyst and the low temperature diminishes the rate of reforming reaction leading to poor reactor performance. Thus the temperature control is crucial.

Consequently, a microstructured reactor is used. This kind of reactor has multiple parallel channels with a diameter ranging from ten to several hundreds micrometers. These submillimetric dimensions lead to a high surface to volume ratio and a much higher heat transfer coefficient than in the traditional heat exchangers. These characteristics allow to increase heat exchange between reactions and to avoid hot-spot formation. In this work, brass wires introduced into a macro tubular reactor parallel to the walls are used to create the microstructure. Brass is chosen because of its composition - it contains copper and zinc catalyzing the reforming/oxidation of methanol - and for its high heat conductivity which ensures heat exchange improvements.

Moreover the small diameter of reactor channels ensures narrow residence time distribution, leading to high selectivity, and a short residence time, improving reactors dynamic.

The characteristics mentioned above are verified in chapter 4 for the reactor developed during this study. The hydrodynamic of this reactor is presented under the influence of wire diameter and catalyst preparation treatment. The flow in the microstructure is close to a plug flow: a Bodenstein number of 105 is obtained for brass wires with a diameter of 480 $\mu\text{m}$ . Concerning catalytic treatment, it doesn't appear to modify the hydrodynamic. Compared to a fixed bed reactor, the measured residence time distribution for our microstructured reactor is found to be much narrower; the pressure drops are also smaller.

Chapter 5 focuses on the reaction conditions for SR of methanol, the reaction that generates hydrogen. These conditions are determined by using an industrial catalyst (based on copper -zinc - aluminium) and by comparing the catalytic activity measured in our conditions with the ones found in the literature. A molar water to methanol ratio of 1.2 is chosen in order to avoid carbon monoxide production, which is a poison for fuel cells.

Chapter 6 deals with the development, the optimisation and the characterisation of brass based catalyst. Brass grids are first tested for SR: alloy composition, type and time of leaching are studied. The optimal catalyst is found to be a CuZn37 grid incorporated with aluminium and treated by an acid leaching during 20 minutes in order to increase its surface area ( $30\text{m}^2/\text{g}$ ).

In order to test brass activity in presence of oxygen, partial oxidation of methanol is first carried out over this catalyst. Then the oxidative steam-reforming of methanol is studied: it is found that the modification of the support and hence of the treatment applied decreases the activity and essentially the stability. Deactivation is attributed to copper particles sintering and to oxidation of the catalyst which is not active for hydrogen production. A screening of additives is performed and it is shown that brass wires incorporated with aluminium and doped with chromium by an impregnation method is active, stable and selective: methanol conversion of 25.3% with a hydrogen selectivity of 42.6% are maintained during more than ten hours. Analyses indicate that this catalyst is not easily oxidised and reduced, due to the presence of spinels on the surface which modify electronic properties of copper.

In chapter 7, the OSRM is analysed with focus on reaction mechanism and heat exchange. The reaction mechanism is quite complex due to reactions involved (partial oxidations, total oxidation, decomposition) and to their strong temperature dependence. A production of formaldehyde is observed at low temperature ( $T < 240^\circ\text{C}$ ), whereas at higher temperatures secondary reactions disappear and hydrogen production is initiated.

Finally, measurements of the axial temperature profile allow to verify the isothermicity of our microstructured reactor: for a methanol conversion of 43% at  $T = 262^\circ\text{C}$  a hot-spot of less than  $3.5^\circ\text{C}$  is measured and no cold-spot is observed. However, it is shown that the temperature profile is highly influenced by methanol conversion and by the oxygen quantity introduced in the reactor. Temperature variations in the entire reactor are nevertheless much lower than those developed in a fixed bed reactor, which is in agreement with our expectations and corresponds to our pursued objectives.

---

<b>1. INTRODUCTION</b>	<b>1</b>
<b>1.1. OBJECTIF DE L'ETUDE</b>	<b>1</b>
<b>1.2. DE L'HYDROGENE POUR LES PILES A COMBUSTIBLE</b>	<b>2</b>
<b>1.3. LES REACTEURS MULTIFONCTIONNELS</b>	<b>7</b>
<b>1.4. PRINCIPE DU REACTEUR</b>	<b>9</b>
<b>2. THEORIE</b>	<b>11</b>
<b>2.1. MICROSTRUCTURES</b>	<b>11</b>
2.1.1. CATALYSEURS STRUCTURES	11
2.1.2. REACTEURS MICROSTRUCTURES	12
<b>2.2. TRANSFERT DE CHALEUR CONDUCTIF</b>	<b>15</b>
<b>2.3. REACTIONS MODELES</b>	<b>17</b>
2.3.1. CHOIX DU CATALYSEUR	17
2.3.2. SYNTHESE DU METHANOL	19
2.3.2.1. Historique	19
2.3.2.2. Sites actifs	20
2.3.2.3. Mécanisme réactionnel	22
2.3.3. STEAM-REFORMING DU METHANOL	24
2.3.3.1. Site actif	24
2.3.3.2. Mécanisme réactionnel	25
2.3.3.3. Cinétique	26
2.3.4. STEAM-REFORMING OXYDATIF	27
2.3.5. RESEAU DE REACTIONS	28
2.3.5.1. Décomposition du méthanol	28
2.3.5.2. Water-gas shift	28
2.3.6. PRODUITS SECONDAIRES	29
2.3.6.1. Monoxyde de carbone	29
2.3.6.2. Diméthyléther	29
2.3.6.3. Formaldéhyde	29
<b>2.4. CATALYSEURS</b>	<b>30</b>
2.4.1. DESACTIVATION	30
2.4.2. ADDITIFS	32
2.4.3. PREPARATION	33
<b>3. PARTIE EXPERIMENTALE</b>	<b>37</b>
<b>3.1. INSTALLATION ET REACTEURS</b>	<b>37</b>
3.1.1. MESURES DE DISTRIBUTION DE TEMPS DE SEJOUR	37
3.1.2. MESURE DE L'ACTIVITE	39
<b>3.2. PREPARATION DES CATALYSEURS</b>	<b>43</b>
3.2.1. INCORPORATION D'ALUMINIUM	43
3.2.2. LEACHING	43
3.2.3. INCORPORATION D'ADDITIFS	43
3.2.4. PRETRAITEMENT	44

---

<b>3.3. CARACTERISATION DES CATALYSEURS</b>	<b>44</b>
<b>3.4. PRODUITS CHIMIQUES ET GAZ</b>	<b>45</b>
<b>3.5. CONDUCTIVITE THERMIQUE DES FILS DE LAITON</b>	<b>46</b>
3.5.1. VISUALISATION DU TRANSFERT DE CHALEUR PAR LES ONDES INFRAROUGES	46
3.5.2. DETERMINATION DE LA CONDUCTIVITE THERMIQUE	47
<b>3.6. EXPERIENCES EFFECTUEES</b>	<b>48</b>
<b><u>4. HYDRODYNAMIQUE ET DISTRIBUTION DES TEMPS DE SÉJOUR</u></b>	<b><u>51</u></b>
<b>4.1. INTRODUCTION</b>	<b>51</b>
<b>4.2. DETERMINATION EXPERIMENTALE</b>	<b>53</b>
<b>4.3. CALCULS</b>	<b>53</b>
<b>4.4. RESULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>57</b>
4.4.1. CARACTERISATION DE L'HYDRODYNAMIQUE	57
4.4.2. INFLUENCE DU LIT CATALYTIQUE	63
<b>4.5. PERTES DE CHARGE</b>	<b>67</b>
<b>4.6. SIMULATION DE L'HYDRODYNAMIQUE</b>	<b>68</b>
<b>4.7. CONCLUSIONS</b>	<b>74</b>
<b><u>5. STEAM-REFORMING DU MÉTHANOL - CATALYSEUR INDUSTRIEL</u></b>	<b><u>75</u></b>
<b>5.1. COMPORTEMENT GÉNÉRAL</b>	<b>75</b>
5.1.1. MONOXYDE DE CARBONE	76
5.1.2. ENDOTHERMIE DU STEAM-REFORMING DU METHANOL	77
<b>5.2. COMPARAISON AVEC LES RESULTATS PUBLIES</b>	<b>78</b>
5.2.1. COMPARAISON DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE	78
5.2.2. MODELE CINETIQUE	79
<b>5.3. INFLUENCE DU RAPPORT EAU / METHANOL</b>	<b>83</b>
<b>5.4. CONCLUSIONS</b>	<b>84</b>
<b><u>6. CATALYSEURS A BASE DE LAITON : OPTIMISATION ET CARACTERISATION</u></b>	<b><u>85</u></b>
<b>6.1. STEAM-REFORMING DU METHANOL</b>	<b>85</b>
6.1.1. INFLUENCE DE L'ALUMINIUM	85
6.1.2. INFLUENCE DU TYPE DE TRAITEMENT CATALYTIQUE	86
6.1.3. INFLUENCE DE LA DUREE DU LEACHING ACIDE	88
6.1.4. INFLUENCE DE LA SURFACE SPECIFIQUE ET DE LA COMPOSITION MASSIQUE	89
6.1.5. TRAITEMENT EN MILIEU BASIQUE	91
<b>6.2. REACTIONS EN PRESENCE D'OXYGENE</b>	<b>94</b>
6.2.1. OXYDATION PARTIELLE DU METHANOL (POX)	94
6.2.2. STEAM-REFORMING OXYDATIF DU MÉTHANOL	100
6.2.2.1. Comportement catalytique - Influence du support	100
6.2.2.2. Désactivation	107
6.2.2.3. Stabilisation par incorporation de dopants	111

---

<b>6.3. CARACTERISATION DES CATALYSEURS CZA ET CZACr</b>	<b>114</b>
6.3.1. ANALYSES THERMOPROGRAMMEES	114
6.3.2. SPECTROSCOPIE PHOTOELECTRONIQUE AUX RAYONS X	117
6.3.2.1. Catalyseur CZA	117
6.3.2.2. Catalyseur CZACr	119
6.3.3. PHOTOGRAPHIES SEM	122
6.3.4. DISCUSSION	123
<b>7. COUPLAGE THERMIQUE - STEAM-REFORMING OXYDATIF</b>	<b>125</b>
<b>7.1. ANALYSE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE</b>	<b>125</b>
7.1.1. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	125
7.1.1.1. Introduction	125
7.1.1.2. Hystérèse	127
7.1.1.3. Influence de la présence de l'oxygène	128
7.1.1.4. Proposition de mécanisme	130
7.1.2. SELECTIVITE POUR LE CO <sub>2</sub>	132
7.1.3. STABILITE DE L'ACTIVITE CATALYTIQUE	137
<b>7.2. ANALYSE DU TRANSFERT THERMIQUE</b>	<b>139</b>
7.2.1. DYNAMIQUE DU REACTEUR	139
7.2.2. PROFILS THERMIQUES AXIAUX	143
7.2.2.1. Influence du taux de conversion	144
7.2.2.2. Influence du rapport oxygène/méthanol	148
7.2.2.3. Comparaison avec un lit fixe	149
<b>7.3. SIMULATION DU COUPLAGE THERMIQUE</b>	<b>150</b>
7.3.1. MODELE	150
7.3.2. RESULTATS ET DISCUSSION	152
<b>8. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES</b>	<b>157</b>
<b>9. BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>159</b>
<b>10. ANNEXES</b>	<b>170</b>
<b>ANNEXE 1 - CALCULS DES PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES GAZ À 298K</b>	<b>171</b>
<b>ANNEXE 2 - PROGRAMMES DE SIMULATION</b>	<b>172</b>
<b>ANNEXE 3 - CARACTERISATION DES CATALYSEURS POUR LE SCREENING.</b>	<b>176</b>
<b>11. LISTE DES SYMBOLES</b>	<b>177</b>

---



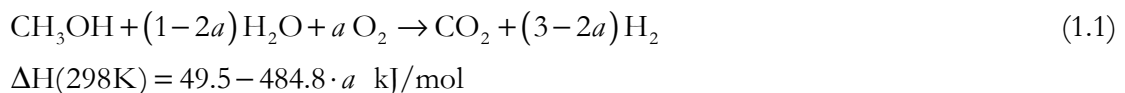
# 1. INTRODUCTION

## 1.1. Objectif de l'étude

L'objectif de ce travail de thèse consiste à concevoir et développer un réacteur multifonctionnel dans lequel sont couplées deux réactions chimiques, l'une endothermique - le steam-reforming du méthanol, et l'autre exothermique - l'oxydation du méthanol, le transfert thermique entre ces réactions étant intégré au réacteur.

Une réaction endothermique ne se produit que si elle est alimentée en chaleur. Cet apport peut se faire grâce à l'énergie dégagée par une réaction exothermique. Si la combinaison de ces réactions a lieu dans un réacteur unique, on parle de couplage autotherme.

La combinaison des deux réactions steam-reforming/oxydation du méthanol, nommé Steam-Reforming Oxydatif du Méthanol (OSRM), est donnée par l'équation suivante, le paramètre  $a$  désignant le rapport oxygène/méthanol.



Ces réactions types ont été choisies dans le but de produire de l'hydrogène visant à alimenter une pile à combustible pour une application mobile, telle les voitures. Cette dernière impose par conséquent des contraintes sur la dynamique de réaction (réponse rapide aux brusques variations de conditions réactionnelles) ainsi que sur la pureté des produits (haute sélectivité).

Ainsi, l'hydrodynamique et la capacité de transfert de chaleur doivent être des plus efficaces. Ces propriétés sont obtenues par l'utilisation d'un réacteur microstructuré.

De plus, celui-ci permet de miniaturiser le procédé de génération de l'hydrogène. Les petites dimensions du réacteur facilitent son intégration dans un procédé déjà existant ou dont les besoins en espace sont critiques, comme dans le cas d'un véhicule automobile.

Bien que la technologie des microstructures accroît considérablement le transfert de chaleur, un catalyseur à base d'un matériau à haute conductivité thermique - le laiton dans notre cas - est utilisé pour améliorer l'échange thermique entre les réactions.

Tant le domaine de l'ingénierie que celui de la cinétique des réactions en cours sont ainsi couverts par ce travail. Ce dernier se divise en plusieurs parties :

- montage d'un réacteur microstructuré à multicanaux et vérification de l'hydrodynamique par des mesures de distribution de temps de séjour
- détermination et optimisation des conditions réactionnelles de la réaction de steam-reforming du méthanol à l'aide d'un catalyseur industriel
- développement et caractérisation d'un catalyseur à base de laiton actif, stable et sélectif pour le steam-reforming du méthanol en absence et en présence d'oxygène
- étude du mécanisme réactionnel du steam-reforming oxydatif et détermination des conditions réactionnelles pour un transfert de chaleur optimal
- mesure du profil thermique axial et validation du comportement thermique à l'aide d'un modèle de simulation du transfert de chaleur entre les réactions considérées.

## **1.2. De l'hydrogène pour les piles à combustible**

La demande mondiale d'énergie devrait s'accroître de près de 60% d'ici 2030, estime l'Agence Internationale de l'Energie dans son rapport sur les « Perspectives énergétiques mondiales 2004 » [1]. Selon elle, les ressources de pétrole sont plus que suffisantes pour faire face à la demande future. Les réserves identifiées n'ont jamais été aussi importantes qu'à l'heure actuelle : les estimations varient entre 140 et 160 milliards de tonnes, ce qui équivaut respectivement à 1050 et 1200 milliards de barils. En se basant sur la consommation actuelle de pétrole, ces chiffres nous mèneraient entre 53 et 63 ans de production. En outre, si l'on ajoute à ces réserves prouvées, les ressources estimées récupérables sur la base des connaissances géologiques et sans limite de coût, on multiplie le stock en terre par deux pour les hydrocarbures. [2, 3]

Cependant, l'envol des prix, l'instabilité croissante de l'acheminement de l'offre et l'augmentation des émissions de dioxyde de carbone (30% entre 1973 et 1988) incite à une utilisation plus rationnelle de l'énergie essentiellement par le transport. En effet, 99% des systèmes de transport du monde sont alimentés par le pétrole.

Entre 1950 et 1990, le nombre de véhicules routiers à moteur est passé de 75 à 675 millions, dont 80% sont destinés au transport personnel. Pendant la même période, la population mondiale a doublé. Ainsi, dans les quarante prochaines années, le nombre de propriétaires de voitures devrait augmenter d'environ 800 millions. [2]

La combustion de carburants fossiles pour fournir de l'énergie à ces véhicules produit diverses sortes d'émissions dans l'atmosphère: particules en suspension, monoxyde et dioxyde de carbone, oxydes d'azote, composés organiques volatiles, ...

L'impact le plus dramatique de ces rejets est l'évolution climatique au niveau mondial. Mais d'autres conséquences tant sur l'environnement que sur la santé sont bien connues: appauvrissement de l'ozone stratosphérique, acidification des pluies; mauvais fonctionnement du



système respiratoire, irritation, voire même des effets cancérogènes [2]. Ceci est d'autant plus inquiétant que la progression de ces rejets est estimée à 39% d'ici 2010 [1].

Différents programmes de réduction des émissions des véhicules ont alors été mis en place [4].

Au début des années 1990, les Etats-Unis ont introduit l'« Auto/Oil Air Quality Improvement Research Program » dont les objectifs sont de comparer les effets sur l'ozone des gazolines reformulés et du méthanol à l'essence usuelle et de promouvoir la recherche de sources d'énergie alternatives. Ces programmes ont ensuite été implantés au Japon et en Europe avec les directives Euro3 et Euro4 qui abaissent continuellement les valeurs légales d'émission de polluants et fixent la composition des carburants.

Les Etats-Unis restent les plus sévères avec, en Californie, le standard d'émission « Super Ultra Low Emission Vehicle » dont les normes sont impossibles à respecter avec un moteur à combustion interne. D'autre part, cet Etat n'autorise depuis 2003 la mise en service de nouveaux véhicules que si leur fabricant offre en même temps, au sein de sa gamme de produits, des véhicules sans aucune émission polluante. Les constructeurs se tournent alors vers la pile à combustible, le convertisseur d'énergie le plus propre, le plus efficace et particulièrement bien adapté au contexte urbain où les contraintes environnementales sont les plus fortes [5].

Par exemple, Daimler-Chrysler a mis en place un véhicule électrique, la NECAR, doté d'une pile à combustible et correspondant aux normes californiennes; les groupes Peugeot-Citroën et Renault ont développé et commercialisé de nombreux véhicules électriques de livraison [5].

La pile à combustible a été découverte en 1839 par William Robert Grove. Ce britannique a monté la première cellule hydrogène-oxygène avec des électrodes de platine et de l'acide sulfurique comme électrolyte.

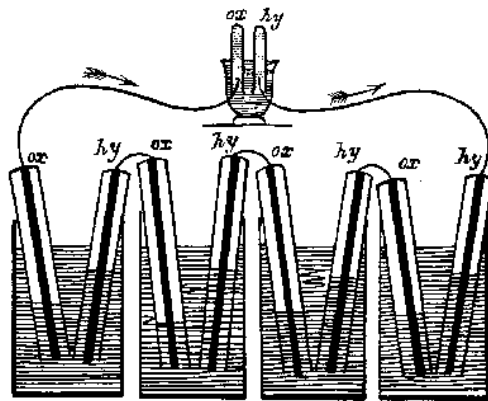


Figure 1.1 : La pile à combustible de W.R. Grove [6].

Cependant, le véritable point de départ de l'aventure industrielle de cette technologie date du début des années 1960 lorsque ce module électrique a été développé et installé dans les premiers véhicules spatiaux américains Gemini puis Apollo (en 1963 et 1968) [6].

La pile à combustible génère de l'électricité grâce à la réaction électrochimique:



Comme toute pile ou batterie, la pile à combustible est constituée d'un assemblage de cellules élémentaires composées chacune de deux électrodes et d'un électrolyte, et développant 0.7V de tension [6]. L'anode est alimentée en hydrogène, la cathode en oxygène ou air. Les protons circulent à travers l'électrolyte et les électrons à travers le circuit électrique. Mais contrairement aux batteries, les électrodes ne sont pas consommées ni les produits stockés à l'intérieur de la pile : le combustible ( $\text{H}_2$ ) et l'oxydant ( $\text{O}_2$ ) proviennent d'une source externe.

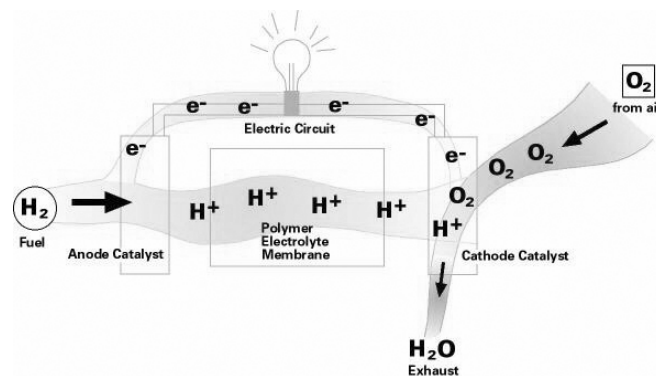


Figure 1.2 : La pile à combustible PEMFC [6].

La pile à combustible possède de nombreux avantages [7] :

- l'émission de polluants est quasi nulle sur le lieu d'utilisation: pas d'imbrûlés, de particules et de  $\text{SO}_x$ , les  $\text{CO}$  et  $\text{NO}_x$  sont produits en très faible quantité
- moins de bruit, seuls les auxiliaires ont un effet sonore
- le rendement électrique est élevé: de 40 à 70% [8]
- les applications sont diverses et multiples, elles touchent tant au transport qu'au stationnaire ou au portable (téléphone, camping, sites isolés, station météo) [5].

Il existe 6 types de pile à combustible, chacune étant caractérisée par son électrolyte et la température de fonctionnement [7, 8] :

- les piles Alcalines : AFC
- les piles ayant pour Electrolyte des Membranes Polymères : PEMFC
- les piles à Acide Phosphorique : PAFC
- les piles à Méthanol Direct : DMFC
- les piles à Carbonates fondus (Molten) : MCFC
- les piles à Oxyde Solide : SOFC

Entre tous ces types de piles, l'industrie automobile se concentre essentiellement sur la PEMFC. Celle-ci a été mise au point pour les missions spatiales et a connu d'énormes progrès dans les années 1980. Sa température de travail est des plus basses:  $80^\circ\text{C}$ , lui permettant un démarrage

rapide et une évacuation plus aisée de la chaleur. Elle est très compacte (1.5kW/(L.kg)) et peu chère. En outre, la PEMFC est « tout solide » ce qui lui confère une durée de vie supérieure. Son grand désavantage est sa haute sensibilité au monoxyde de carbone. Les limites de tolérance au CO varient selon les publications entre 10 et 100 ppm [8-10].

L'hydrogène nécessaire à alimenter la pile à combustible peut être soit stocké, soit produit à l'intérieur du véhicule.

Le stockage embarqué pose de sérieux problèmes technologiques: que l'hydrogène se trouve sous forme liquide (-252°C) ou gazeuse (sous pression, 700 bars), les réservoirs sont lourds et volumineux. De plus, l'hydrogène a une mauvaise image publique et l'infrastructure est sommaire. La possibilité d'utiliser des hydrures métalliques est peu avantageuse en raison de la faible densité d'énergie. [11].

La production embarquée consiste en la fabrication d'hydrogène au fur et à mesure du besoin à partir d'un combustible hydrogéné: alcool, hydrocarbure. Cette transformation peut s'effectuer par divers procédés: steam-reforming (SR), décomposition thermique ou gasification, oxydation partielle (POX).

Plusieurs combustibles sont envisageables, leurs avantages et inconvénients sont répertoriés dans le tableau suivant [9-14].

*Tableau 1.1 : Les combustibles envisageables pour la production d'hydrogène. Avantages et inconvénients.*

	Avantages	Inconvénients
Méthane	<ul style="list-style-type: none"> <li>- grand réseau de distribution</li> <li>- pas de purification préalable nécessaire</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- problème de stockage (taille et poids du réservoir)</li> <li>- SR et décomposition à haute T*</li> </ul>
Méthanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>- facilité de stockage (liquide à T<sub>amb</sub>)</li> <li>- pas de sulfure, de NO<sub>x</sub></li> <li>- pas de liaison C-C</li> <li>- rapport H/C élevé</li> <li>- SR à température modérée, très faible production de CO</li> <li>- image publique saine</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- système de distribution inexistant → cher</li> <li>- pas d'avantage écologique au niveau de la balance en C si le méthanol n'est pas issu de la biomasse</li> </ul>
Gazole	<ul style="list-style-type: none"> <li>- infrastructure présente → moindre coût</li> <li>- haute densité d'énergie</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- purification nécessaire du soufre et des aromatiques</li> <li>- SR et POX à haute température*</li> </ul>
Diméthyléther	<ul style="list-style-type: none"> <li>- inerte, non corrosif, non cancérigène</li> <li>- facilité de stockage (liquide à T<sub>amb</sub>)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- cher</li> <li>- SR : le méthanol étant un intermédiaire de réaction, autant réaliser le SR du méthanol</li> </ul>
Ethanol	<ul style="list-style-type: none"> <li>- facilité de stockage (liquide à T<sub>amb</sub>)</li> <li>- pas de sulfure</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- SR à haute température*</li> </ul>

\* Les hautes températures sont désavantageuses car elles demandent des matériaux plus chers, ont besoin d'un meilleur contrôle et produisent davantage de monoxyde de carbone.

D'après ce comparatif, le méthanol semble être la source idéale d'hydrogène pour alimenter une pile à combustible dans le but d'une application mobile.

Le méthanol peut produire de l'hydrogène par:

- décomposition thermique:



Bien que la concentration théorique en hydrogène en fin de réaction soit élevée (67%), cette possibilité est d'emblée écartée à cause de la production importante de monoxyde de carbone.

- oxydation partielle (POX):



La concentration en hydrogène est théoriquement de 67% ; cependant si de l'air est utilisé en remplacement de l'oxygène, le rendement passe à 41%.

L'atout de cette réaction réside en son exothermicité qui permet une réponse dynamique.

- steam-reforming (SR):



La concentration en hydrogène est théoriquement de 75%; cependant, en présence d'un excès d'eau celui-ci est légèrement amoindri.

L'ultime désavantage de cette réaction est qu'elle nécessite un apport de chaleur externe, ce qui pose, dans le cas d'une production embarquée, des problèmes de fonctionnalité (place et matériel supplémentaires) et d'efficacité (diminution du rendement énergétique).

Toutes ces réactions présentent des avantages et désavantages : aucune d'elles ne s'affirme comme la candidate idéale. Cependant, une combinaison de ces réactions doit permettre de compenser les inconvénients de chacune d'elles. Dans ce but, l'utilisation de réacteurs multifonctionnels est nécessaire.

### 1.3. Les réacteurs multifonctionnels

Le concept d'opération unitaire requiert une séquence de processus séparés - mélange, transfert de chaleur, réaction, séparation - où chacune de ces étapes se déroule dans un appareil spécifique. Au cours des dernières décennies, les préoccupations énergétiques ainsi que la demande d'obtenir de meilleures sélectivités et conversions ont largement influencé le design des réacteurs suscitant de nouvelles configurations. Les réacteurs multifonctionnels sont alors devenus très attractifs.

Agar a défini le réacteur multifonctionnel comme un équipement réactionnel dont la performance est améliorée grâce à la synergie d'une ou plusieurs fonctions intégrées au réacteur [15].

En d'autres termes, il s'agit d'un appareil destiné à une réaction spécifique où plusieurs opérations unitaires sont réalisées ; les autres fonctions étant le transfert de masse, de chaleur ou de moment, voire même une ou plusieurs réactions chimiques indépendantes [16].

Les exemples sont nombreux : distillation réactive, réacteur à flux inverse périodique, réacteur à membrane, chromatographie réactive,... [15].

L'intégration du transfert de chaleur à une ou plusieurs réactions est réalisable selon divers modes d'opération: transfert par convection, récupération, réaction ou régénération.

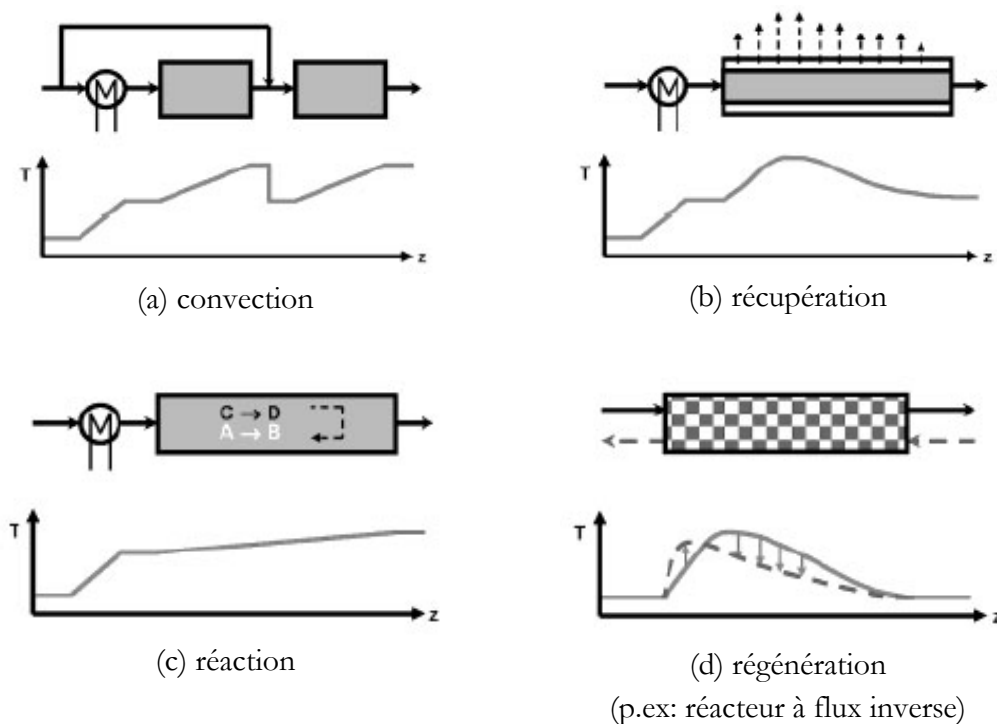


Figure 1.3 : Transfert de chaleur pour le contrôle de la température d'une réaction exothermique par (a) convection, (b) récupération, (c) réaction, (d) régénération. Tiré de [17].

Les modes de transfert par convection, récupération et réaction sont applicables au couplage du steam-reforming et de l'oxydation du méthanol et ont déjà été expérimentés :

- transfert par convection - source d'énergie indirecte: l'énergie requise à la réaction de steam-reforming est transmise par la combustion du méthanol ou d'une partie de l'hydrogène produit. Ces oxydations se déroulent dans un autre réacteur. La chaleur générée peut être délivrée au « reformeur », au vaporiseur ou encore aux unités de purification des gaz [18, 19].
- transfert par récupération - échangeur de chaleur :
  - réacteur tubulaire concentrique : la réaction de SR a lieu dans la partie centrale alors que dans la partie externe soit passe un fluide caloporteur [20], soit sont brûlés du méthanol [21] ou le flux de produits après y avoir prélevé l'hydrogène [22] (cf. figure 1.4 de gauche)
  - échangeur à plaques : le transfert de chaleur se fait d'une plaque à l'autre selon la combinaison SR - combustion - SR - combustion - SR - ... [23, 24] (cf. figure 1.4 de droite)

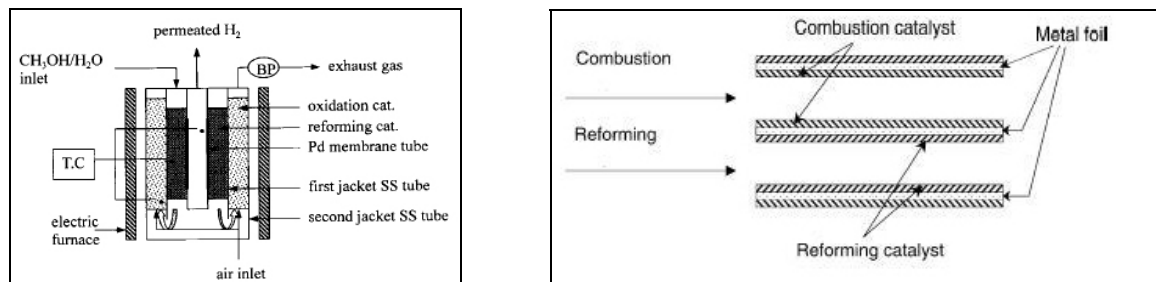


Figure 1.4 : Exemples de procédés avec échange de chaleur entre une réaction exothermique et une réaction endothermique [22, 24].

- transfert par réaction - source d'énergie directe : il s'agit du principe amélioré du réacteur HotSpot™ de Johnson-Matthey où les deux réactions (endothermique et exothermique) se déroulent dans le même réacteur sur des catalyseurs différents ou identiques selon les réactions en cours [25-27].

La source d'énergie directe a l'avantage d'être techniquement moins lourde puisqu'elle combine les deux réactions dans un réacteur unique, ce qui est non négligeable pour la génération embarquée d'hydrogène.

Un autre exemple du mode de transfert par régénération consiste en la consommation de chaleur d'une réaction fortement exothermique par la désorption de molécules inertes préalablement adsorbées sur des particules mélangées au catalyseur [17]. Ce type d'opération nécessite deux étapes : l'adsorption de l'inerte et la réaction elle-même associée à la désorption. Ce mode de transfert nommé « desorptive cooling » possède l'avantage de transférer la chaleur à l'endroit précis où cela est nécessaire, mais a l'inconvénient de travailler de manière discontinue puisqu'une régénération de l'adsorbant est nécessaire.

Contrairement au principe de « desorptive cooling » où l'échange de chaleur entre la réaction et l'adsorption se fait sur des distances microscopiques, un transfert de chaleur dans une dimension spatiale est ici nécessaire.

Diverses études sur le couplage steam-reforming/oxydation du méthanol [28, 29] ou du méthane [30] indiquent que l'oxygène est consommé en début de réacteur par l'oxydation, cette réaction étant très rapide. Dans la seconde partie du réacteur, se déroule le steam-reforming endothermique. Un transfert spatial de la chaleur est alors nécessaire.

Par conséquent, le réacteur multifonctionnel développé lors de ce travail se base davantage sur la combinaison de deux modes de transfert, qui sont celui par réaction et celui par récupération. La chaleur générée par l'oxydation (transfert par réaction) est transférée au SR par conduction thermique (transfert par récupération).

## 1.4. Principe du réacteur

Le concept du réacteur réalisé durant cette étude se base sur le brevet européen de Wolfrath, O., Kiwi-Minsker, L. et Renken, A. développé dans ce laboratoire [31].

Il s'agit de former un lit microstructuré par l'alignement de filaments catalytiques parallèlement aux parois du réacteur, comme le montre la figure 1.5.

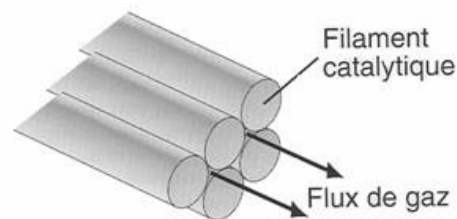


Figure 1.5 : Arrangement des filaments catalytiques laissant passer un flux axial de gaz. Tiré de [32].

Les espaces interstitiels entre ces filaments créent des microcanaux dont le diamètre dépend de celui des filaments  $d_f$  ainsi que de leur arrangement géométrique, en triangle ou en carré (figure 1.6).

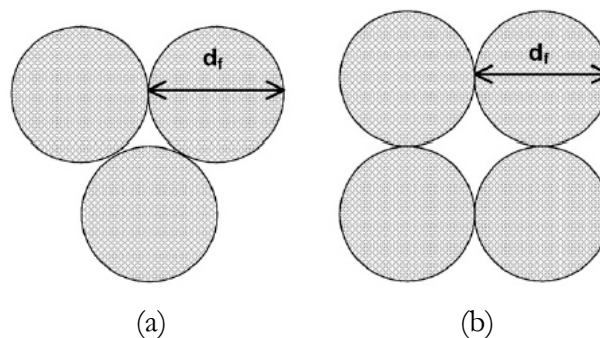


Figure 1.6 : Configurations géométriques des filaments catalytiques (a) arrangement en « triangle », (b) arrangement en « carré » [33].

Le diamètre équivalent étant défini par :  $d_{eq} = 4 \cdot \frac{\text{section}}{\text{circonférence}}$ , il est déterminé pour chacune des configurations (a) et (b) possibles comme étant :

$$(a) \quad d_{eq} = \left( \frac{2 \cdot \sqrt{3}}{\pi} - 1 \right) \cdot d_f = 0.103 \cdot d_f \quad (1.6)$$

$$(b) \quad d_{eq} = \left( \frac{4}{\pi} - 1 \right) \cdot d_f = 0.273 \cdot d_f \quad (1.7)$$

Ainsi, le diamètre des canaux formés est 4 à 10 fois plus petit que celui des filaments. Ce qui confère au lit catalytique, dans le cas où le diamètre des filaments est de l'ordre de la centaine de micromètres, des propriétés équivalentes aux réacteurs microstructurés [33].

Le principe novateur de cette étude consiste à utiliser des filaments métalliques, d'une part pour leurs qualités chimiques (composition, réactivité) et d'autre part pour leurs qualités physiques (conductivité thermique, résistances mécanique et thermique).

L'activité catalytique nécessite souvent l'effet synergique d'éléments coexistants. L'utilisation d'alliages est ainsi particulièrement avantageuse, d'autant plus qu'ils sont dotés d'un domaine de composition très large. Leur emploi est fréquent dans les applications chimiques.

Les filaments utilisés dans ce travail sont en laiton. Cet alliage de cuivre et de zinc est de composition similaire à celle des catalyseurs usuellement employés pour le SR du méthanol.

Le second avantage de cet alliage est sa haute conductivité thermique : les filaments métalliques permettent d'accroître considérablement le transfert de chaleur dans la direction axiale comme dans la direction radiale sur l'intégralité du réacteur, puisqu'ils en constituent le corps.

Dans un réacteur en lit fixe, le transfert de chaleur est souvent mauvais [20, 34-36] comme l'indique la figure 1.7. Ceci pose de sérieux problèmes d'uniformité de température (points chauds ou froids) et par conséquent de sélectivité sur la section et sur la longueur.

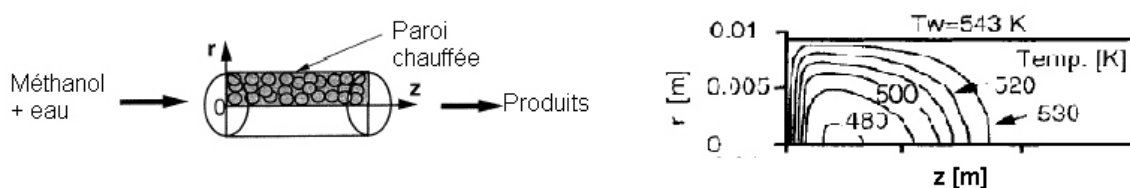


Figure 1.7 : Exemple de profils de température radial (selon  $r$ ) et axial (selon  $z$ ). Tiré de [37].

Actuellement, le profil radial de température est évité en utilisant des réacteurs de faible diamètre. Mais, si le transfert radial de chaleur est amélioré grâce aux filaments catalytiques, le diamètre du réacteur n'est plus un facteur limitant, et le scale-up s'en trouve facilité.

Quant au transfert de chaleur dans la direction axiale, celui-ci est particulièrement attractif pour le couplage de deux réactions, l'une endothermique, l'autre exothermique ; puisque, de par leurs cinétiques, elles ne se déroulent pas simultanément comme nous l'avons déjà mentionné.



## 2. THEORIE

### 2.1. Microstructures

#### 2.1.1. Catalyseurs structurés

Dans un réacteur en lit fixe, le catalyseur - sous forme de granules ou de poudre - est réparti uniformément dans le volume du réacteur. L'arrangement isotropique des particules catalytiques engendre alors une distribution irrégulière du flux. Par conséquent, les pertes de charge deviennent importantes et un profil de température et de concentration se développe le long du réacteur. A cela s'ajoutent des difficultés de chargement du catalyseur et des problèmes de séparation de celui-ci d'avec la masse réactionnelle [38].

Dans le cas de réactions rapides, la diffusion intraparticule relativement lente limite le procédé réactionnel ; diminuer la taille des particules ne fait qu'accroître la résistance au flux et de ce fait la perte de charge [39].

Pour pallier ces problèmes de suspension catalytique, des catalyseurs « structurés » ou « supportés » ont été développés.

Les monolithes constituent un bon exemple de catalyseurs structurés. Il s'agit d'une structure unitaire continue contenant des passages étroits, parallèles, droits ou en zigzag. La phase active est dispersée uniformément sur toute la structure des monolithes ou déposée sur les parois des canaux. Le monolithe peut être en céramique ou en métal.

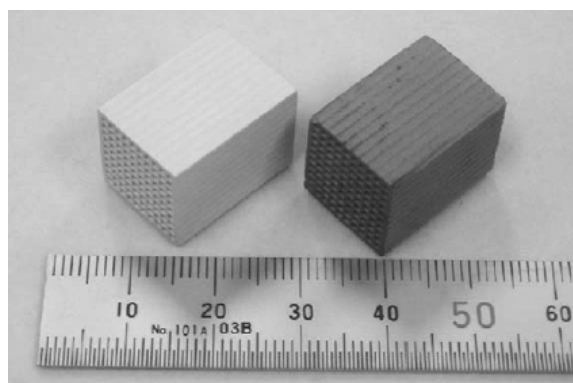


Figure 2.1 : Support monolithique. Tiré de [40].

La densité des canaux est de 15 à 78 par  $\text{cm}^2$ , ce qui représente un côté de l'ordre de 1.1 à 2.5mm. Grâce à ces canaux, le flux hydrodynamique est laminaire, de ce fait les profils de concentration et de température sont largement réduits, les pertes de charge sont de 2 à 3 fois plus petits que dans le cas de lits fixes conventionnels [41]. L'application la plus célèbre des monolithes est la combustion des gaz d'échappement des véhicules automobiles, le fameux « pot catalytique ».

Le réacteur développé dans cette étude possède les mêmes avantages que le monolithe puisqu'il est également constitué de microcanaux parallèles (figure 2.2).

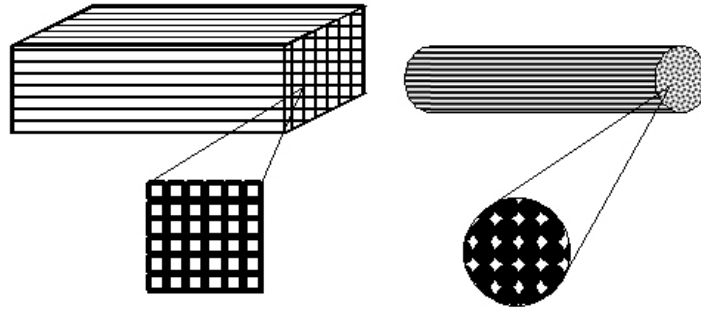


Figure 2.2 : Les microcanaux rectangulaires du monolithe et les canaux interstitiels formés par un arrangement en « carré » des filaments catalytiques.

Une autre méthode de structuration est l'utilisation d'un support catalytique à base de fibres : fibres de verre, de carbone ou métalliques.

Le choix du support fibreux dépend des conditions réactionnelles requises : les fibres de carbone ont l'avantage d'être dotées d'une haute surface spécifique et d'une très bonne résistance thermique au contraire des fibres métalliques ou de verre. Par contre ces dernières possèdent de meilleures résistances à l'étirement et au cisaillement [42].

Les fibres peuvent être traitées pour accroître leur surface spécifique. Ensuite des méthodes d'imprégnation permettent, si nécessaire, de déposer les composants actifs sur ces supports fibreux. Cette étape n'est pas toujours indispensable car les constituants des fibres métalliques peuvent être directement utilisés comme phase catalytique : par exemple, Monnerat et al. ont employé pour le craquage du méthane des grilles de nickel, dont la surface spécifique a uniquement été développée [43].

Tout comme les monolithes, la résistance interne à la diffusion et les pertes de charges sont réduites grâce à la fixation du catalyseur et aux petites dimensions du diamètre des fibres. Le domaine d'application des réacteurs structurés est très vaste de par leur géométrie variable, leur faible résistance au flux tant liquide que gazeux.

Par exemple, des grilles métalliques de palladium - rhodium sont utilisées pour l'oxydation de l'ammoniac [42], des grilles de nickel pour la production d'hydrogène par craquage du méthane [43] ou pour l'oxydation totale du propane [44].

### 2.1.2. Réacteurs microstructurés

Les réacteurs microstructurés sont caractérisés par leur structure tridimensionnelle de taille submillimétrique. Leur caractéristique principale réside dans leur rapport surface/volume considérable qui est compris entre  $10\,000$  et  $50\,000\text{m}^2/\text{m}^3$ . Cette valeur est de deux ordres de grandeur supérieure aux réacteurs conventionnels.

Les dimensions réduites de ces réacteurs impliquent des temps de diffusion très courts, l'influence du transfert de masse sur la vitesse de réaction est par conséquent fortement diminuée.

Le transfert thermique est également accru. Le coefficient de transfert de chaleur étant inversement proportionnel au diamètre du canal, la valeur pour les réacteurs microstructurés avoisinent les  $10\text{kW}/(\text{m}^2.\text{K})$ , ce qui est largement supérieur à celle des réacteurs traditionnels [45].

Les canaux étant de l'ordre de la centaine de micromètres, les microréacteurs opèrent dans des conditions de flux laminaire, par conséquent le profil de vitesse est parabolique.

Cependant, grâce au temps de diffusion radiale très court, le profil de concentration est plat ce qui résulte en une distribution de temps de séjour étroite [46]. Les réactions consécutives peuvent alors être évitées, la sélectivité en est améliorée.

De par ces propriétés, les réacteurs microstructurés sont particulièrement bien adaptés aux situations suivantes :

- réactions rapides et hautement exothermiques : le contrôle de la température est effectué de manière très précise et des températures relativement élevées peuvent être atteintes. L'évacuation de la chaleur est également facilitée, la formation de points chauds peut être évitée, les risques d'emballement thermique sont restreints [47, 48].
- réactions explosives : grâce au grand rapport surface/volume, les réactions homogènes en phase gazeuse (comme des réactions radicalaires en chaîne) sont supprimées. Il est alors possible de conduire des réactions dont le domaine de concentration se situe dans le régime d'explosion [49]. Les petites quantités de réactifs et de produits mises en jeu permettent de plus de travailler de manière sécuritaire.
- production directement sur le lieu de consommation : ce qui évite les étapes de transport et de stockage de matières dangereuses.
- développement de procédé facilité : le scale-up est remplacé par un numbering-up, c'est-à-dire une simple multiplication de l'appareil unitaire. De ce fait, la production est rendue plus flexible à la demande. [45]

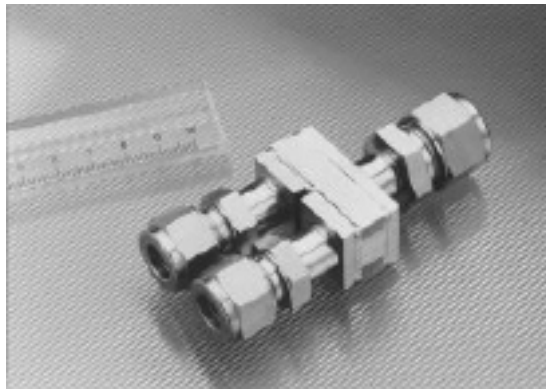
Les procédés de fabrication des réacteurs microstructurés sont en général coûteux car ils demandent un équipement spécifique. Diverses techniques sont disponibles selon la taille requise, le matériau à disposition, la complexité des structures et bien entendu le coût et le temps à disposition.

Elles font généralement intervenir un procédé lithographique au moyen d'un laser, d'un flux d'électrons, d'ions, rayons X ou UV; les supports sont en silicone, en verre.

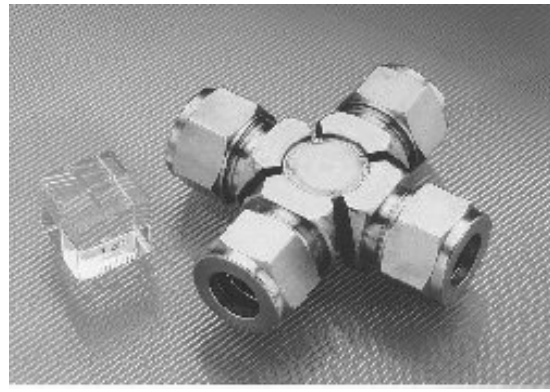
Le procédé LIGA permet de générer, grâce au modèle obtenu par lithographie, une microstructure métallique utilisée ensuite comme moule pour être répliqué.

Il existe également des procédés d'érosion par décharge électrique, de micro-usinage au laser ou au diamant [45, 49, 50].

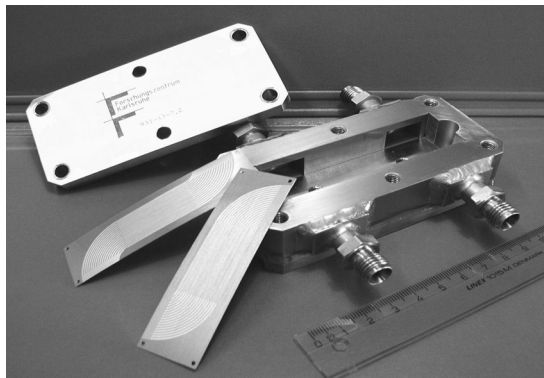
Toutes ces techniques, seules ou interconnectées entre elles, permettent de fabriquer de multiples systèmes microstructurés tels des microéchangeurs de chaleur, des micromixeurs, ou encore des microréacteurs adaptés au screening de catalyseurs [51].



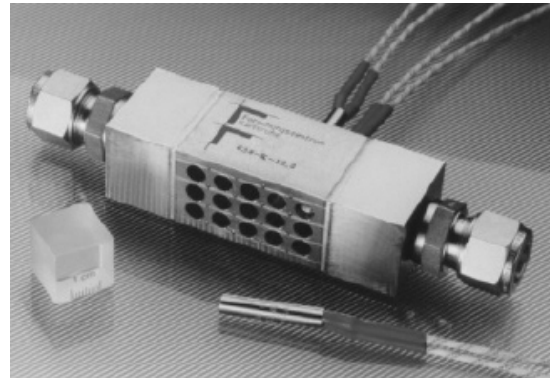
(a)



(b)



(c)



(d)

Figure 2.3 : Exemples de systèmes microstructurés : (a) micromixeur, (b) microéchangeur de chaleur à courant croisé, (c) microéchangeur de chaleur à contre courant, (d) microévaporateur. Forschungszentrum Karlsruhe.

Le problème principal de ces réacteurs microstructurés est l'introduction de la phase catalytique. Le procédé de dispersion des particules catalytiques dans tout le volume du réacteur, pareillement aux réacteurs en lit fixe, n'est pas applicable dans le cas de réacteurs microstructurés : l'irrégularité du remplissage et la maldistribution entre tous les canaux risquent de perturber l'uniformité thermique et massique propre aux microréacteurs, l'augmentation conséquente de la perte de charge désavantage d'autant plus ce procédé [45].

Des techniques spécifiques ont alors dû être développées et se sont concentrées vers l'utilisation des parois des microcanaux en tant que catalyseur. Une possibilité est de fixer directement le matériel catalytique à la surface de la microstructure par « Physical Vapor Deposition » (PVD), « Chemical Vapor Deposition » (CVD) [45], ou par déposition d'une suspension d'un catalyseur formulé [23, 46].

Une autre technique consiste à former préalablement une couche support qui sera ensuite imprégnée des composants catalytiques actifs. Cette couche support est réalisée par :

- modification de la paroi: Hönicke et Wiessmeier ont augmenté la surface spécifique des parois en aluminium du réacteur par oxydation anodique [38]
- introduction d'une couche support poreuse: grâce à des méthodes comme l'imprégnation d'une solution d'alumine qui recouvre fixement les parois [52], ou encore au procédé sol-gel qui consiste à immerger le réacteur dans un gel dont une fine couche adhère à la surface.

Ces techniques d'imprégnation ont le désavantage de ne pas être stable mécaniquement : la dilatation thermique étant propre à chaque matériau, les variations de température risquent de morceler la couche d'oxyde qui peut alors se détacher des parois.

Le concept novateur du système mis en place durant ce travail, qui consiste à utiliser des filaments catalytiques comme parois des microcanaux devrait permettre d'éviter ces problèmes d'imprégnation. Les composants actifs n'ont plus besoin d'être introduits ou déposés à la surface des canaux puisqu'ils sont les parois, ils font ainsi partie intégrante du réacteur.

## 2.2. Transfert de chaleur conductif

L'utilisation de supports catalytiques métalliques pour conduire des réactions exothermiques a été mentionnée lors des avantages liés à la structuration du catalyseur (cf. paragraphe 2.1.1).

Mais ces métaux sont aussi choisis pour leur résistance mécanique et essentiellement pour leur conductivité thermique élevée. Celle-ci permet en effet d'accroître le transfert de chaleur selon la loi de Fourier :

$$q = -\lambda \cdot \frac{dT}{dx} \quad (2.1)$$

Ce surcroît de transfert de chaleur participe tant à l'évacuation - dans le cas où un refroidissement rapide s'avère nécessaire - qu'à une distribution uniforme de la température sur toute la longueur du réacteur.

Il a en effet été prouvé qu'un support catalytique métallique permet d'unifier la température dans le réacteur.

Nagano et al. [37] ont utilisé un fil métallique, ondulé, enroulé sur lui-même et inséré dans un réacteur tubulaire. Chauffé électriquement, il permet de générer la chaleur nécessaire au steam-reforming du méthanol, ce qui permet d'atteindre, grâce à la conductivité du matériau et selon la densité de cellules, une température uniforme sur toute la longueur du réacteur.

Fichtner [30] a employé un catalyseur microstructuré en nid d'abeilles constitué d'un matériau conducteur et catalytiquement actif pour l'oxydation du méthane. Il a observé un transfert de chaleur dans la direction du flux, ce qui a permis d'éviter la formation d'un hot-spot.

Groppi et Tronconi ont réalisé de nombreuses études sur le comportement thermique d'un réacteur structuré à base d'un matériau à haute conductivité thermique [53, 54]. L'influence des propriétés des matériaux du support a été montrée expérimentalement avec l'oxydation du CO dans des conditions pour lesquelles la variation de température adiabatique atteint 700°C : un support en aluminium ( $\lambda = 200\text{W}/(\text{m.K})$ ) permet d'obtenir une température quasiment uniforme, alors que dans le cas du support en acier inoxydable ( $\lambda = 20\text{W}/(\text{m.K})$ ) les gradients de température sont significatifs : jusqu'à 115°C axialement et 30°C radialement (cf. figure 2.4).

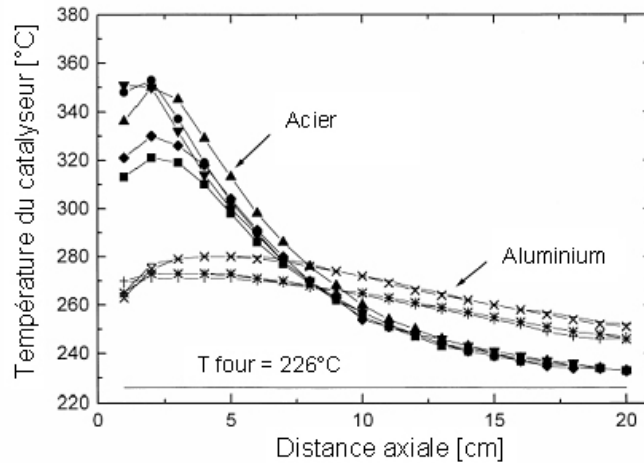


Figure 2.4 : Profils axial et radial de température. Les différents symboles pour chacun des matériaux : à la même distance axiale représentent la lecture des cinq thermocouples à différentes positions radiales. Tiré de [53].

Selon eux, la vitesse de conduction de la chaleur dépend ainsi :

- de la conductivité thermique du matériau
- de la microgéométrie du réacteur : fraction vide, fraction volumique de catalyseur
- de l'épaisseur des plaques
- du catalyseur supporté sur celles-ci : plus le catalyseur est poreux, plus le transfert de chaleur est efficace.

Toutes ces expériences montrent l'influence bénéfique d'un support catalytique à haute conductivité thermique. L'élimination du hot-spot est particulièrement avantageuse concernant la sélectivité, les vitesses des réactions et surtout la durée de vie du catalyseur si ce dernier est sensible à la température ou aux variations de température.

## 2.3. Réactions modèles

### 2.3.1. Choix du catalyseur

Différents types de catalyseurs sont envisageables pour le steam-reforming du méthanol. Le cuivre a été comparé aux métaux du groupe VIII : Ni, Pt, Pd sur un support  $\text{SiO}_2$  [55] et s'est avéré être le catalyseur le plus efficace pour le steam-reforming du méthanol : la production d'hydrogène est largement supérieure à celle des autres métaux. De plus, la haute sélectivité pour le dioxyde de carbone indique que très peu de monoxyde de carbone est formé, ce qui est très avantageux puisque ce composé est néfaste pour les piles à combustible.

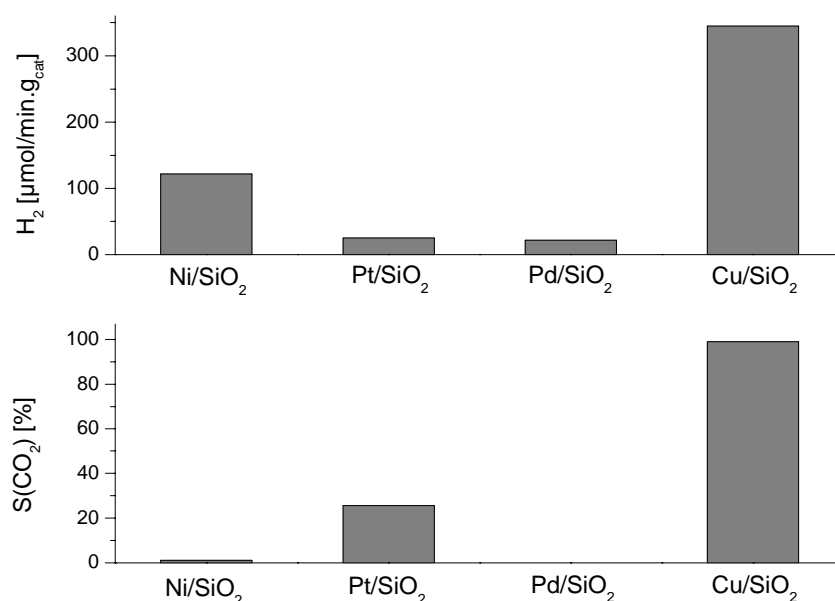


Figure 2.5 : Production d'hydrogène et sélectivité pour le dioxyde de carbone du SR du méthanol pour différents catalyseurs supportés sur  $\text{SiO}_2$ ,  $T = 493\text{K}$ . Tiré de [55].

Au vu des ces résultats (cf. figure 2.5), les fonctions catalytiques du cuivre et des autres métaux sont dissemblables vis-à-vis du méthanol. Il a en effet été prouvé que le chemin réactionnel du steam-reforming du méthanol sur les métaux du groupe VIII passe par la décomposition du méthanol suivie de la water-gas shift, ce qui explique la haute concentration de monoxyde de carbone produit. Sur un catalyseur à base de cuivre, le méthanol est déshydrogéné et non décomposé.

Une investigation des propriétés catalytiques du palladium a été effectuée par Takezawa et Iwasa [55-57]. Ce métal déposé sur différents supports a été testé pour le steam-reforming du méthanol.

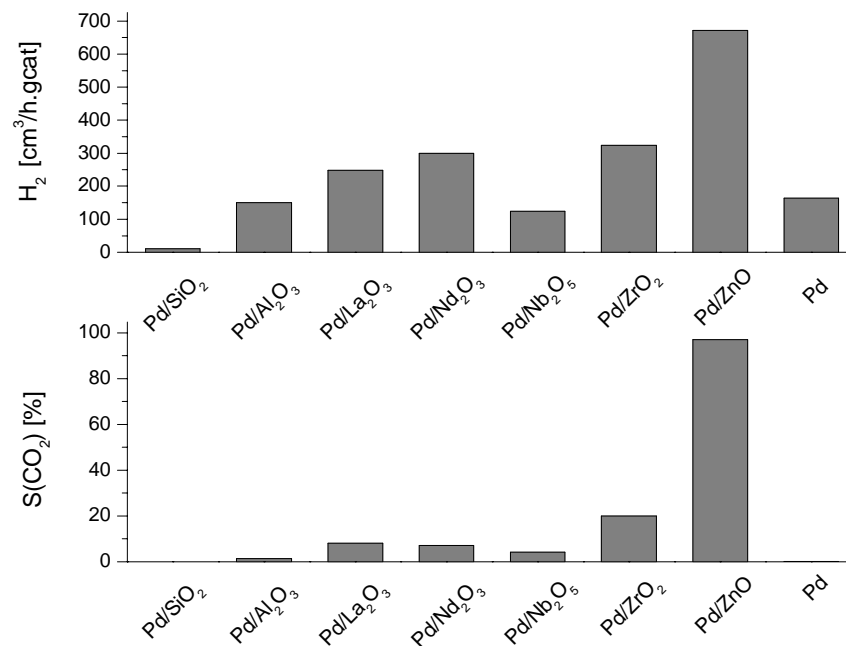


Figure 2.6 : Production d'hydrogène et sélectivité pour le dioxyde de carbone du SR du méthanol pour différents catalyseurs à base de palladium,  $T = 473\text{K}$ . Tiré de [57].

Comme l'indique la figure 2.6, le support d'oxyde de zinc permet de produire de l'hydrogène en quantité supérieure à celle des autres supports et d'inhiber la formation de monoxyde de carbone. La fonction catalytique du palladium est ainsi grandement modifiée en présence de ZnO. Ce support facilite la déshydrogénation du méthanol au détriment de la décomposition, le catalyseur Pd/ZnO a ainsi un comportement catalytique semblable à celui du cuivre [55]. Ce changement de propriétés est imputé à la formation d'un alliage métallique PdZn lors de la phase de réduction du catalyseur [56].

Bien que le catalyseur de palladium déposé sur de l'oxyde de zinc soit aussi sélectif que le cuivre, la production d'hydrogène reste inférieure [56], comme le montrent les chiffres du tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Production d'hydrogène du SR du méthanol,  $T = 493\text{K}$ . Tiré de [56].

Catalyseur	H <sub>2</sub> , $\mu\text{mol}/\text{min.g}_{\text{cat}}$
Pd/ZnO	990
Cu/ZnO/Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2140
Cu/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2570



### 2.3.2. Synthèse du méthanol

En vertu du principe de microréversibilité qui assume que les étapes de la réaction « aller » sont les mêmes que celles de la réaction « retour » (si toutes les étapes sont réversibles), il devrait être possible d'utiliser le mécanisme inverse de synthèse du méthanol pour le procédé de steam-reforming du méthanol sur le même catalyseur.

Cependant, les conditions réactionnelles du steam-reforming diffèrent de celles de la synthèse : pressions de méthanol et d'eau plus élevées, pression de monoxyde de carbone amplement plus faible. Ceci résulte en un état de surface du catalyseur manifestement différent. Ainsi l'expression de vitesse réversible de synthèse ne permet pas d'expliquer la cinétique du steam-reforming [58]. Néanmoins, la littérature sur les procédés de surface se déroulant lors de la synthèse du méthanol fournit des informations non négligeables pour le développement des mécanismes et de la cinétique du steam-reforming du méthanol.

De par son importance historique, la synthèse a été davantage étudiée. En premier lieu, la catalyse de synthèse du méthanol sera alors abordée (mécanisme réactionnel et sites actifs) pour ensuite être rapportée à celle du steam-reforming.

#### 2.3.2.1. Historique

Le méthanol est à la base d'un grand nombre de produits dérivés: formaldéhyde, méthyltertiobutylether, acide acétique, ... Sa synthèse est un procédé industriel d'importance majeure : en 2004, la production mondiale a atteint 29 millions de tonnes [59].

Elle se fait majoritairement par l'hydrogénation du monoxyde ou du dioxyde de carbone, le flux de réactifs étant généralement un mélange  $H_2/CO/CO_2$  :



L'utilisation d'un catalyseur à base de cuivre pour la synthèse du méthanol est attribuée à Patart au début du XX<sup>ème</sup> siècle [60, 61].

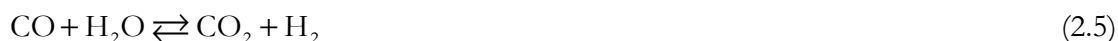
L'activité catalytique ainsi que l'effet promotionnel de l'oxyde de zinc ont ensuite été investigués par Frolich et al.. Ils ont montré, dans les années 1930, que la composition du catalyseur  $CuO/ZnO$  a une influence sur les propriétés physiques de la maille cristalline du cuivre et de celle du zinc, et que chacune de ces mailles est spécifiquement liée à une étape de la réaction.

Finalement, quelques années plus tard, Kostelitz et Huttig ont décrit la promotion synergique en les termes: « There must be specifically acting force fields built up at the copper-zinc oxide interfaces, to which a substantial part of the catalytic activity must be attributed ». Ainsi les bases d'une interaction cuivre-zinc à haute activité catalytique étaient posées.

Malgré tout, l'industrie chimique a choisi d'employer un catalyseur à base d'oxyde de zinc et de chrome dans un procédé à haute pression (200-300 atm) commercialisé en 1923 par BASF [60,

61]. Le catalyseur à base de cuivre a été jugé inutilisable à cause de sa durée de vie limitée et de sa sensibilité à l’empoisonnement chimique, plus particulièrement aux composés soufrés.

Cependant, vers 1960, le soufre a pu être éliminé du gaz naturel (CH<sub>4</sub>) dont provient le gaz de synthèse, qui constitue les réactifs de départ de la synthèse du méthanol [59, 62].



L’arrivée sur le marché de réactifs dits « propres » a ouvert la voie à un nouveau procédé de synthèse du méthanol « basse pression » implémenté par Imperial Chemical Industries (ICI). Un catalyseur ternaire à base de cuivre, d’oxyde de zinc et d’un oxyde supplémentaire stabilisant, tel l’alumine ou l’oxyde de chrome, est utilisé. Ce procédé permet non seulement d’adoucir les conditions réactionnelles à 250°C et 50atm, mais aussi d’augmenter la pureté du méthanol de ~95 à 99.5%.

Le succès du procédé basse pression a alors suscité un vif intérêt scientifique pour la compréhension du mécanisme de la réaction de synthèse du méthanol sur ce catalyseur à base de cuivre associé à différents oxydes.

Ces études sont à nouveau à l’ordre du jour suite à la politique de réduction des émissions de dioxyde de carbone, qui est en partie responsable du réchauffement climatique. En effet, la synthèse du méthanol est une alternative attrayante qui permet non seulement de consommer le dioxyde de carbone, mais aussi de « véhiculer » l’hydrogène [63].

#### 2.3.2.2. Sites actifs

Bien que le catalyseur cuivre-zinc et ses dérivés soient étudiés depuis de nombreuses années, les scientifiques ne sont toujours pas unanimes sur la nature du centre actif. La problématique principale se résume à déterminer le rôle de l’oxyde de zinc - si rôle il y a - et le degré d’oxydation du cuivre auquel imputer une activité catalytique.

Les premières études sur l’activité catalytique du couple cuivre-zinc pour la synthèse du méthanol ont été effectuées par Klier au début des années 1980 [61]. Ce dernier amène les preuves initiales de la synergie cuivre-zinc.

Ses résultats indiquent que le cuivre et l’oxyde de zinc isolés l’un de l’autre sont faiblement actifs par rapport à l’association cuivre-zinc. Klier explique que les sites de cuivre présents dans une phase d’oxyde de zinc sont seuls responsables de l’activité catalytique: le cuivre amorphe se dissoudrait dans la phase d’oxyde de zinc et se trouverait sous la forme active Cu<sup>+</sup>. Il justifie la synergie Cu-ZnO de par le mécanisme : il y aurait réaction entre le monoxyde de carbone adsorbé sur Cu(I) et l’hydrogène lié à un ZnO adjacent [61].

Suite à cette découverte, des études considérables ont été menées dans le but d’éclaircir cette synergie. Les résultats sont aussi nombreux que divergents et plusieurs hypothèses sont énoncées.

Par exemple, Wainwright et al. confirment la nécessité d'une présence simultanée de cuivre et d'oxyde de zinc [64], mais réfutent la thèse d'une solution solide de cuivre dans l'oxyde de zinc. Ils proposent un site actif situé à l'interface Cu-ZnO [65]. Ils associent d'ailleurs l'activité catalytique directement au degré d'interdispersion Cu-ZnO.

D'autres auteurs [66-68] parlent d'un effet « promotionnel » de l'oxyde de zinc sur le cuivre. Ce support jouerait le rôle de « promoteur », c'est-à-dire qu'il stabiliserait électroniquement un état instable du cuivre - tel Cu(I) - qui serait directement impliqué dans le mécanisme réactionnel.

Dans une direction diamétralement opposée, le groupe ICI représenté entre autres par Chinchin, Spencer et Waugh [69, 70] démontrent une relation linéaire entre l'activité et la surface spécifique totale du cuivre indépendante du support. Selon eux, l'espèce active pour la synthèse du méthanol est le cuivre métallique, et l'oxyde de zinc n'a pas plus d'effet promotionnel ou synergique que n'importe quel autre support (SiO<sub>2</sub>, MgO, MnO) : l'oxyde de zinc ne sert qu'à stabiliser une haute surface spécifique du cuivre, nécessaire à l'activité.

Parallèlement, Burch et al. [71] démontrent une relation linéaire entre activité et surface spécifique dépendante du support ; et l'oxyde de zinc est effectivement le support offrant la plus haute activité. Selon eux, le seul mécanisme possible permettant d'expliquer l'amélioration de l'activité grâce à l'oxyde de zinc est le spillover de l'hydrogène lui-même promu par ZnO. Ils donnent à cet oxyde un rôle de réservoir d'hydrogène atomique. Cet atome - initialement adsorbé sur le cuivre - se déplace aisément vers les sites interstitiels ou défauts de surface du zinc pour finalement soit réagir avec un intermédiaire réactionnel également adsorbé sur le zinc soit migrer vers le cuivre afin d'hydrogéner une espèce adsorbée, telle le formate.

Ces deux résultats contradictoires (relation linéaire entre activité et surface spécifique dépendante ou non du support) peuvent être rationalisés si l'on considère l'étape cinétiquement déterminante et les conditions réactionnelles [72, 73].

Le groupe ICI a travaillé à haute pression (50bar), grand rapport H<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>) et à de faibles taux de conversion (conditions I). Alors que le groupe de Burch a employé des conditions (conditions II) de faible pression, petit rapport H<sub>2</sub>/(CO+CO<sub>2</sub>) et haut taux de conversion. L'étape cinétiquement déterminante est l'hydrogénolyse du formate [70] (éq. 2.6).



Cette étape nécessite une chemisorption aisée de l'hydrogène. Elle est donc grandement facilitée dans les conditions I puisque la pression est élevée. Ce qui n'est pas le cas des conditions II où l'étape cinétiquement déterminante devient alors la chemisorption de l'hydrogène. Cela permet d'expliquer pour un support « inerte », comme SiO<sub>2</sub> par exemple, la différence d'activité entre les conditions I et II. Mais dans le cas d'un support d'oxyde de zinc, l'activité catalytique dans les conditions II est tout autant élevée que dans les conditions I : l'étape cinétiquement déterminante reste l'hydrogénolyse du formate. Une autre source d'hydrogène doit alors être disponible et la migration de celui-ci de l'oxyde de zinc au cuivre est une alternative plausible. Ce qui rejoint l'hypothèse de Burch et permet de réconcilier les théories précédemment citées.

Cependant, au début des années 1990, Nakamura, Fujitani et associés présentent un tout autre mécanisme. Ils observent une migration de particules  $ZnO_x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) provenant de l'oxyde de zinc vers la surface du cuivre [74, 75]. Une augmentation de la taille de la maille cristalline du cuivre avec le pourcentage de zinc tend à montrer que les espèces  $ZnO_x$  se dissolvent dans le bulk de cuivre. Effectivement, un alliage Cu-Zn est formé suite à une réduction à haute température. Une oxydation additionnelle engendre la création de sites  $Cu^+-O-Zn$ , considérés comme sites actifs. Ils montrent en effet que cet alliage Cu-Zn accroît la dispersion du cuivre et améliore l'activité catalytique pour la synthèse du méthanol [75].

D'autre part, les auteurs assument que le cuivre électrodéficient et le cuivre métallique sont tous deux nécessaires à l'activité catalytique, celle-ci étant contrôlée par le rapport  $Cu(I)/Cu(0)$  [76]. Ils observent effectivement que l'activité spécifique de synthèse du méthanol augmente puis diminue en fonction du taux d'occupation en oxygène, par conséquent en fonction de la présence de  $Cu(I)$ : les formes ionique et métallique du cuivre sont donc actives.

La dissolution de zinc dans les particules de cuivre a été confirmée par Günter (à raison de 5% de zinc) [77], mais la formation d'un alliage cuivre-zinc avait déjà été observée en 1974 par van Herwijnen [78].

### *2.3.2.3. Mécanisme réactionnel*

Bien que le chemin réactionnel étant historiquement considéré comme la réaction entre  $CO$  et  $H_2$  [61], un marquage isotopique a cependant prouvé que le précurseur du méthanol est le dioxyde de carbone [60], le monoxyde de carbone ne servant qu'à maintenir le cuivre sous forme réduite [70].

Lors des premières études sur la synthèse du méthanol, Klier [61] propose un mécanisme passant par un intermédiaire de type formate  $HCOO^-$ .

La présence de cette espèce est confirmée en 1992 par Waugh et al. [70, 79] : la combinaison des techniques de TPR et de FTIR leur permet d'observer la migration de formate unidenté au cuivre vers un formate bidenté à l'interface cuivre-zinc.

En 1996, Joo et al. [80], ayant aussi démontré cette migration, proposent le mécanisme de la figure 2.7.

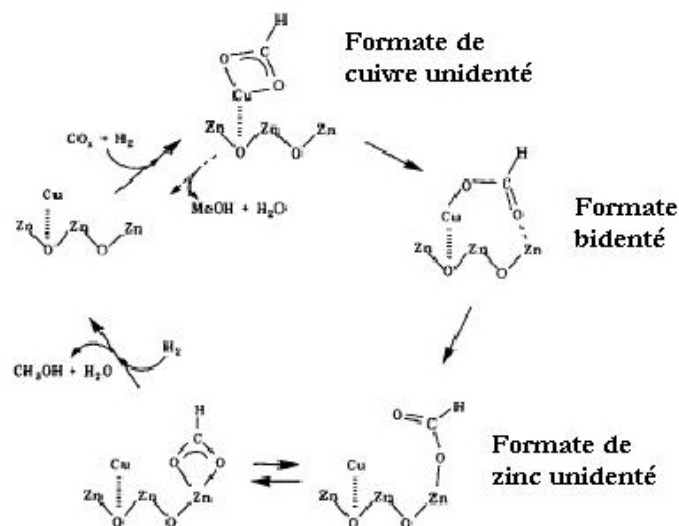


Figure 2.7 : Migration du formate du cuivre au zinc. Tiré de [80].

L'hydrogénation du formate ne peut se faire que lorsque ce dernier est coordonné au zinc: le formate de cuivre se décompose en acide formique alors que le formate de zinc produit du méthanol.

La raison de cette sélectivité réside dans la grandeur des potentiels de réduction : le potentiel de réduction du cuivre est élevé, et celui-ci se réduit donc déjà à de faibles températures libérant alors le formate sous forme d'acide formique. Au contraire, le zinc, ayant un potentiel de réduction plus bas, peut atteindre de plus hautes températures sans se réduire, ce qui permet au formate coordonné au zinc d'accéder lui aussi des températures suffisamment élevées pour être réduit en méthanol ou méthylformate [80].

La présence de formate bidenté ainsi que l'hydrogénation sélective ont également été observées par Nakamura et Fujitani [81, 82] qui complètent le mécanisme en y introduisant la dissociation de l'hydrogène moléculaire sur le cuivre métallique

En effet, le spillover de l'hydrogène est fréquemment mentionné dans les études de synthèse du méthanol [83]. Burch, en particulier, propose le spillover de l'hydrogène du cuivre au zinc, suivi éventuellement du spillover retour afin d'hydrogéner les espèces adsorbées sur le cuivre [71].

Le spillover de l'hydrogène est un des spillovers les plus fréquents et rapides, l'hydrogénation due à un hydrogène ayant effectué un spillover a déjà été observée et ce phénomène a souvent permis d'expliquer la forte coopération entre deux phases catalytiques [83].

En résumé, la synergie cuivre-zinc a deux origines :

- la migration du formate
- le spillover de l'hydrogène.

### 2.3.3. Steam-reforming du méthanol

Le catalyseur cuivre-zinc possédant également une haute activité pour la réaction de steam-reforming du méthanol, il reste à savoir si les propriétés énoncées pour la synthèse du méthanol sont toujours valables pour le steam-reforming : Cu(0) et/ou Cu(I) comme espèces actives, site actif localisé à l'interface cuivre-zinc, mécanisme réactionnel faisant intervenir le spillover de l'hydrogène et un intermédiaire à base de formate.

#### 2.3.3.1. *Site actif*

##### **Etat d'oxydation**

L'utilisation simultanée de la diffraction et de la spectroscopie d'absorption des rayons X a permis à Günter [84, 85] de remarquer que le catalyseur Cu/ZnO n'est actif pour le steam-reforming du méthanol que lorsque le cuivre se trouve sous sa forme réduite.

L'ajout d'oxygène lors de la réaction oxyde le cuivre métallique en Cu(I), puis Cu(II), ce qui résulte en une perte de l'activité pour le steam-reforming. Après arrêt de l'oxygène, le catalyseur se réduit et la réaction de steam-reforming reprend lorsque le pourcentage de cuivre métallique par rapport aux autres états du cuivre atteint 90%.

Günter conclue alors que les particules de cuivre métallique sur l'oxyde de zinc constituent la phase active du catalyseur pour le steam-reforming du méthanol. L'activité catalytique pour le steam-reforming du méthanol liée à la présence de cuivre métallique a également été déterminée par d'autres auteurs [86-90].

Le cuivre métallique ne fait cependant pas l'unanimité. L'origine de l'activité catalytique provient d'un des degrés d'oxydation positif du cuivre selon [51, 91, 92]. Idem et Bakhshi [93] proposent que l'activité est fonction du rapport Cu(I)/Cu(0) et augmente avec celui-ci, chacun des états d'oxydation favorisant une des étapes du chemin réactionnel : le cuivre oxydé facilite la dissociation de l'eau et le cuivre métallique permet la déshydrogénation du méthoxy adsorbé.

##### **Interaction cuivre-zinc**

La synergie cuivre-zinc a déjà été présentée comme jouant un rôle primordial lors de la synthèse du méthanol. De même, dans le cas du steam-reforming, l'interaction électronique Cu-Zn est considérée comme à l'origine du site actif.

Le zinc influence les propriétés physiques et électroniques du catalyseur. Il joue un rôle dans :

- l'augmentation de la dispersion du cuivre et de la surface spécifique [94]
- la formation et la stabilisation de Cu(I) [95, 96]
- le spillover [97]
- la diminution de la température de réduction de l'oxyde de cuivre par rapport à de l'oxyde de cuivre pur [98-101].

Les effets du zinc ont été expliqués par Günter et al.. Ils proposent que la dissolution de zinc dans les particules de cuivre crée des microtensions dans ces dernières améliorant l'activité tant de

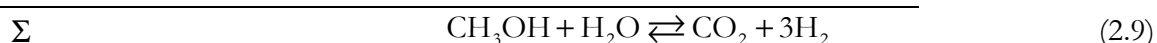
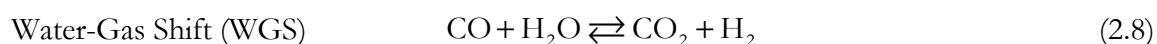
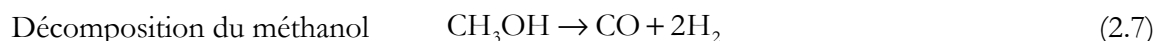
la synthèse que du steam-reforming du méthanol [77, 84]. Ce concept de désordre structurel a été observé par d'autres auteurs [100, 102] et prouvé expérimentalement par Schlögl pour la réaction de steam-reforming du méthanol [103].

### 2.3.3.2. Mécanisme réactionnel

Deux chemins réactionnels principaux sont fréquemment cités dans la littérature : (i) la séquence décomposition – water-gas shift et (ii) un mécanisme de déshydrogénation du méthanol en méthylformate.

#### Mécanisme séquentiel

Puisque la réaction de steam-reforming est algébriquement l'inverse de la synthèse du méthanol et qu'un catalyseur à base de cuivre est également utilisé pour la réaction de water-gas shift, Santacesaria a postulé, au début des années 1980, un mécanisme de réactions consécutives [104]:



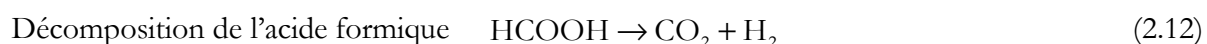
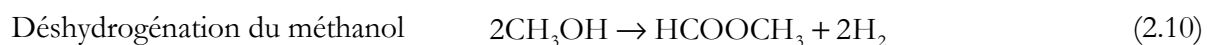
Cependant, avec la modification du mécanisme de synthèse du méthanol (hydrogénation du  $\text{CO}_2$  à la place du CO), le chemin réactionnel du steam-reforming a lui aussi été reconsidéré.

Amphlett a effectivement révisé le chemin réactionnel: steam-reforming et décomposition du méthanol se déroulent de manière parallèle et non pas consécutive, et l'ajustement CO/ $\text{CO}_2$  se fait par la WGS [105].

Peppley et al. proposent un modèle cinétique qui tient compte des 3 réactions : steam-reforming, décomposition et water-gas shift. La WGS étant plus rapide que la décomposition, elle s'avère être déterminante pour la production du monoxyde de carbone. Cependant, ils observent une décomposition du méthanol notable à faible taux de conversion. Celle-ci étant ainsi responsable d'une partie du CO formé, elle doit être incluse dans leur modèle. Le modèle cinétique qu'ils ont développé inclue un mécanisme de surface avec deux phases actives: une première pour la décomposition du méthanol et une seconde commune au steam-reforming et à la water-gas shift [58, 106].

#### Chemin du méthylformate

La présence de méthylformate comme intermédiaire a été découverte par Takahashi et al. [107] qui ont modifié le schéma réactionnel :



Les auteurs ont confirmé expérimentalement ce mécanisme en ajoutant du monoxyde de carbone dans le mélange réactionnel : le CO n'a pas été consommé ni la vitesse de réaction modifiée. Ceci indique que la WGS n'intervient pas dans les conditions réactionnelles tant que méthanol et eau sont présents. Jiang et al., qui ont itéré l'expérience, expliquent ce phénomène par une adsorption compétitive: l'absence de conversion du CO est dû à un blocage des sites actifs par des espèces s'adsorbant plus fortement que le monoxyde de carbone comme le méthanol ou le méthylformate [108].

La présence, en faible quantité, de méthylformate et d'acide formique lors des réactions mettant en jeu l'eau et le méthanol sur un catalyseur à base de cuivre corrobore ce chemin réactionnel [87, 102, 109, 110].

### 2.3.3.3. Cinétique

De nombreuses cinétiques ont déjà été déterminées sur différents types de catalyseur. Les paramètres principaux sont résumés dans le tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Paramètres cinétiques de la réaction de steam-reforming du méthanol selon la littérature.

Catalyseur	T, °C	$n_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$n_{\text{H}_2\text{O}}$	$n_{\text{CO}_2}$	$n_{\text{H}_2}$	$E_A$ , kJ/mol	Réf.
Cu/ZnO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Süd-Chemie C18-7	230-275	0.4	0	-	-	83 ± 3.5%	[111]
Cu/ZnO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	175-220	-	-	-	-	100.9	[35]
Süd-Chemie	245-275	0.7	0.1	-	-0.2	76.9	[112]
G66-MR	230-300	0.6±0.1	0.4±0.1	0	0	76	[113]
Cu/Al/Mn	170-200	0.04 ±0.05	-	-	-	79 ± 9	[93]
	200-250	0.28 ±0.10	-	-0.99±0.16	-	78 ± 10	[93]
Cu/ZnO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	170-260	0.26	0.03	0	-0.20	105.1	[108]
BASF	225-250	0.63	0.39	-0.23	-0.07	74.2	[114]
	160-260	-	-	-	-	102.8	[58]

L'étape cinétiquement limitante a été déterminée comme étant la déshydrogénation du méthanol [58, 115].



#### 2.3.4. Steam-reforming oxydatif

Contrairement aux expériences de Günter [84, 85], il a été observé que le catalyseur à base de cuivre est actif pour la production d'hydrogène en présence d'oxygène. Cependant, le mécanisme est plus complexe : l'oxygène, selon sa concentration, modifie la surface catalytique et par conséquent la distribution des produits [86, 87, 101, 102, 109, 110, 116-122].

Il a en effet été montré que l'activité dépend essentiellement de la quantité d'oxygène introduite dans le mélange réactionnel. D'une part, le catalyseur peut être oxydé [111, 118, 119], et le cuivre (II) a été déterminé comme étant inactif pour la réaction de steam-reforming oxydatif [35, 87, 116, 119]. Parallèlement, lors des études de l'oxydation partielle du méthanol sur ce même type de catalyseur, la production d'hydrogène est nulle en présence de Cu(II), l'oxydation totale prédomine [96, 97, 123, 124]. D'autre part, il peut y avoir combustion de l'hydrogène formé [101, 110, 121, 122]. Ainsi, la valeur choisie pour le rapport oxygène/méthanol du flux réactionnel est relativement faible : elle est généralement comprise entre 0.125 et 0.3 [35, 101, 102, 109, 110, 120-122].

La réaction de steam-reforming oxydatif se fait en deux étapes successives [28, 35, 87, 90, 109] :

- l'oxydation du méthanol qui consomme très rapidement tout l'oxygène disponible
- le steam-reforming du méthanol.

Lors de la première étape, la consommation de l'oxygène peut se faire par l'oxydation totale ou partielle. Dans le but de les distinguer, Geissler [111] a mesuré le rapport  $H_2/CO_2$  produit à un taux de conversion en oxygène inférieur à 100%. Ce rapport étant quasi nul, la conversion du méthanol se fait via l'oxydation totale, l'hydrogène produit provient alors essentiellement du steam-reforming. Cette conclusion est en accord avec d'autres publications [87, 110].

Une étude cinétique a été effectuée à de faibles taux de conversion, l'énergie d'activation a été évaluée à  $115 \pm 6$  kJ/mol et les ordres partiels suivants ont pu être déterminés [87] :

$$\begin{aligned}n_{CH_3OH} &= 0.18 \\n_{O_2} &= 0.18 \\n_{H_2O} &= -0.14\end{aligned}$$

La valeur négative pour l'eau est due, selon les auteurs, soit à une adsorption compétitive, soit à l'inhibition de la désorption de l'eau formée lors de l'oxydation totale à cause de la grande concentration d'eau déjà présente dans le mélange réactionnel.

### 2.3.5. Réseau de réactions

Même si le mécanisme réactionnel du SR n'est pas la séquence décomposition du méthanol - WGS, ces deux réactions doivent être considérées puisqu'elles font intervenir la présence de monoxyde de carbone, produit néfaste au bon fonctionnement des piles à combustible [106].

#### 2.3.5.1. Décomposition du méthanol



Cette réaction se déroule essentiellement sur un catalyseur réduit : le cuivre métallique a été déterminé comme l'espèce active pour la décomposition du méthanol [98, 119]. Il a été trouvé que le méthylformate est un intermédiaire de réaction [92, 98, 124]:



#### 2.3.5.2. Water-gas shift



Le catalyseur cuivre-zinc-aluminium (CZA) est utilisé depuis les années 1960 pour la réaction de WGS dans le but de purifier l'hydrogène nécessaire à la production d'ammoniac [125-127]. Ce catalyseur s'avère effectivement très actif pour la réaction « aller » comme pour la réaction « retour » [128, 129]. Diverses études cinétiques fournissent les ordres de réaction et énergies d'activation répertoriées dans le tableau 2.3.

Tableau 2.3 : Paramètres cinétiques des réactions de water-gas shift et reverse water-gas shift selon la littérature.

	WGS				RWGS		
$n_{\text{CO}}$	1	0.45-1.08	1	-	-	-	-
$n_{\text{H}_2\text{O}}$	1	0.07-0.55	1.4	-	-	-	-
$n_{\text{CO}_2}$	-	-	-0.7	-	-	1	0.3
$n_{\text{H}_2}$	-	-	-0.9	-	-	0	0.8
$E_A$ , kJ/mol	47.4	-	86.5	67	108	-	-
Conditions	200-250°C				H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> >3		H <sub>2</sub> /CO <sub>2</sub> <3
Référence	[130]	[127]	[126]	[113]	[113]	[125]	[125]

Le changement des ordres de réaction avec la température ainsi qu'avec le rapport des réactants reflète la nature complexe du chemin réactionnel.

La réaction procède via un mécanisme rédox de surface, il s'agit d'un mécanisme régénératif où le cuivre est oxydé puis réduit [58, 125, 126, 127], le site actif étant le cuivre métallique [126, 129].

## 2.3.6. Produits secondaires

### 2.3.6.1. Monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone peut être formé :

- soit par la décomposition du méthanol ou du méthylformate [92, 97, 115, 131] (bien qu'il ait été montré que, lors de la réaction de steam-reforming du méthanol, la décomposition du méthanol est très peu active [90, 106]) :

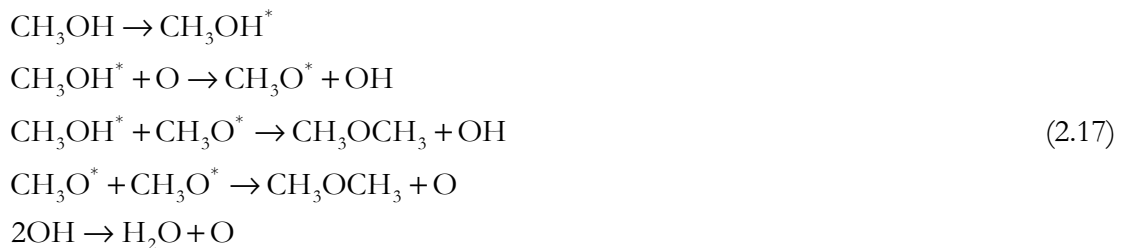


- soit par la réaction de reverse water-gas shift à des temps de passage longs et lorsque la quasi-totalité du méthanol est consommée [23, 35, 99, 113].

### 2.3.6.2. Diméthyléther

La présence de diméthyléther est observée en petite quantité, à basse température et faible taux de conversion du méthanol [72, 109, 110, 132].

Sa formation est due à la déshydratation du méthanol sur des sites catalytiques acides (\*), comme l'alumine [72, 95, 131, 133] :

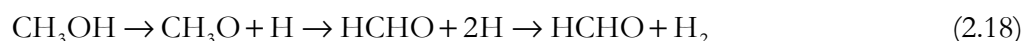


Le catalyseur Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est donc potentiellement actif pour la production de diméthyléther. Cependant, l'acidité de l'alumine est en partie neutralisée par l'oxyde de zinc, ce qui explique la quantité limitée de diméthyléther produit [72].

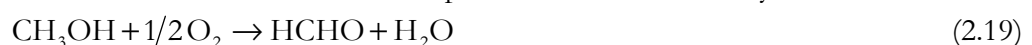
### 2.3.6.3. Formaldéhyde

Le formaldéhyde peut être produit par :

- déshydrogénation du méthanol [93, 124, 131, 132]



- oxydation partielle du méthanol [96, 118, 134]. Cette réaction sur un catalyseur à base de cuivre est d'ailleurs l'une des méthodes de production du formaldéhyde.



## 2.4. Catalyseurs

### 2.4.1. Désactivation

Le catalyseur bimétallique cuivre-zinc tend à désactiver lors de la réaction de steam-reforming du méthanol : une diminution exponentielle de l'activité en fonction du temps a été observée expérimentalement [63, 98, 113], le temps de demi-vie a été déterminé à 24h à 280°C alors qu'il est de deux semaines à 240°C et qu'aucune désactivation n'est visible à 200°C [135].

Bien que tous s'accordent sur le fait que l'activité catalytique diminue en fonction du temps, il y a des divergences quant à l'évolution des sélectivités. Certains observent une diminution de la production d'hydrogène [135], pour d'autres elle est stable [103]. Il en est de même pour la production de monoxyde de carbone [135, 136].

Il est donc probable que les mécanismes de désactivation soient différents selon le type de catalyseur, le procédé de fabrication, le traitement d'activation, les conditions réactionnelles.

De manière générale, il existe trois types de désactivation : chimique (empoisonnement), mécanique (déposition de carbone) et thermique.

#### Désactivation chimique

Dans le cas d'un catalyseur cuivre-zinc, l'empoisonnement est envisageable. Par exemple le sulfure occasionne une intense désactivation de par son affinité avec chacun des composants actifs :



Ce composé doit être maintenu à une concentration inférieure à 0.1ppm.

Le chlore peut également causer un empoisonnement du catalyseur, soit par adsorption sur les sites actifs, soit par formation de  $\text{CuCl}_2$ , de  $\text{CuCl}$  ou  $\text{ZnCl}_2$  (à bas points de fusion, ce qui accélère le sintering). La concentration de chlore ne doit, par conséquent, pas dépasser 1ppb [133, 136].

Cependant, le déclin brutal de l'activité catalytique provoqué par un empoisonnement (figure 2.8) ne correspond pas aux observations expérimentales de la désactivation qui indiquent une diminution de type exponentielle.

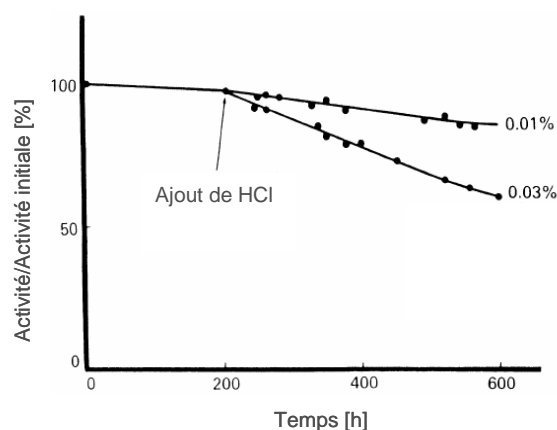


Figure 2.8 : Désactivation par empoisonnement. Tiré de [133].

### Désactivation mécanique

Le cuivre n'a pas une forte activité à briser des liaisons C-O ou à former des liaisons C-C [133]. Néanmoins, il est probable que du carbone se dépose sur des sites acides comme l'alumine. Les métaux de transition présents peuvent cependant servir de source d'hydrogène ou d'oxygène pour, grâce au phénomène de spillover, hydrogéner ou oxyder le carbone déposé [83]. Ce phénomène qui joue déjà un rôle dans le mécanisme réactionnel, comme précédemment mentionné, pourrait également éviter la formation de coke.

### Désactivation thermique

La désactivation de type thermique « thermal sintering » correspond à une croissance des particules métalliques sur un support catalytique provoquant une diminution de la surface spécifique. Le sintering est un phénomène dynamique qui augmente avec la température selon la loi d'Arrhenius, il faut donc travailler à basse température.

Le cuivre est un métal hautement sensible au sintering. Twigg et Spencer [133] proposent un ordre de stabilité face au sintering où le cuivre, en partie à cause de sa basse température de fusion se situe au bas de l'échelle : Ag < Cu < Au < Pd < Fe < Ni < Co < Pt < Ru < Os < Re. Une diminution des surfaces spécifiques totale et du cuivre est effectivement observée lors des études sur la désactivation [61, 96, 133, 136]. Le sintering des particules de cuivre est ainsi proposé comme l'une des causes principales de désactivation.

Il a été montré que la stabilité thermique dépend non seulement de la composition mais aussi des procédés de préparation [133].

Des hypothèses supplémentaires à l'origine de la désactivation sont également citées [78, 89, 98, 132, 137]:

- la formation d'un alliage cuivre-zinc qui diminue la quantité de sites actifs
- la réduction de l'oxyde de zinc en zinc métallique
- la réduction de l'oxyde de cuivre si l'activité catalytique est due à  $\text{Cu}^{2+}$ .

Toutes ces observations tendent à montrer que l'interaction Cu-Zn est modifiée au cours de la réaction, ce qui altère fortement l'activité catalytique au vu de l'importance que cette interaction a au niveau du mécanisme réactionnel.

#### 2.4.2. Additifs

Le dopage du catalyseur à base de cuivre permet de pallier au problème de désactivation mais également d'accroître encore l'activité catalytique.

De manière générale, les dopants jouent le rôle de dispersant, de stabilisant. Ils permettent de diminuer la taille des particules de cuivre, ce qui augmente la dispersion, donc la surface spécifique et par conséquent l'activité catalytique. Ils stabilisent également la structure, empêchant le sintering. Cet effet a été observé avec de nombreux dopants tels :

- l'alumine [61, 63, 94, 99, 123]
- le chrome [63, 132, 138, 139]
- le zirconium [63, 95, 99, 102, 140-143, 144 ]
- le gallium [63]
- le silicium [132, 137]
- le baryum [132]
- le manganèse [132]
- le cérium [109]
- le nickel [98]

L'activité catalytique augmente avec la concentration en additifs. Mais, si cette dernière devient trop élevée, des sites actifs sont bloqués, diminuant la surface spécifique et par conséquent l'activité catalytique. Une concentration optimale a été déterminée pour divers dopants : Al = 10%, Cr = 0.5%, Zr = 1-2%, Si = 0.7%.

L'amélioration de l'activité par l'augmentation de la dispersion et la stabilisation de la structure peut être physique : comme avec l'alumine ou le chrome grâce à la formation de spinelles  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  [61, 123, 145].

Mais la hausse de l'activité catalytique peut aussi avoir une origine électronique : le dopant joue le rôle de promoteur. Diverses observations montrent que la température de réductibilité du cuivre est affectée par l'ajout d'aluminium [123, 124], de zirconium [99, 140, 141] ou de palladium [145]. Une modification de l'état d'oxydation du cuivre, plus spécifiquement du rapport Cu(I)/Cu(0) est observée dans le cas de catalyseur dopé au chrome [63], au gallium [63], au zirconium [95], au cérium [51] et au sodium [123].

Ces deux effets peuvent être expliqués par la théorie du spillover :

- spillover de l'hydrogène : lors de la phase de réduction, l'hydrogène atomique s'adsorbe plus aisément sur le métal ajouté que sur le cuivre, il effectue ensuite un spillover du dopant vers le cuivre, augmentant ainsi la proportion de cuivre métallique [83, 145]
- spillover de l'oxygène de l'oxyde métallique du dopant vers le cuivre métallique, formant du Cu(I) [51].

Les propriétés électroniques du cuivre semblent ainsi pouvoir être modifiées selon le type de dopant utilisé.

### 2.4.3. Préparation

#### Généralités

La méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytiques. Elle consiste en trois étapes [146] :

- la préparation du précurseur : synthèse chimique.
- la calcination: la décomposition thermique du précurseur permet la formation d'oxydes de différentes structures (taille des cristaux, surface spécifique) dépendantes des conditions de calcination. Elle se fait habituellement dans l'air entre 350 et 500°C. La durée est de 3h en général mais peut atteindre 12h.
- l'activation du catalyseur : dans le cas du catalyseur CZA, il s'agit généralement de la réduction de l'oxyde de cuivre en présence d'hydrogène pour former les espèces catalytiques actives. Une rampe de température est effectuée jusqu'à 250-350°C, valeur ensuite maintenue durant 1 à 2h.

La température du prétraitement est un point critique car une valeur trop élevée peut causer le sintering du cuivre ou une réduction du zinc sous forme d'un alliage avec le cuivre [63].

Le type de structure de la maille cristalline joue également un rôle fondamental. Ainsi, la composition du catalyseur est un facteur déterminant. Cependant, divers rapports optimaux cuivre/zinc ont été relevés dans la littérature : 30/70 [61], 60/40 [75, 84, 100], 80/20 [77].

Il n'existe visiblement pas de rapport « idéal », l'activité catalytique étant liée à la structure et cette dernière étant dépendante du type de précurseur utilisé lors de la préparation [75, 89]. Ainsi Shen et al [89] ont montré que deux catalyseurs de composition identique peuvent présenter une activité dissemblable. Les auteurs présument également que l'activité est corrélée au rapport Cu/Zn de surface qui peut différer de celui de l'intérieur du catalyseur.

Différentes méthodes de synthèse chimique et de traitement d'un support métallique pour obtenir un catalyseur cuivre-zinc (-aluminium) sont répertoriés dans les tableaux 2.4 et 2.5.

Toutes ces méthodes sont généralement suivies d'une étape de rinçage à l'eau distillée ainsi que d'un séchage dans l'air à une température comprise entre 70 et 110°C durant 12h.

La méthode de coprécipitation est très fréquemment utilisée et donc largement étudiée. Il a été montré que le pH, la vitesse d'agitation et d'addition ainsi que la durée de « vieillissement » du précipité sont des facteurs essentiels [72, 89].

Tableau 2.4 : Méthodes de préparation d'un catalyseur CZA.

Méthode	Précurseur	Agent actif	T, °C	Référence
Coprécipitation	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> +NaOH,	60-70	[61, 75, 89, 94, 100, 101, 123, 124, 143, 147]
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	NaHCO <sub>3</sub> ou		
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> pH=7-9		
Décomposition thermique	Hydroxycarbonates de cuivre et de zinc	-	350	[68]
Précipitation homogène	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Urée	90	[94]
Microémulsion	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Acide oxalique	n.i.	[147]
Imprégnation	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	20-95	[91, 101, 148 ]
	Na <sub>2</sub> Zn(OH) <sub>4</sub>	NaOH	50	[128]
	NaCrO <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu	NH <sub>3</sub>	n.i.	[44]

Tableau 2.5 : Méthodes de préparation d'un catalyseur CZA à base d'un support métallique.

Méthode	Support	Agent actif	Conditions	Référence
Leaching selon Raney	CuAl	NaOH	0 - 50°C	[65, 128, 129,
	CuAlZn		72h	138, 139, 142]
	Al	ZnO, Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	20°C	[148]
		NaOH, HCHO	30min	
Electrochimique	CuAl	HCl	2 h	[44, 149]
	CuZn	HCl	n.i.	[150]
	CuZr	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CuSO <sub>4</sub>	E=0.47V	[151]
	Ni	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Cu	E=0.57V	[44]
	CuZn	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	n.i.	[150]



## Leaching selon Raney

Afin de développer un réacteur microstructuré à multicanaux, un traitement préalable des filaments métalliques de laiton est indispensable pour rendre cet alliage catalytiquement actif, mais aussi pour accroître leur surface spécifique.

Effectivement, la surface géométrique d'un fil de 0.5mm de diamètre est de l'ordre de  $10^{-3} \text{m}^2/\text{g}$ . Pour augmenter cette valeur au niveau de celle d'un catalyseur commercial ou préparé selon les méthodes du tableau 2.5, il s'avère nécessaire de développer la structure de surface des filaments. La méthode la plus adéquate est le leaching de Raney. Cette technique permet de créer une couche métallique poreuse avec une phase active, hautement dispersée, chimiquement et thermiquement stable sans pour autant modifier les propriétés de la partie centrale du filament métallique, maintenant ainsi l'aptitude au transfert de chaleur axial.

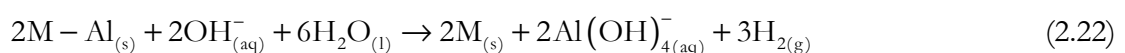
Le leaching de Raney requiert la présence d'aluminium. Initialement, cet élément était incorporé au métal en le fondant avec l'alliage, mais ce procédé a le grand désavantage de créer des inhomogénéités de phase [65, 128, 139, 152].

Une technique plus élégante consiste à recouvrir d'aluminium une pièce métallique par diffusion. Cette technique, nommée « cémentation », est surtout utilisée pour la protection de superalliages à haute température. Les revêtements métalliques sont élaborés par diffusion entre l'élément protecteur et le matériau des pièces à revêtir. Dans le cas de l'aluminium, une couche d'alumine est formée et permet d'isoler la pièce de l'atmosphère.

L'aluminisation d'un matériau nécessite un mélange de poudre d'aluminium, d'alumine (dispersant) et d'une petite quantité d'un sel halogéné (activateur) tel  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AlF}_3$ . La pièce à revêtir, placée à l'intérieur d'un autoclave scellé, est recouverte du mélange et chauffée à une température comprise entre 600 et 1000°C. A cette température, l'aluminium réagit avec les vapeurs de  $\text{HCl}$ , provenant de la dissociation de l'activateur, pour former des chlorures d'aluminium  $\text{AlCl}_x$ . Ces derniers sont volatils et peuvent se déposer à la surface du substrat métallique pour former le revêtement via une réaction d'oxydoréduction.

La diffusion dans la phase solide permet la formation d'un composé intermétallique ou solution solide de plusieurs dizaines de micromètres. L'épaisseur de la phase dépend du temps de réaction, de la température, la concentration en aluminium dans le mélange et du type d'activateur utilisé [44, 153].

Cette étape de cémentation est suivie d'un leaching de l'aluminium préalablement incorporé. Ceci permet ainsi d'obtenir une structure de surface poreuse de composition identique à l'alliage initial additionnée de traces d'aluminium. Cette technique, établie par Raney (brevet déposé en 1925), consiste à dissoudre sélectivement l'aluminium d'un alliage (initialement NiAl) dans une solution aqueuse de  $\text{NaOH}$ . La réaction générale est la suivante (eq. 2.22) [152] :



La température de leaching influence fortement la taille des pores et la surface spécifique : il a été montré que la surface spécifique diminue si la température augmente suite à un réarrangement structural semblable au sintering accroissant la taille des cristaux [152]. Cependant une étude plus récente a indiqué qu'une augmentation de température - jusqu'à une valeur limite (60°C) - permettait de développer la surface [142].

Le temps de leaching a également une influence sur la surface spécifique : si la durée est trop importante, un réarrangement du cuivre est également possible, l'aluminium n'étant plus présent en quantité suffisante pour jouer son rôle stabilisateur [128, 139]. Il a été montré que, dans le cas d'un leaching effectué à 80°C avec une solution à 20% de NaOH, en 10s, l'aluminium est totalement transformé en alumine; et après 30min, la totalité de cet oxyde est dissout [154].

Si du zinc est contenu dans l'alliage, un leaching basique dissout également cet élément selon l'équation (2.23) [152]. Si la concentration d'hydroxyde de sodium n'est pas trop élevée, la réaction de l'équation (2.24) a lieu.



Le précipité d'hydroxyde de zinc dans les pores est décomposé en oxyde de zinc à une température de ~125°C. La présence de zinc sous cette forme est profitable puisque les réactions faisant intervenir le méthanol sont promues par la synergie CuZn.

De ce fait, certains auteurs [65, 129, 142] ajoutent une solution de zincate sodium ( $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{OH})_4$ ) à la solution de leaching afin de précipiter davantage de zinc à la surface de l'alliage.

### 3. PARTIE EXPÉRIMENTALE

#### 3.1. Installation et réacteurs

##### 3.1.1. Mesures de distribution de temps de séjour

L'installation pour les mesures de distribution de temps de séjour est indiquée sur la figure 3.1. Elle est constituée de tubes en acier inoxydable d'un diamètre externe de 1/8".

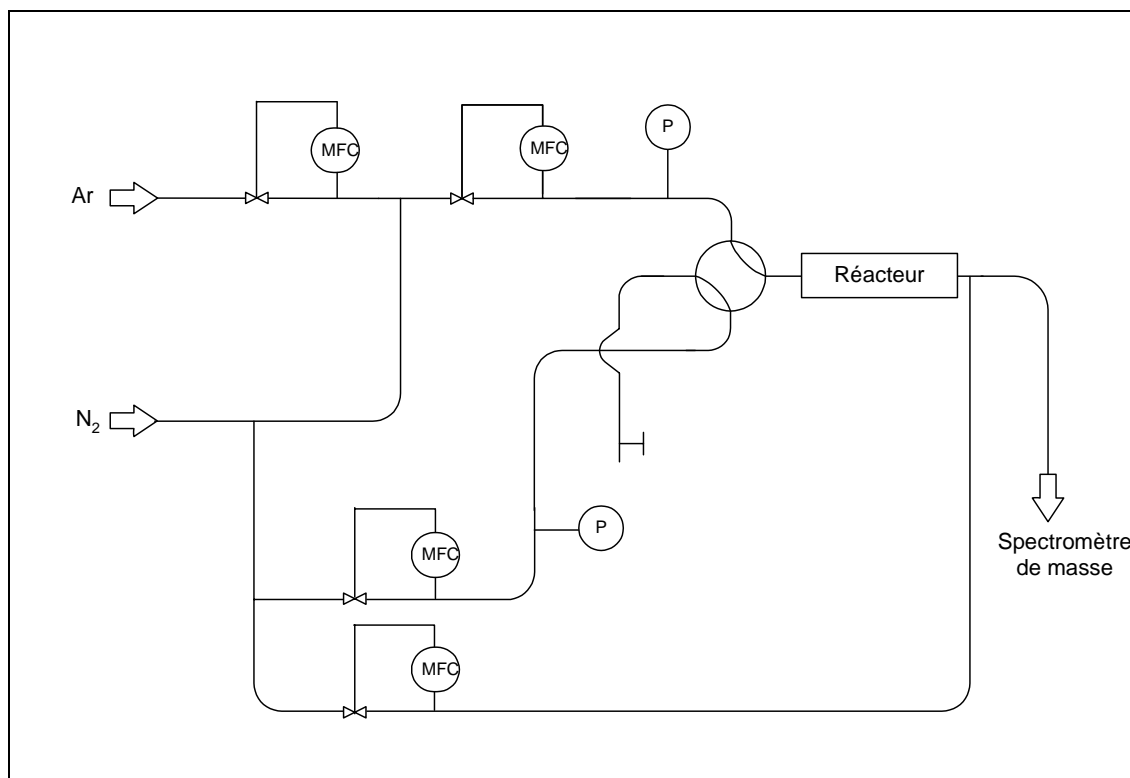


Figure 3.1 : Schéma de l'installation pour les mesures de distribution de temps de séjour.

Les flux de gaz de chacun des circuits sont réglés de manière à être égaux et une vanne à aiguille permet d'égaliser la perte de charge entre ces derniers. Les manomètres ont la possibilité d'être déconnectés du circuit afin de réduire le volume mort de l'installation. Le flux d'azote est injecté dans le flux d'argon avant le contrôleur de débit massique afin d'éviter une oscillation du flux.

Initialement, un flux d'azote pur passe dans le réacteur. Un mélange de 10% d'argon dans l'azote est alors injecté dans le réacteur et la concentration d'argon à la sortie du réacteur est mesurée par le spectromètre de masse toutes les 30 ms.

Il s'agit d'un spectromètre de masse quadrupolaire QMG 420 de Balzers AG, Balzers, Liechtenstein. Il possède deux détecteurs : Faraday et SEM.

Deux types de réacteur sont utilisés pour les mesures de distribution de temps de séjour : A et B. Les réacteurs A consistent en des réacteurs tubulaires dont les caractéristiques sont les suivantes :

Diamètre interne :	6 mm
Diamètre externe :	8 mm
Longueur : Réacteur A1 (verre)	10 cm
Réacteur A2 (acier inox)	20 cm

A chaque extrémité est placée une union réduit 5/16 - 1/8 " montée à l'aide de bagues en téflon servant à l'étanchéité du système.

Le volume des connexions est calculé grâce aux données Swagelok® sur les dimensions des unions utilisées (diamètres internes, longueurs) et est évalué à 1.08mL.

Le réacteur B est un microréacteur fabriqué par le centre de recherche de Karlsruhe. Comme le montre la figure 3.2, celui-ci a été modifié pour l'utilisation des fils catalytiques. Les plaques microstructurées sont remplacées par un bloc contenant un espace rectangulaire de 5mm de largeur sur 5mm de profondeur et de 4cm de longueur. Les filaments métalliques peuvent ainsi être aisément déposés. Une plaque de 5mm d'épaisseur, en acier inoxydable, permet de compresser ces filaments.

Les chambres triangulaires d'entrée et de sortie ont également été transformées afin de réduire au minimum le volume mort. L'intégralité du réacteur est en acier inoxydable.

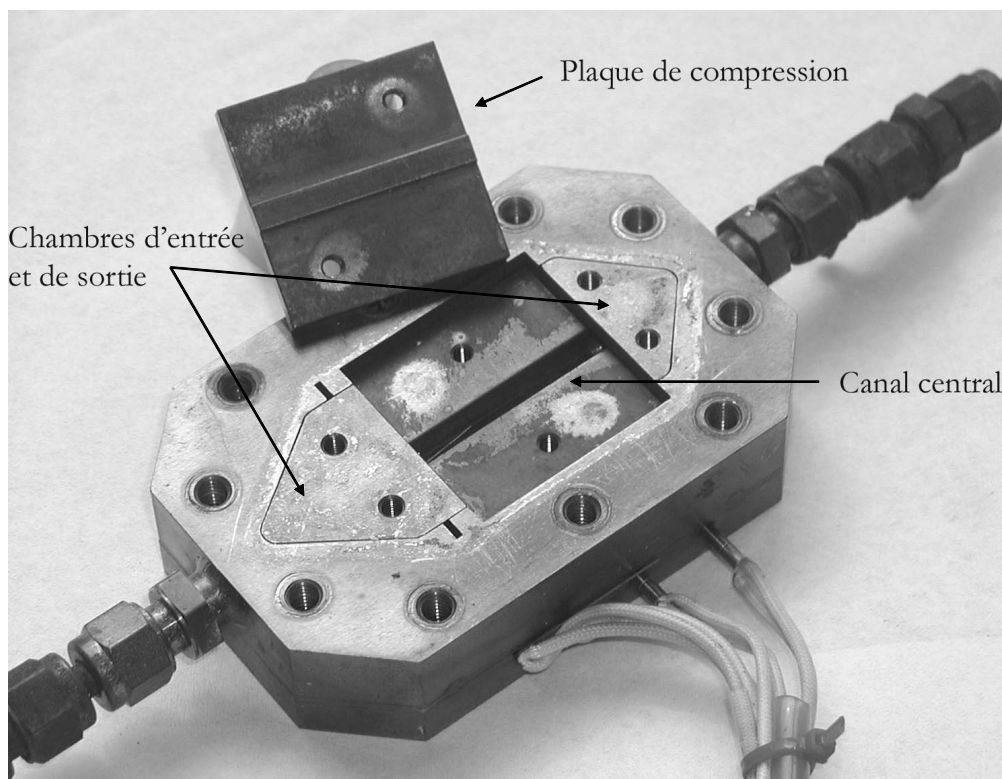


Figure 3.2 : Réacteur B comprenant un canal rectangulaire, deux chambres d'entrée et de sortie des flux et une plaque de compression.

### 3.1.2. Mesure de l'activité

L'installation pour les mesures de l'activité est indiquée à la figure 3.3. Elle se compose de tubes en acier inoxydable d'un diamètre externe de 1/8". Elle est maintenue à une température de 150°C à l'aide de bandes chauffantes (Wisag, Zürich, Suisse) et à une pression de 1.3 bar grâce aux vannes de pression proches de la sortie. Elle peut être divisée en trois parties : l'alimentation, le réacteur et l'analyse.

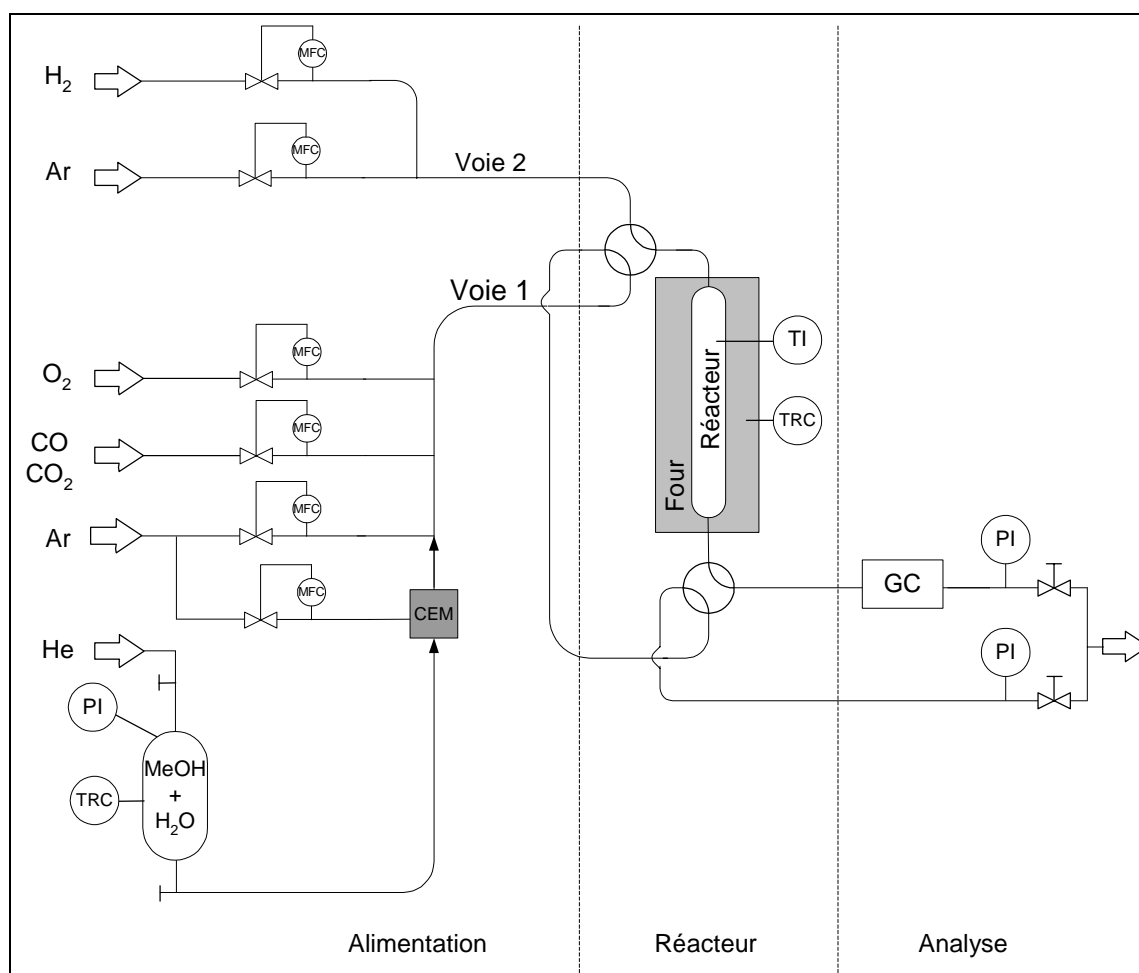


Figure 3.3 : Schéma de l'installation pour les mesures de l'activité.

#### **L'alimentation**

L'alimentation consiste en deux voies : l'une pour les réactifs et produits de la réaction (voie 1), la seconde pour l'activation du catalyseur (voie 2).

Les vannes 4 voies permettent de faire passer l'une des alimentations dans le réacteur et l'autre dans le by-pass. Le réacteur peut ainsi se trouver sous atmosphère inerte ou en présence de réactifs de manière rapide et sans variation de pression.

Les contrôleurs de débit massique (MFC) ainsi que le CEM proviennent de Bronkhorst High-Tech BV, Ruurlo, Pays Bas. Le CEM est un évaporateur de liquides. Il est en effet nécessaire d'amener le méthanol et l'eau en phase gazeuse. Ces deux liquides sont stockés dans un réservoir au dessus duquel une surpression d'hélium de 1bar est maintenue. Le flux de liquides est conduit

vers un débitmètre pour liquides, puis mélangé à l'argon et dirigé vers l'évaporateur dont la température doit être fixée à 120% de la température d'ébullition (en degré Celsius).

Le CEM est un appareil très sensible et sujet aux oscillations. Pour éviter ces dernières, il est important d'avoir un flux d'argon entrant dans le CEM proportionnel au flux de liquides. Nous travaillons à un rapport gaz/liquide compris entre 0.7 et 0.9. De plus, l'hélium est choisi comme gaz de pression dans le réservoir de par sa faible solubilité dans les liquides. A 20°C, nous avons les valeurs de solubilité (fractions molaires) dans l'eau suivantes [155] :

Argon :  $2.5 \cdot 10^{-5}$

Azote :  $1.2 \cdot 10^{-5}$

Hélium :  $7.0 \cdot 10^{-6}$

Le mélange eau/méthanol est effectué dans un rapport molaire précis compris entre 1 et 1.2, selon les expériences. La présence d'un mélange azéotropique a été vérifiée et n'a pas lieu pour ces composants [155].

### Les réacteurs

Les réacteurs utilisés pour les réactions (réacteurs C, cf. figure 3.4) sont des tubulaires en verre dont les dimensions sont les suivantes :

Diamètre interne : 9 mm

Diamètre externe : 12 mm

Longueur : 11 cm

Pour les mesures du profil axial de température, le réacteur est doté d'un double manteau sous vide ( $p = 1\text{mbar}$ ) afin d'isoler au maximum les pertes de chaleur vers l'extérieur et de concentrer le transfert de chaleur vers la réaction endothermique.

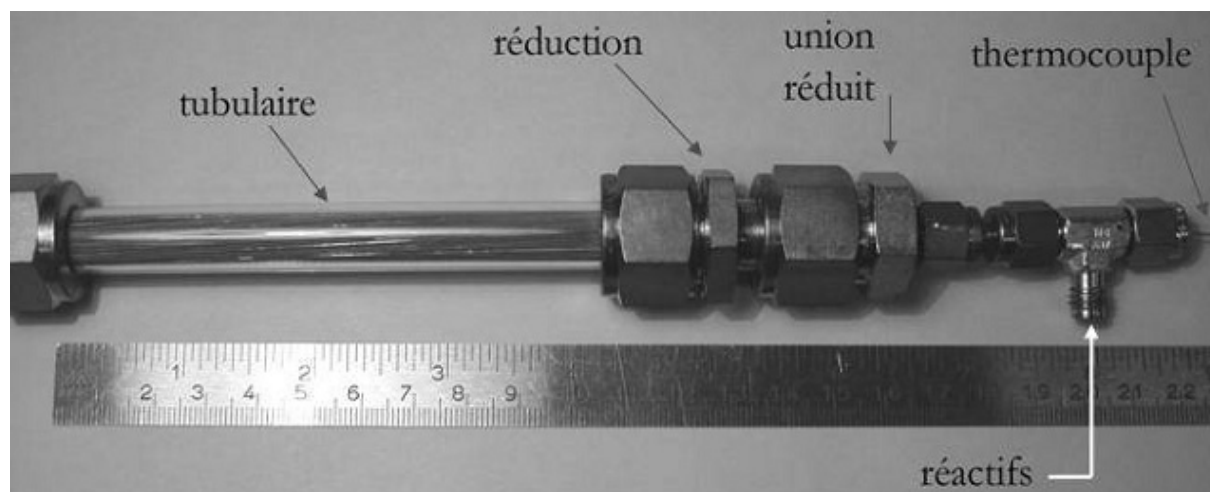


Figure 3.4 : Réacteur tubulaire C pour les réactions chimiques et les mesures de l'activité catalytique.

Aux deux extrémités du tubulaire sont placées une réduction 12mm - 1/2" ainsi qu'une union réduit 1/2 - 1/8". Des bagues en téflon servent à l'étanchéité du système.

Les températures sont mesurées à l'aide de thermocouples Thermocoax® de type K (diamètre : 0.5mm) provenant de la société Thermocontrol GmbH, Dietikon, Suisse.

Un four monobloc assure le chauffage uniforme du réacteur.

## L'analyse

Les produits de réaction sont analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse de type HP 6890 Series - G1540A de la société Agilent Technologies (Schweiz) AG, Basel, Suisse. Ils sont séparés sur une seule colonne et détectés par conductivité thermique (TCD). Les caractéristiques de l'analyse sont les suivantes :

Injection :	Hélium, 2.50 bar
	Vanne 6 voies, volume de la boucle : 0.25mL, purge : 30s.
Colonne :	Capillaire, Supelco Carboxen 1010, 30m, 530µm.
Gaz porteur :	Hélium
Détecteur :	TCD, 250°C, flux de référence : 25NmL/min, make-up : 4.0NmL/min

Les consignes de température lors de l'analyse sont indiquées sur la figure 3.5. L'analyse dure 6 minutes et 5 minutes sont nécessaires pour retourner à la température initiale.

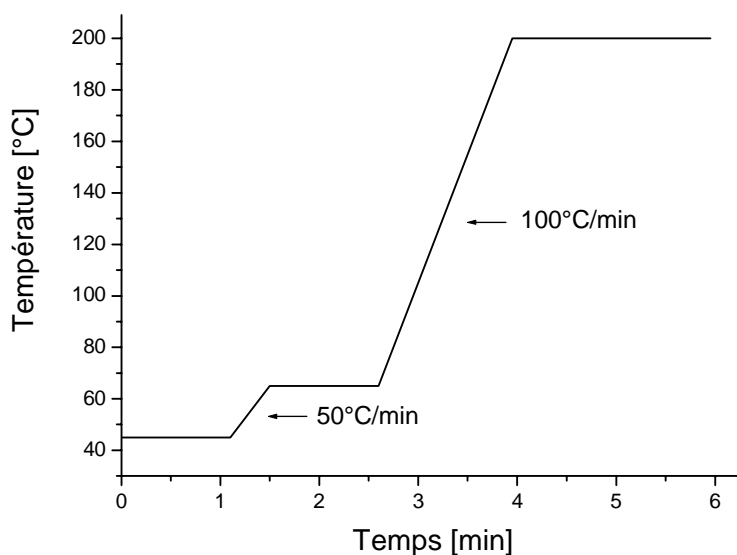


Figure 3.5 : Rampes de température lors d'une analyse au chromatographe en phase gazeuse.

Un exemple de chromatographe est représenté sur la figure 3.6. La présence d'hydrogène est indiquée par un pic négatif car sa conductivité thermique est plus élevée que celle du gaz porteur (l'hélium) [155]. Il est nécessaire de préciser que l'argon et l'oxygène ne peuvent être séparés. De plus, l'intégration du pic de l'eau est délicate à cause du « tailing ».

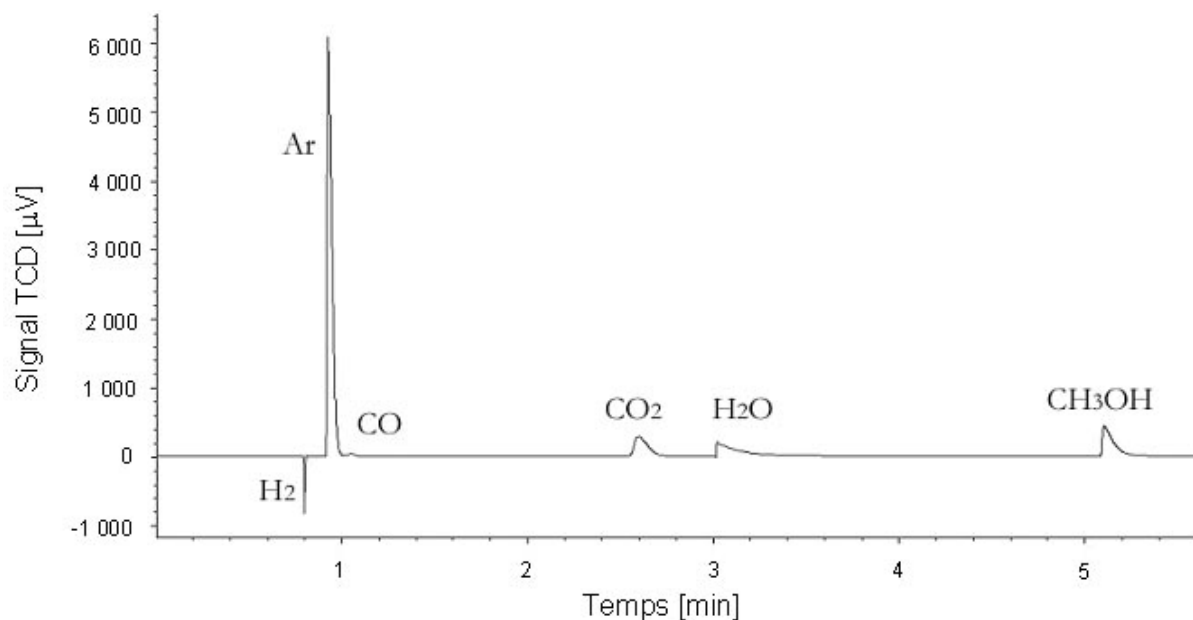


Figure 3.6 : Chromatographe d'un échantillon de gaz contenant : 20.0% H<sub>2</sub>, 53.0% Ar, 0.3% CO, 6.0% CO<sub>2</sub>, 11.5% H<sub>2</sub>O, 8.1% CH<sub>3</sub>OH.

La somme des fractions est de 98.9%. Cette légère déviation est due aux erreurs d'approximation lors des calibrages et au pic de l'eau difficilement intégrable. Cependant l'ordre de grandeur reste acceptable.

### Calculs

Grâce au calibrage effectué au préalable, l'analyse du GC permet de calculer la fraction molaire de chacun des composés. Cependant, les réactions étudiées présentent une augmentation du nombre de moles lors de la réaction, il y a donc expansion volumique. Celle-ci doit être prise en compte et le standard interne - l'argon - est employé dans ce but.

Les fractions molaires de ce gaz nous permettent de calculer le débit volumique total au temps  $t$  :

$$Q(t) = \frac{x(\text{Ar})_0}{x(\text{Ar})_t} \cdot Q_0 \quad \left[ \frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] \quad (3.1)$$

Le débit volumique de chaque composé  $i$  peut alors être déterminé selon l'équation (3.2).

$$Q_i(t) = x_i(t) \cdot Q(t) \quad \left[ \frac{\text{mL}}{\text{min}} \right] \quad (3.2)$$



## 3.2. Préparation des catalyseurs

La méthode de Raney est utilisée pour développer la surface spécifique du laiton et promouvoir une activité catalytique à cet alliage. Deux étapes sont ainsi nécessaires à la préparation : l'incorporation d'aluminium et le leaching. Celles-ci sont suivies du prétraitement traditionnel des catalyseurs à base de cuivre.

### 3.2.1. Incorporation d'aluminium

Le mélange de cémentation a la composition en masse suivante :

Aluminium :	48.9 %
Alumine :	48.9 %
Chlorure d'ammonium :	2.2 %

Dans un autoclave en acier inoxydable, le support est recouvert par le mélange de cémentation et chauffé à 600°C. La durée de réaction est de 1 heure pour le laiton contenant 37% de zinc et de 2 heures pour celui à 20%. Une durée supérieure rend le métal cassant.

### 3.2.2. Leaching

Deux techniques de leaching sont utilisées lors de l'étape de dissolution de l'aluminium et sont indiquées dans le tableau 3.1. Les catalyseurs sont finalement rincés à l'eau distillée.

*Tableau 3.1 : Conditions de leaching de l'aluminium.*

Type	Agent actif	%, masse	T, °C	Durée, min
Basique	NaOH	10	100	10
				20
				30
Acide	HCl	3.7	100	10
				20
				30

### 3.2.3. Incorporation d'additifs

Deux méthodes ont été testées pour incorporer des additifs :

- la méthode d'imprégnation pour le chrome
- la méthode de précipitation pour le chrome, le zirconium et le cérium.

Ces deux traitements sont effectués après l'incorporation de l'aluminium et sont spécifiés dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Méthodes d'incorporation d'additifs.

Méthode	Additif	Précurseur	Solvant	T, °C	Durée	Référence
Imprégnation	Cr	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 0.004M	NaOH 6.1M	0	72h	[138, 139]
Précipitation	Cr Zr Ce	(M <sup>x+</sup> (NO <sub>3</sub> ) <sub>x</sub> ) 0.5M	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 0.1 M	60	30min	[63, 156, 157]

#### 3.2.4. Prétraitement

La calcination des précurseurs est réalisée dans l'air, durant 1 heure, à 600°C pour le laiton incorporé d'aluminium uniquement, et 450°C pour le laiton dopé avec d'autres additifs.

La réduction est effectuée in situ dans un flux de 10% d'hydrogène dans l'argon (le flux total étant de 100NmL/min), à 250°C, 2 heures.

### 3.3. Caractérisation des catalyseurs

#### Surface spécifique

La surface spécifique est mesurée selon la méthode Brunauer-Emmett-Teller (BET) par adsorption d'azote sur un appareil Sorptomatic 1990 (Carlo Erba, Rodano, Italie).

#### Composition massique

La composition en cuivre, zinc et aluminium est déterminée par spectroscopie d'absorption atomique (AAS) sur un appareil AA-6650 (Shimadzu, Reinach, Suisse).

#### TPR-TPO

Les programmes de température ont été réalisés sur un appareil Micromeritics AutoChem 2910. Les concentrations des produits (He, Ar, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub>) sont déterminées par un spectromètre de masse quadrupôle Thermostar 200 (Pfeiffer Vacuum, Allemagne).

La méthode consiste à chauffer le catalyseur (~150mg) introduit dans un réacteur tubulaire en quartz sous un flux de mélange de gaz à 2vol.% d'oxygène dans l'hélium (20 ml/min (STP)) pour la TPO et 4vol.% d'hydrogène dans l'argon (20 ml/min (STP)) pour la TPR. La rampe de température est de 10°C/min. Un thermocouple est inséré au milieu du lit catalytique.

#### Photographies SEM

Un appareil SEM JSM 6300 (JEOL USA, Inc., Peabody, MA, USA) est utilisé.

#### Spectroscopie photoélectronique aux rayons X

Les analyses XPS ont été réalisées sur un appareil Kratos AXIS Ultra, UK. Les énergies de liaison mesurées sont référencées au pic du carbone C1s situé à ~285.2eV, cette référence permet d'obtenir une précision de ±0.2eV.

### 3.4. Produits chimiques et gaz

Les gaz proviennent de Carbagas, Lausanne, Suisse. Leur pureté est indiquée dans le tableau 3.3.

*Tableau 3.3 : Pureté des gaz utilisés.*

Gaz	Pureté, %
Argon	99.998
Azote	99.995
Dioxyde de carbone	99.998
Hélium	99.996
Hydrogène	99.995
Oxygène	99.95
Monoxyde de carbone	99.997

Les caractéristiques des produits chimiques employés sont présentées dans le tableau 3.4.

*Tableau 3.4 : Puretés et fournisseurs des produits chimiques utilisés.*

Composé	Pureté, %	Fournisseur
Méthanol	99.8	Fluka Chemie AG, Buchs, Suisse.
Acide chlorhydrique 37%	>36.5	id.
Poudre d'aluminium	99.5	id.
Oxyde d'aluminium	> 95.0	id.
Carbonate de sodium	>99.5	id.
Dichromate d'ammonium	> 97.0	id.
Nitrate de cérium ammonium	> 98.0	id.
Nitrate de zirconium hydraté	~27	id.
Diméthyléther	> 99.9	id.
Formaldéhyde	36.5	id.
Méthylformate	> 97.0	id.
Acide formique	~98.0	id.
Hydroxyde de sodium	> 99.0	Merk AG, Dietikon, Suisse.
Chlorure d'ammonium	99.8	id.
Nitrate de chrome	> 98.0	id.

Les propriétés du laiton utilisé comme support catalytique sont reportées dans le tableau 3.5.

*Tableau 3.5 : Caractéristiques des laitons utilisés comme support.*

Support	Diamètre, mm	Maillage, mm	Composition, %	Fournisseur
Fils "CuZn37"	0.5 ± 10% 0.25 ± 10%	-	Cu : 63 ± 1 Zn : 37 ± 1	Goodfellow Cambridge Limited, Huntingdon, Royaume-Uni.
Grille "CuZn20"	0.25	1.0	Cu : 80 Zn : 20	Haver & Boecker, Oelde, Allemagne
"CuZn37"	0.335	1.4	Cu : 63 Zn : 37	

Un catalyseur industriel a été fourni par Süd-Chemie AG, München, Allemagne. Il s'agit du catalyseur C18-HA sous forme de poudre dont la composition, selon le fabricant, est la suivante :

oxyde de cuivre :	50.00-60.00%
oxyde de zinc :	25.00-35.00%
oxyde d'aluminium :	8.00-15.00%
graphite :	2.00-3.00%

### **3.5. Conductivité thermique des fils de laiton**

#### 3.5.1. Visualisation du transfert de chaleur par les ondes infrarouges

L'utilisation des ondes infrarouges devrait permettre de visualiser le profil thermique développé par les fils de laiton. Cependant, ceux-ci sont insérés dans le réacteur C en verre et ce matériau ne transmet pas les infrarouges.

Une mesure a été effectuée hors réacteur en chauffant l'une des extrémités du faisceau de fils de laiton grâce à une cartouche chauffante adaptée au diamètre de celui-ci, selon le schéma de la figure 3.7. Le profil de température axial a été mesuré par la caméra IR. Les valeurs du profil ont été confirmées par des mesures à l'aide de thermocouples en différentes positions axiales. La figure 3.7 montre qu'un transfert de chaleur est présent. Celui-ci est cependant très faible à cause de l'absence d'isolation. Il a été observé qu'un simple courant d'air modifie fortement le profil de température.

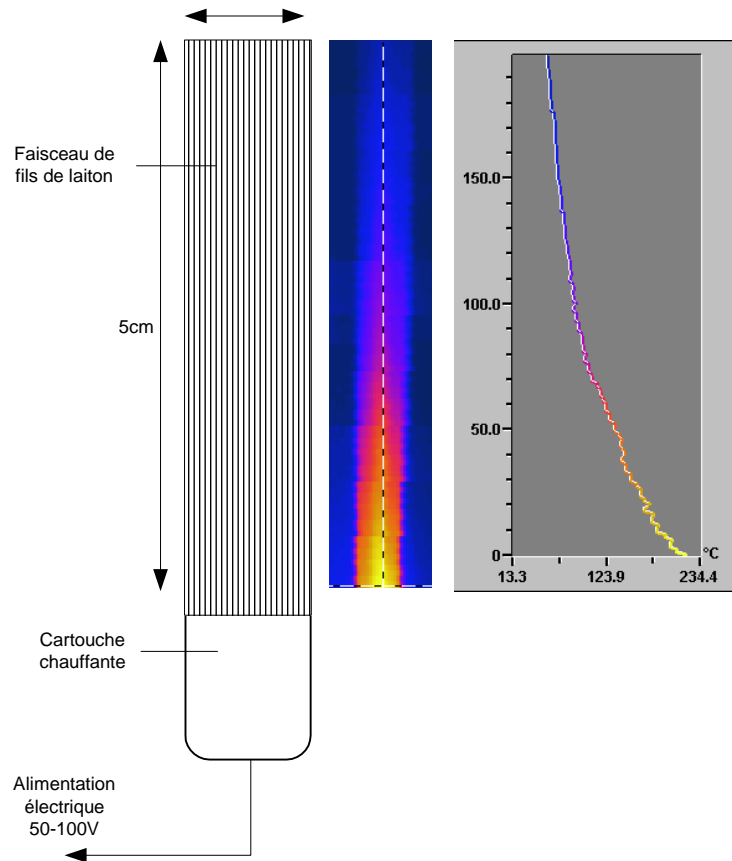


Figure 3.7 : Schéma du faisceau de fils de laiton chauffé à l'aide d'une cartouche chauffante et profil thermique obtenu par mesure aux infrarouges.

### 3.5.2. Détermination de la conductivité thermique

Comme nous avons pu le constater au paragraphe précédent, la mesure de la conductivité thermique  $\lambda$  n'est pas aisée en partie à cause des problèmes liés à l'isolation. Un moyen de contourner la difficulté est de déterminer la conductivité électrique  $\sigma$  et d'utiliser la relation de Wiedemann-Franz qui relie ces deux conductivités.

$$\frac{\lambda}{\sigma \cdot T} = \text{nombre de Lorentz} = 2.44 \cdot 10^{-8} \text{ W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2} \quad (3.3)$$

Pour estimer la conductivité électrique, il suffit de déterminer la résistivité électrique  $\rho$  par mesure de la résistance électrique  $R$  d'un fil de longueur  $l$  et de section  $s$ , selon l'équation (3.4).

$$\rho = R \cdot \frac{s}{l} = \frac{1}{\sigma} \quad (3.4)$$

La résistance électrique est donnée par la loi d'Ohm (éq. 3.5), où  $U$  est le voltage mesuré et  $I$  l'intensité appliquée:

$$R = \frac{U}{I} \quad (3.5)$$

Les mesures de résistance électrique ont été effectuées sur deux échantillons :

- un fil de laiton CuZn37, sans traitement catalytique
- un fil de laiton CuZn37, traité à l'aluminium et incorporé de chrome selon les méthodes indiquées aux paragraphes 3.2.1 et 3.2.3.

Les deux fils sont de section identique. Un courant d'intensité  $I$  les traverse, la tension  $U$  entre les deux extrémités est mesurée. Les résultats sont indiqués dans le tableau 3.6.

*Tableau 3.6 : Paramètres expérimentaux et résultats des mesures de résistance électrique sur un fil de laiton non traité et un fil de laiton traité.*

Fil de laiton	Longueur, m	Section, m <sup>2</sup>	I, A	U, mV	R, Ω	ρ, Ω m	λ, W/(m ·K)
non traité	0.3250	1.81 ·10 <sup>-7</sup>	0.1	12.81	0.1281	7.1 ·10 <sup>-8</sup>	101.4
traité	0.0476	1.81 ·10 <sup>-7</sup>	0.1	1.603	0.01603	6.1 ·10 <sup>-8</sup>	118.0

La conductivité thermique du fil de laiton sans traitement a été déterminée à 101 W/(m ·K), cette valeur est proche de celle indiquée par le fournisseur (109 W/(m ·K)).

Nous pouvons remarquer que la conductivité thermique du fil de laiton est augmentée (+17%) suite au traitement catalytique.

### **3.6. Expériences effectuées**

Le tableau 3.7 présente les expériences effectuées au cours de ce travail de thèse.

Tableau 3.7 : Liste des expériences effectuées.

Mesure	Description	Catalyseur	Réaction	Réacteur	§
Caractérisation de l'hydrodynamique					
DTS	- Variation du débit total, de la longueur du réacteur.	-	-	A1-A2	4.4.1
	- Influence du lit structuré : effet du diamètre des filaments, du traitement catalytique. Comparaison avec un lit fixe.	-	-	B	4.4.2
$\Delta p$	- Comparaison des pertes de charge en lit fixe et en structuré	-	-	C	4.5
Optimisation des conditions réactionnelles					
Activité catalytique	- Variation de la température	Catalyseur industriel	SR	A1	5.1
	- Variation du rapport eau/méthanol	C18-HA			5.3
Screening de catalyseurs à base de laiton					
Activité catalytique	- Variation de la composition des grilles (CuZn20/37), de la durée et du type de traitement (leaching acide/basique)	Grilles CZA	SR	A1	6.1.1 6.1.2 6.1.3
Caractérisation	- Détermination des surfaces spécifiques et de la composition massique	Grilles CZA	-	-	6.1.4
Activité catalytique en présence d'O <sub>2</sub>	- Variation de la température, du rapport oxygène/méthanol	Grilles CZA	POX	A1	6.2.1
	- Variation du temps de passage et de la température	Grilles CZA	OSRM	A1	6.2.2
	- Variation de la température et du rapport oxygène/méthanol, étude de la stabilité et de différentes méthodes de réactivation	Fils CZA	OSRM	A1	
	- Stabilisation par addition de dopants : Cr, Zr, Ce selon différentes méthodes	Fils CZA + dopant	OSRM	A1	
	- Stabilité catalytique du catalyseur optimal	CZACr	OSRM	A1	
Caractérisation	- Analyses thermoprogrammées - Spectroscopie électronique aux rayons X - photographies SEM	CZA/ CZACr	-	-	6.3

Mesure	Description	Catalyseur	Réaction	Réacteur	§
Couplage thermique					
Activité catalytique	-Variation de la température (cycle) et influence de la présence de l'oxygène	CZACr	OSRM	C	7.1.1
	-Variation du temps de passage modifié : mesure de la sélectivité pour le CO <sub>2</sub>				7.1.2
	-Mesure de la désactivation selon la température				7.1.3
Profil thermique	- Démarrage et arrêt de la réaction	CZACr	OSRM	C	7.2.1
	- Profil axial complet : influence du taux de conversion, de la quantité de méthanol introduite, comparaison avec un réacteur en lit fixe				7.2.2



## 4. HYDRODYNAMIQUE ET DISTRIBUTION DES TEMPS DE SÉJOUR

Les réacteurs en lit fixe laissent passer le flux de gaz dans toutes les directions, ce qui engendre d'importantes pertes de charge et une distribution de temps de séjour (DTS) très large. Au contraire, les microréacteurs - grâce à leur géométrie particulière - ont une hydrodynamique très bien définie qui permet de travailler en régime laminaire tout en obtenant une DTS étroite par le développement d'un profil de type piston. L'avantage de maintenir un régime laminaire se trouve dans la limitation des pertes de charge, largement inférieures à celles provoquées par un régime turbulent.

Le réacteur développé au cours de cette étude, présentant des propriétés analogues aux microréacteurs, doit être pourvu des mêmes caractéristiques hydrodynamiques (régime laminaire, DTS étroite, faibles pertes de charge). Effectivement, l'utilisation de fils placés en parallèle avec un rapport longueur/diamètre considérable ( $\sim 10^3$ ) devrait assurer un flux forcé, de type écoulement piston, dans la direction axiale. Aucun transfert de matière entre les canaux n'est en principe réalisable.

Cependant, les réacteurs réels dévient toujours plus ou moins de l'idéalité. Ces déviations peuvent être détectées grâce à des mesures de distribution de temps de séjour. Ce chapitre présente les mesures de DTS effectuées sur différents types de réacteur et de lit structuré. Elles vont permettre de vérifier l'hydrodynamique et d'observer l'influence de divers paramètres (diamètre des filaments, traitement catalytique) sur le type d'écoulement développé. Des mesures de pertes de charge sont ensuite réalisées de manière à comparer l'efficacité d'un lit structuré à un lit fixe. Finalement, l'hydrodynamique dans un réacteur dont la géométrie correspond au cas idéal de l'arrangement structurel des filaments a été simulée afin de valider les expériences de DTS et de pertes de charge.

### 4.1. Introduction

Le faible diamètre des canaux engendre un nombre de Reynolds petit.

$$Re = \frac{\rho \cdot u \cdot d_h}{\mu} \quad (4.1)$$

Si l'on considère un réacteur dont les canaux ont un diamètre hydraulique de  $100\mu\text{m}$ , traversé par un flux de  $100\text{NmL}/\text{min}$  (ce qui correspond à une vitesse linéaire de  $u = 0.15\text{m/s}$ ), le nombre de Reynolds équivaut à  $\sim 1$  (le calcul des autres paramètres - viscosité, masse volumique - est indiqué dans l'annexe 1).

Dans une conduite droite, la limite du régime transitoire entre l'écoulement laminaire et turbulent étant à  $Re = 2100$  [158], il est évident que le flux de gaz dans les microcanaux est laminaire. Même si cette limite est abaissée à cause des turbulences provoquées par les extrémités du réacteur, comme Rouge [159] l'a démontré (turbulence émergeant à  $Re = 100$  au lieu de 2100), il faudrait travailler à des débits considérables, de l'ordre de 10L/min, afin de provoquer un écoulement turbulent.

L'inconvénient du régime laminaire est le profil de concentration parabolique ; celui-ci engendre une large distribution de temps de séjour et donc de sélectivité, de température.

Dans le cas des microréacteurs, le faible rayon des canaux offre un temps de diffusion radiale très court :

$$t_D = \frac{r^2}{D_m} \quad (4.2)$$

La diffusion moléculaire des gaz ( $D_m$ ) étant de l'ordre de  $10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$  et le rayon hydraulique de  $50 \mu\text{m}$ , le temps de diffusion radiale est déterminé à 0.25ms. Cette valeur est généralement largement inférieure à celle du temps de séjour. De ce fait, le profil de concentration s'aplatit, un écoulement de type piston en régime laminaire est généré.

Cependant, les réacteurs réels s'écartent de ce comportement idéal par la présence de légers tourbillons et turbulences, impliquant des fluctuations du profil de vitesse. Ce phénomène est représenté par le concept de dispersion axiale.

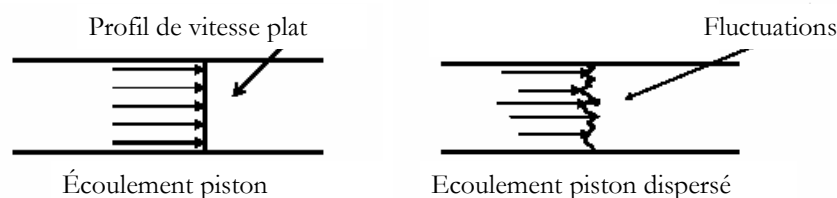


Figure 4.1: Représentation du modèle de dispersion tiré de [160].

Cet effet est décrit par la loi de Fick modifiée : le coefficient de diffusion moléculaire est substitué par celui de la dispersion axiale.

$$J = -D_{ax} \cdot \frac{\partial C}{\partial z} \quad (4.3)$$

La dispersion axiale est due à l'action combinée de la convection et de la diffusion moléculaire radiale [161].

$$D_{ax} = D_m + \chi \cdot \frac{u^2 \cdot d_h^2}{D_m} \quad (4.4)$$

L'influence de la géométrie du système est introduite grâce au paramètre  $\chi$  [162]. Dans le cas de conduites droites de section circulaire, il a été calculé que  $\chi = 1/192$  [161].

La dispersion axiale est associée au nombre adimensionnel de Bodenstein par l'équation (4.5):

$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} \quad (4.5)$$

Pour un écoulement piston, nous avons :  $D_{ax} \rightarrow 0$ , et ainsi  $Bo \rightarrow \infty$ .

Dans le cas des microstructures, grâce à leur faible dimension, la dispersion axiale est du même ordre de grandeur que la diffusion moléculaire ( $10^{-5} \text{m}^2/\text{s}$ ), et le nombre de Bodenstein est évalué à plusieurs centaines. Levenspiel [160] considère un écoulement piston pour un nombre de Bodenstein supérieur à 100.

## 4.2. Détermination expérimentale

L'installation ainsi que les réacteurs A et B utilisés sont indiqués au chapitre 3.1.

L'expérience consiste à effectuer une injection échelon avec un traceur d'argon dans un flux d'azote. La réponse de l'installation avec et sans le réacteur est enregistrée à l'aide d'un spectromètre de masse toutes les 30ms. Chaque expérience a été répétée trois fois afin de s'assurer de la reproductibilité des résultats.

Préalablement, le flux de chacune des alimentations est mesuré avec un débitmètre à film de savon et égalisé. Les expériences se font à température et pression ambiantes ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $p = 0.97\text{bar}$ ).

Le flux est varié de 10 à 20NmL/min avec une concentration d'argon de l'ordre de 10%. La limite inférieure du flux est fixée par la précision du régulateur de débit. Pratiquement, la limite supérieure peut être élevée à 100NmL/min. Au-delà, le temps de passage mesuré est du même ordre de grandeur que le temps de réponse du spectromètre de masse. Malgré tout, nous ne travaillerons pas à un débit supérieur à 20NmL/min dans le but d'avoir une différence des temps de passage avec et sans réacteur suffisamment grande (au moins 2s).

## 4.3. Calculs

La fonction  $F(t)$  et le temps de séjour moyen sont déterminés par les équations (4.6) et (4.7).

$$F(t) = \frac{C(t)}{C_0} \quad (4.6)$$

$$\bar{t} = \sum_i (1 - F_i) \cdot \Delta t_i \quad (4.7)$$

Le temps de séjour du réacteur seul  $\bar{t}_R$  est déterminé par différence des temps de séjour de l'installation  $\bar{t}_I$  et de l'installation munie du réacteur  $\bar{t}_{I+R}$  (I : installation, R : réacteur).

$$\bar{t}_R = \bar{t}_{I+R} - \bar{t}_I \quad (4.8)$$

La distribution des temps de séjour  $E(t)$  est obtenue en dérivant la courbe  $F(t)$ .

$$E(t) = \frac{dF(t)}{dt} \quad (4.9)$$

Pour comparer les différents réacteurs entre eux, nous utilisons un temps adimensionnel :  $\theta = \frac{t}{\bar{t}}$

$E(\theta)$  est donné par l'équation (4.10).

$$E(\theta) = E\left(t + \bar{t}_I\right) \cdot \bar{t} \quad (4.10)$$

Cette fonction est davantage utilisée que la courbe  $F$  car elle permet de mieux visualiser l'influence de la dispersion. En effet, la distribution  $E(\theta)$  peut être représentée par la fonction de l'équation (4.11) [160]. La variance de cette courbe  $\sigma_\theta^2$  est ainsi directement proportionnelle à la dispersion (éq. 4.12).

$$E(\theta) = \frac{1}{\sqrt{4\pi\theta \cdot (D_{ax}/(u \cdot L))}} \cdot \exp\left[-\frac{(1-\theta)^2}{4\theta \cdot (D_{ax}/(u \cdot L))}\right] \quad (4.11)$$

$$\sigma_\theta^2 = 2 \cdot \left(\frac{D_{ax}}{u \cdot L}\right) = \frac{2}{Bo} \quad (4.12)$$

La figure 4.2 présente les courbes  $F(t)$  et  $E(t)$  pour une même expérience. On peut remarquer que la dispersion est davantage visible sur la courbe  $E$  que sur la courbe  $F$ .

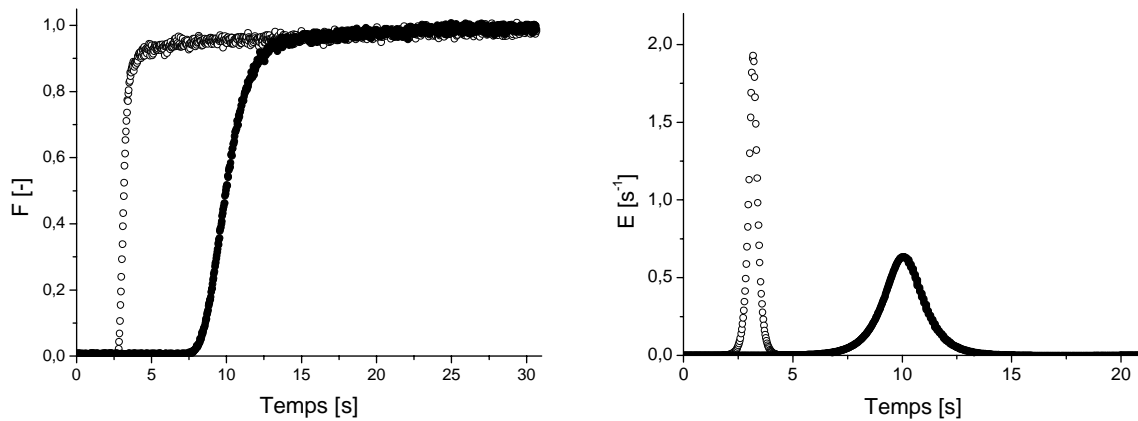


Figure 4.2: Distributions des temps de séjour  $F(t)$  (à gauche) et  $E(t)$  (à droite) de l'installation sans (○) et avec (●) le réacteur. Flux : 17.5NmL/min. Réacteur A.

Cette représentation permet également de visualiser l'influence de l'installation sur les mesures. En effet, la réponse à l'injection échelon enregistrée par le spectromètre de masse est composée non seulement de la réponse du réacteur mais aussi de celle de l'installation qui comprend le spectromètre de masse et l'équipement lui-même : tuyaux, vannes 4 voies.

Il est alors nécessaire d'éliminer cette contribution de la distribution mesurée avec le réacteur.

Les distributions obtenues sont mathématiquement le résultat de la convolution de la distribution de l'installation sans le réacteur et de la distribution du réacteur lui-même.

$$F(t)_{I+R} = F(t)_I * F(t)_R \quad (4.13)$$

Pour soustraire l'influence de l'installation, il serait théoriquement possible de déconvoluer ces signaux. Pratiquement, le bruit rend la déconvolution impossible. Afin d'isoler le réacteur, une simulation numérique est alors effectuée à l'aide du logiciel Berkeley Madonna™ dont le programme est donné dans l'annexe 2. Le modèle choisi est celui de la dispersion axiale pour un réacteur tubulaire fermé à la dispersion, c'est-à-dire que la valeur de la dispersion axiale est nulle à l'extérieur du réacteur. Ce modèle est décrit par l'équation (4.14) [158, 160].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - u \cdot \frac{\partial C}{\partial Z} = \frac{\bar{t}}{Bo} \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial Z^2} - \frac{\partial C}{\partial Z} \cdot \frac{1}{\bar{t}} \quad (4.14)$$

$$\text{Avec : } Z = \frac{z}{L}; \quad u = \frac{L}{\bar{t}}$$

La concentration d'entrée est donnée par la réponse de l'installation à un saut de concentration :  $F(t)_{I,mesuré}$ . L'intégration de l'équation (4.13) fait intervenir les paramètres  $Bo$  et  $\bar{t}$  qui sont ajustés afin d'obtenir la meilleure corrélation avec la réponse de l'installation munie du réacteur  $F(t)_{I+R,simulée}$ .

Un ensemble de courbes typiques est présenté sur la figure 4.3

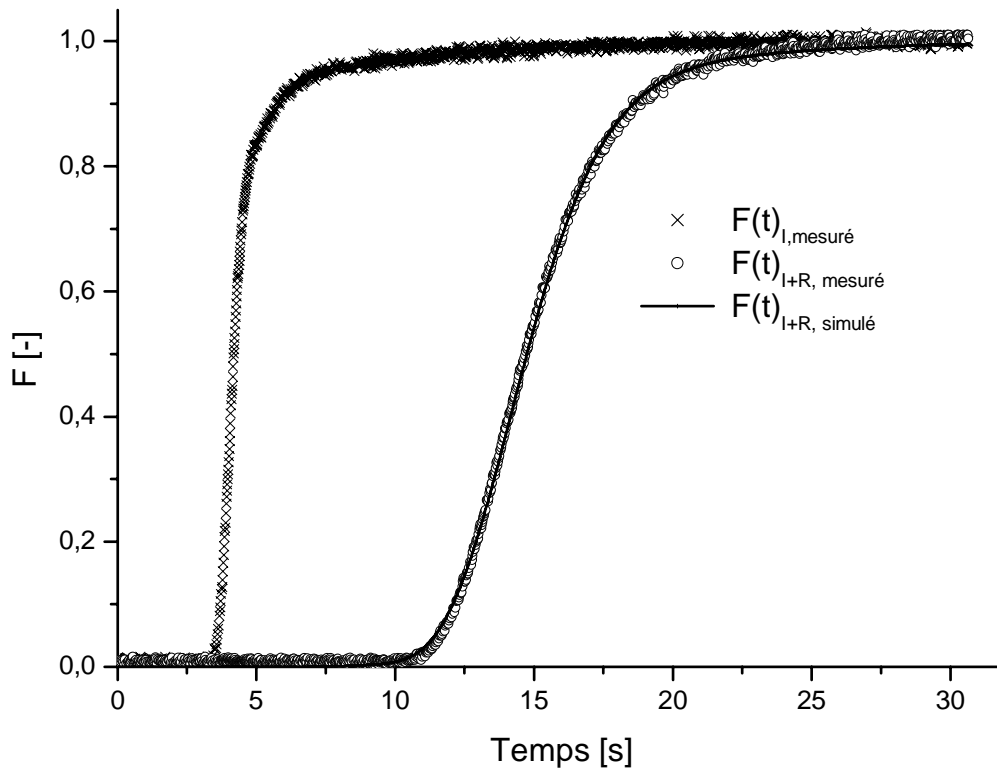


Figure 4.3: Courbes  $F$  expérimentales de l'installation avec et sans réacteur et courbe  $F$  simulée ajustée à la mesure.

La détermination des nombres de Bodenstein et de Reynolds (équations 4.1 et 4.5) nécessite le calcul de la vitesse débitante et donc de la section vide  $A$ . Les relations suivantes sont utilisées :

$$u = \frac{Q}{A} \quad (4.15)$$

$$A = \pi \cdot \frac{d_t^2}{4} - n_{\text{fils}} \cdot \pi \cdot \frac{d_f^2}{4} \quad (4.16)$$

Le temps de passage est estimé par l'équation 4.17.

$$\tau = \frac{(A \cdot L + V_{\text{connexions}})}{Q} \quad (4.17)$$

L'estimation du volume des connexions est indiquée dans la partie expérimentale (paragraphe 3.1.1).

## 4.4. Résultats et discussion

### 4.4.1. Caractérisation de l'hydrodynamique

La caractérisation de l'hydrodynamique est effectuée sur les réacteurs tubulaires A. Ceux-ci sont remplis de filaments métalliques en laiton de 0.48mm de diamètre. 107 fils sont introduits dans le réacteur A1 et 96 dans le réacteur A2.

#### Influence du débit

Le débit a été varié entre 10 et 19NmL/min, les distributions mesurées sont représentées sur la figure 4.4 et les conditions et résultats indiqués dans le tableau 4.1

Tableau 4.1: Mesure de DTS du réacteur A1. Résumé des différentes expériences.

Flux, NmL/min	Re	$\bar{t}$ , s	Bo
10.2	0.42	10.4	$53 \pm 2$
12.6	0.51	8.3	$62 \pm 1$
14.9	0.61	7.2	$72 \pm 1$
18.8	0.76	5.8	$76 \pm 1$

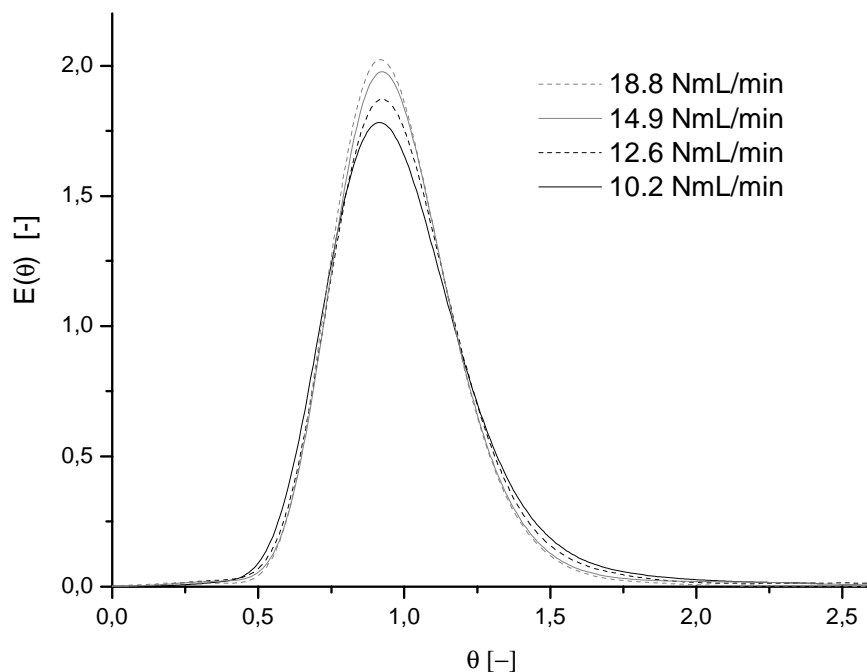


Figure 4.4: Distribution des temps de séjour adimensionnelle du réacteur A1. Courbes de simulation obtenues avec les nombres de Bodenstein du tableau 4.1.

Pour chaque débit, le nombre de Bodenstein théorique a été déterminé par l'équation (4.5). Les valeurs calculées sont reportées dans le tableau 4.2 et comparées à celles obtenues par la mesure.

Tableau 4.2: Comparaison des nombres de Bodenstein obtenus par la mesure et par un calcul théorique.

Flux, NmL/min	Bo (mesure)	Bo (calcul)
10.2	$53 \pm 2$	97
12.6	$62 \pm 1$	120
14.9	$72 \pm 1$	141
18.8	$76 \pm 1$	178

Pour tous les flux, les valeurs du nombre de Bodenstein obtenues par le modèle à partir de la DTS mesurée se trouvent inférieures aux valeurs théoriques. Cette différence peut s'expliquer par l'asymétrie des courbes expérimentales. Il est effectivement observable sur la figure 4.4 que les distributions  $E(\theta)$  ne sont pas symétriques.

Théoriquement, plus la déviation de l'écoulement piston est importante, plus les courbes  $E$  deviennent asymétriques et présentent une longue diminution exponentielle pour tendre, lorsque  $Bo \rightarrow 0$ , vers une exponentielle décroissante correspondant à un réacteur parfaitement mélangé [160].

Les distributions expérimentales étant asymétriques, le nombre de Bodenstein calculé par le modèle est déterminé de manière à correspondre à un écoulement déviant du piston.

Mais, l'équation de dispersion axiale utilisé dans le modèle de simulation numérique n'est valable que pour des flux qui ne dévient pas trop de l'écoulement piston, c'est à dire pour des nombres de Bodenstein supérieurs à 100 [160].

Il est en effet nécessaire, pour une détermination exacte et précise du paramètre  $Bo$  à partir de la courbe mesurée, que le modèle choisi corresponde réellement aux conditions limites du système. Un mauvais ajustement de ce paramètre va apparaître pour des nombres de Bodenstein inférieurs à 100, là où l'influence des conditions aux limites devient importante.

Ainsi, le nombre de Bodenstein déterminé par la simulation ajustée à la DTS mesurée est d'autant plus sous-estimé qu'il correspond à une courbe asymétrique déviant d'un écoulement type piston. Les valeurs obtenues sont donc inférieures à celles attendues de par l'imprécision du modèle utilisé pour des distributions asymétriques.

L'asymétrie des courbes peut s'expliquer par une mauvaise distribution de l'écoulement dans les canaux dû aux connexions à l'entrée et à la sortie du réacteur. Ce phénomène est expliqué plus en détail au paragraphe suivant.

La figure 4.4 présente une distribution de temps de séjour plus étroite avec l'augmentation du débit. Cependant, les courbes de distribution correspondant aux flux de 15 et 19NmL/min sont presque similaires et les nombres de Bodenstein respectifs très proches.

Il semblerait que la dispersion axiale ait une contribution plus importante pour le débit supérieur. Effectivement, le nombre de Bodenstein est doublement dépendant de la vitesse linéaire, comme l'indique l'équation 4.18.



$$Bo = \frac{u \cdot L}{D_{ax}} = \frac{u \cdot L}{D_m + \chi \cdot \frac{u^2 \cdot d_h^2}{D_m}} = \frac{L}{\frac{D_m}{u} + \chi \cdot \frac{u \cdot d_h^2}{D_m}} \quad (4.18)$$

A de faibles vitesses linéaires, le terme de droite de l'équation (4.4) de dispersion axiale qui représente l'écoulement laminaire est négligeable, ainsi le nombre de Bodenstein augmente quasi linéairement avec la vitesse. Mais à des vitesses importantes, la diffusion radiale n'est plus en mesure d'estomper le profil parabolique, le terme laminaire n'est plus négligeable et intensifie la dispersion axiale.

Cet effet peut être visualisé à l'aide du graphique de la figure 4.5.

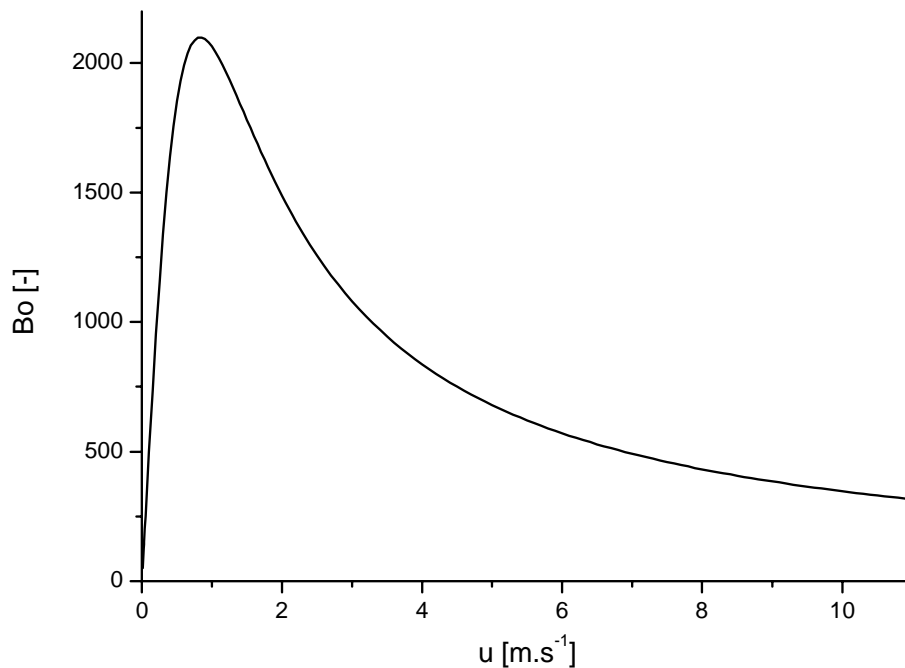


Figure 4.5: Influence de la vitesse linéaire sur le nombre de Bodenstein.  $d_{canaux} = 330\mu m$ .

La vitesse linéaire à laquelle le nombre de Bodenstein maximum est atteint est déterminé à :

$$u = \frac{D_m}{d_h \cdot \sqrt{\chi}} \quad (4.19)$$

Si l'on considère un diamètre des canaux de  $330\mu m$ , cette vitesse est estimée à  $0.83 m/s$ . Cette valeur est largement supérieure aux valeurs expérimentales se situant entre  $0.019$  et  $0.035 m/s$ .

Il est cependant envisageable que la dispersion provienne, non pas des microcanaux, mais des chambres à l'entrée et à la sortie de ces canaux, là où le flux est distribué dans les canaux. En effet, ces deux parties consistent en de grands volumes vides de large diamètre. L'écoulement dans ces derniers est ainsi certainement laminaire. Ce problème de dispersion dans les chambres d'entrée et de sortie a déjà été signalé dans le cas de microréacteurs [50]. L'influence des ces

volumes a alors été prise en compte en amplifiant l'importance de l'écoulement laminaire dans l'équation du coefficient de dispersion axiale :

Ceci est réalisé en multipliant par un facteur  $f$  le terme laminaire de l'équation de dispersion axiale (4.4).

$$D_{ax} = D_m + f \cdot \chi \cdot \frac{u^2 \cdot d_h^2}{D_m} \quad (4.20)$$

Rouge a déterminé qu'un facteur  $f$  de 70 était nécessaire pour représenter l'influence de la dispersion dans ces volumes. Bien que le réacteur ne soit pas identique, un ordre de grandeur de  $f$  est ainsi établi.

Le graphique de la figure 4.6 montre l'influence de ce facteur  $f$  sur la dispersion axiale en fonction de la vitesse. Ceci permet d'expliquer le fait que nous ayons, pour les vitesses supérieures, un « tassement » des valeurs du nombre de Bodenstein. Elles deviennent plus proches sans pour autant diminuer, la valeur de la vitesse limite n'étant pas atteinte.

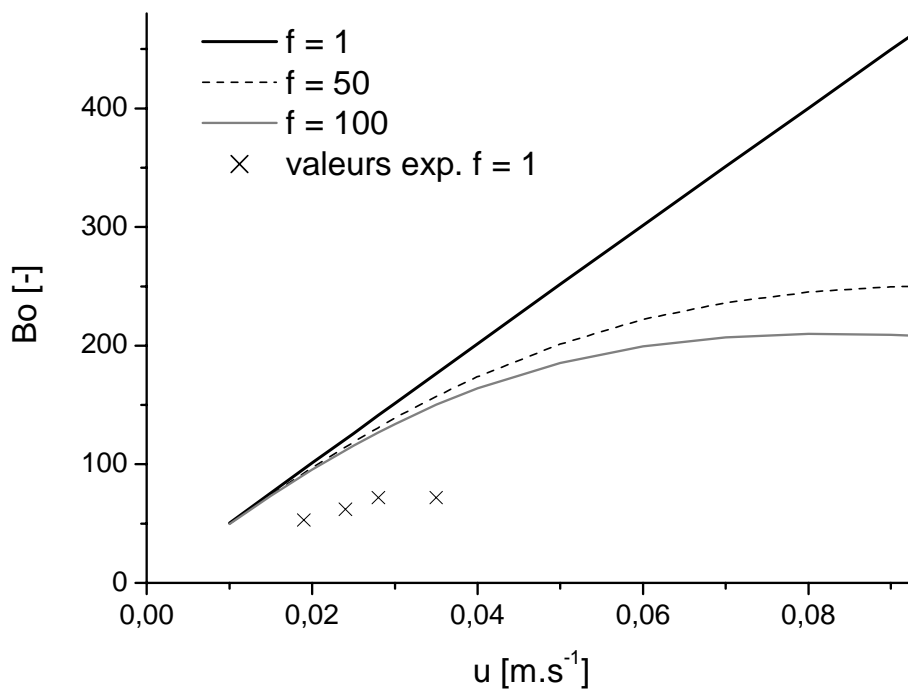


Figure 4.6: Influence de la vitesse linéaire sur le nombre de Bodenstein en fonction de la constante d'amplification  $f$  de l'écoulement laminaire.  $d_{canal} = 330\mu m$ .

### Calcul du temps de passage.

Pour chaque débit, le temps de passage  $\tau$  a été calculé, les valeurs déterminées sont reportées dans le tableau 4.3 et comparées à celles des temps de séjours  $\bar{t}$  obtenues par les mesures (tableau 4.1).

Tableau 4.3: Comparaison des temps de séjour et temps de passage.

Flux , NmL./min	$\bar{t}$ , s (mesure)	$\tau$ , s (calcul)
10.2	10.4	11.1
12.6	8.3	9.0
14.9	7.2	7.6
18.8	5.8	6.0

Pour chaque débit, nous avons :  $\bar{t} < \tau$ .

Cette inégalité peut être due :

- à une surestimation du volume vide des connexions lors du calcul du temps de passage. Pour chaque débit, la différence entre le temps de passage et le temps de séjour permet de calculer une différence de volume. Celle-ci est évaluée à 0.119, 0.147, 0.099 et 0.062mL respectivement dans l'ordre croissant des flux. Cette différence est attribuée à une surestimation du volume des connexions. Le calcul de ce volume nécessite en effet les dimensions standards des connexions, données par Swagelok® mais à titre indicatif : elles peuvent être légèrement modifiées tant par le fournisseur que par la manière dont la connexion est serrée. La variation de la différence de volume en fonction du débit est liée à la précision des mesures du temps de séjour (au dixième de seconde près) et des flux (au dixième de millilitres), les valeurs étant par ailleurs très petites.
- à la présence de canaux préférentiels. Une maldistribution des canaux causée par un mauvais alignement ou un chevauchement des fils fait dériver une partie du flux.

Ces deux causes peuvent être conjointement responsables de l'inégalité entre temps de passage et temps de séjour.

### Influence de la longueur du réacteur

Une mesure de DTS a été effectuée sur le réacteur de 20cm (réacteur A2) et a été comparée avec le réacteur de 10cm (réacteur A1) au même débit. Les distributions mesurées sont représentées sur la figure 4.7 et les conditions et résultats indiqués dans le tableau 4.4

Tableau 4.4: Mesure de DTS des réacteurs A1 et A2. Résumé des différentes expériences.

Réacteur	Flux, NmL./min	Re	$\bar{t}$ , s	Bo
A1	18.8	0.76	5.8	76 ± 1
A2	18.7	0.72	8.6	310 ± 50

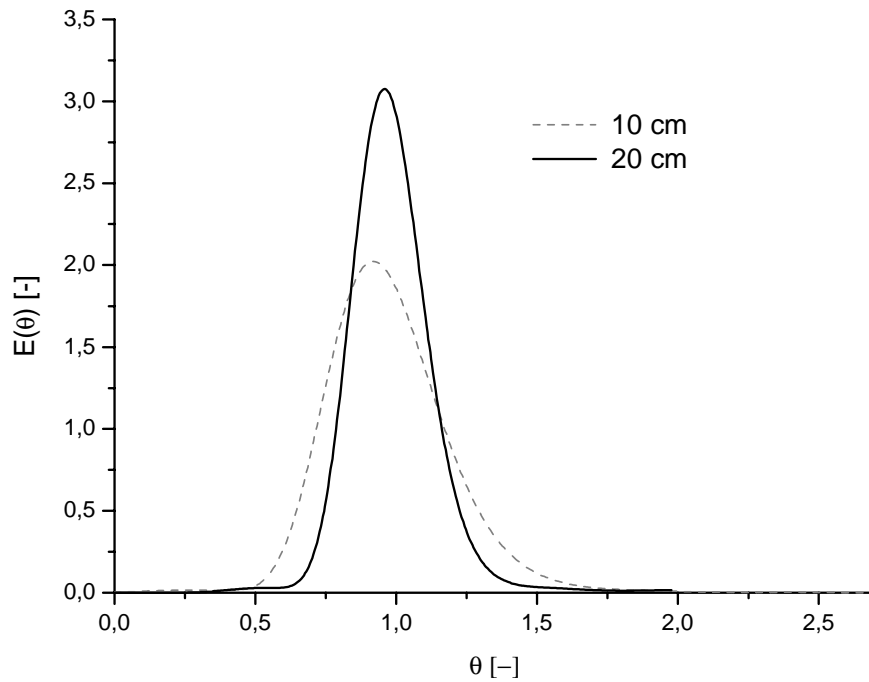


Figure 4.7: Distribution des temps de séjour adimensionnelle des réacteurs A1 et A2. Courbes de simulation obtenues avec le nombre de Bodenstein du tableau 4.4.

La courbe  $E(\theta)$  du réacteur de 20cm est plus symétrique que celle du réacteur de 10cm : l'hydrodynamique développée dans le long réacteur est proche de l'écoulement piston ( $Bo > 100$ ). Le réacteur de double longueur est moins sensible aux turbulences créées par les connexions à l'entrée et à la sortie du réacteur, le temps de passage supérieur permettant de stabiliser le flux.

Le temps de séjour ainsi que le nombre de Bodenstein théorique ont été calculés et comparés aux valeurs tirées de la simulation (tableau 4.5).

Tableau 4.5: Comparaison des valeurs expérimentales et calculées pour les réacteurs A1 et A2.

Réacteur	L, cm	$\bar{t}$ , s (mesure)	$\tau$ , s (calcul)	Bo (mesure)	Bo (calcul)
A1	10	5.8	6.0	$76 \pm 1$	178
A2	20	8.6	10.2	$310 \pm 50$	288
Rapport A2/A1	2	1.5	1.7	4.6	1.6

Un réacteur de double longueur n'engendre pas un temps de passage et un nombre de Bodenstein double, mais multipliés par  $\sim 1.6-1.7$  (valeurs calculées).

Concernant les temps, la différence est due au volume mort des connexions des deux réacteurs, identique dans chaque cas.

Pour chaque réacteur, nous retrouvons l'inégalité  $\bar{t} < \tau$  pour les mêmes raisons que précédemment. Cette différence est accentuée dans le cas du réacteur A2 qui contient, par conséquent, davantage de canaux préférentiels.

Le fait que le réacteur A2 est en acier inoxydable alors que le réacteur A1 est un verre joue un rôle dans l'alignement parallèle des fils lors de l'introduction de ceux-ci dans le réacteur. La longueur supérieure du réacteur A2 rend par ailleurs la tâche moins aisée. Un nombre moindre de fils a effectivement été introduits dans le réacteur A2. En outre, la non-transparence du réacteur A2 ne permet pas de vérifier cet alignement contrairement au réacteur A1.

Bien que le nombre de Bodenstein soit proportionnel à la longueur, la valeur calculée de ce paramètre pour le réacteur A2 ( $Bo = 288$ ) n'est pas pour autant le double de celle pour le réacteur A1 ( $2 \cdot 178 = 356 \neq 288$ ). Effectivement, moins de filaments ont pu être insérés dans le réacteur A2. Par conséquent, la section d'un canal est supérieure, la vitesse linéaire du long réacteur se trouve inférieure à celle du petit réacteur et le nombre de Bodenstein en est amoindri. Cependant, la comparaison de nombres de Bodenstein si élevés est difficile, il s'avère délicat de tirer des conclusions sur une différence de plusieurs dizaines d'unités de Bodenstein essentiellement si  $Bo > 100$ .

Quant à la mesure, la valeur du nombre de Bodenstein obtenue par le modèle est quatre fois supérieure à celle du réacteur de 10cm. La courbe  $E(\theta)$  correspondante est en effet davantage symétrique, la déviation de l'écoulement piston est ainsi moins importante. Le modèle de simulation optimise de manière exacte la valeur du nombre de Bodenstein alors que dans le cas de la courbe  $E(\theta)$  du réacteur de 10cm, la dissymétrie provoque une corrélation du nombre de Bodenstein à une valeur inférieure comme déjà expliqué.

#### 4.4.2. Influence du lit catalytique

Des expériences de distribution de temps de séjour ont été effectuées avec différents systèmes catalytiques : le diamètre des fils a été varié, l'influence de la couche catalytique a été observée et finalement l'hydrodynamique d'un réacteur en lit fixe a été mesurée et comparée au réacteur à multicanaux. Ces mesures ont été réalisées avec le réacteur B. Le débit a été maintenu constant à 15.7NmL/min.

#### **Influence du diamètre des filaments**

Les courbes mesurées pour 3 diamètres de fils sont représentées sur la figure 4.8 et les résultats indiqués dans le tableau 4.6.

*Tableau 4.6: Mesure de DTS du réacteur B garni de fils de différents diamètres.*

Diamètre des fils, mm	Nombre de fils	Bo
0.24	387	$60 \pm 1$
0.48	103	$105 \pm 1$
0.98	24	$75 \pm 1$

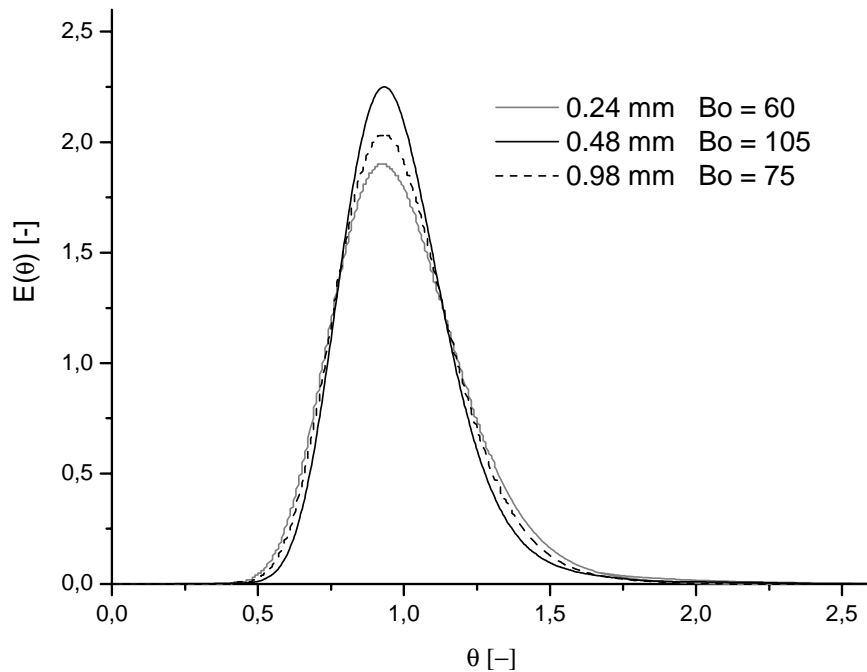


Figure 4.8: Distributions des temps de séjour adimensionnelles du réacteur B pour différents diamètres de fils. Courbes de simulation obtenues avec les nombres de Bodenstein du tableau 4.6.

La meilleure hydrodynamique est obtenue avec des fils de 0.48mm de diamètre :  $Bo = 105$ .

Il aurait été logique d'avoir un nombre de Bodenstein inversement proportionnel au diamètre : un diamètre réduit engendre un canal de section plus petite et par conséquent un meilleur écoulement piston (tant que la vitesse linéaire ne dépasse pas la valeur d'inflexion du nombre de Bodenstein).

Ceci est vérifiable pour les fils de 0.98mm qui provoquent une distribution de temps de séjour plus large :  $Bo = 75$ . Par contre, cet effet n'est pas observable avec les fils de 0.24mm de diamètre :  $Bo = 60$ . Ceux-ci sont trop souples pour permettre un alignement parallèle des fils : ils se chevauchent trop aisément, ce qui provoque des canaux préférentiels et par conséquent une DTS plus large.

### Influence du traitement catalytique

L'hydrodynamique du réacteur B, garni de 326 fils de 0.24mm de diamètre initial ayant subi un traitement catalytique, est mesurée. Les courbes de distribution de temps de séjour avec et sans traitement sont indiquées sur la figure 4.9.

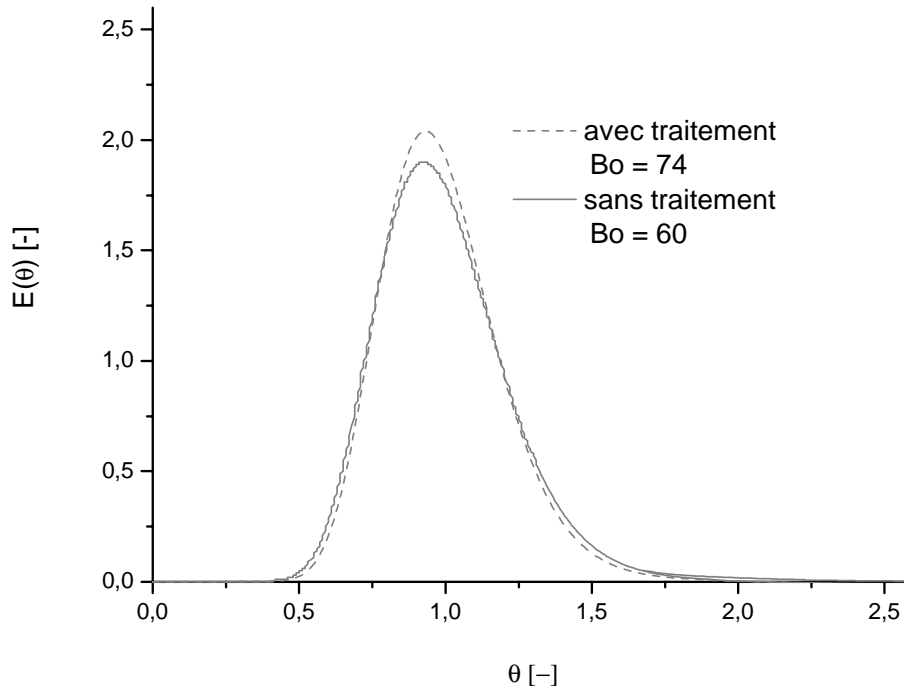


Figure 4.9: Distributions des temps de séjour adimensionnelles des fils de 0.24mm de diamètre avec et sans traitement catalytique.

Le traitement catalytique a permis d'améliorer l'hydrodynamique de l'écoulement : le nombre de Bodenstein obtenu par la simulation est passé de 60 à  $74 \pm 1$ .

Effectivement, le traitement se réalise à haute température ce qui modifie les propriétés physiques du matériau : le recuit permet de diminuer le nombre de dislocations ce qui a une influence sur le caractère élastique des fils. Les fils traités sont plus aisément insérés et alignés dans le microréacteur. Le chevauchement de ces derniers est, en partie, évité.

Cette expérience montre également que la couche catalytique, de par la porosité développée, n'a pas d'influence néfaste sur l'hydrodynamique.

### Comparaison avec un lit fixe

Une mesure de la distribution de temps de séjour a été effectuée sur le réacteur B garni de billes de  $475\mu\text{m}$  de diamètre. La porosité a été mesurée et est de 0.5. La distribution obtenue est comparée à celle du réacteur contenant les fils de  $480\mu\text{m}$ . Ces courbes sont représentées sur la figure 4.10

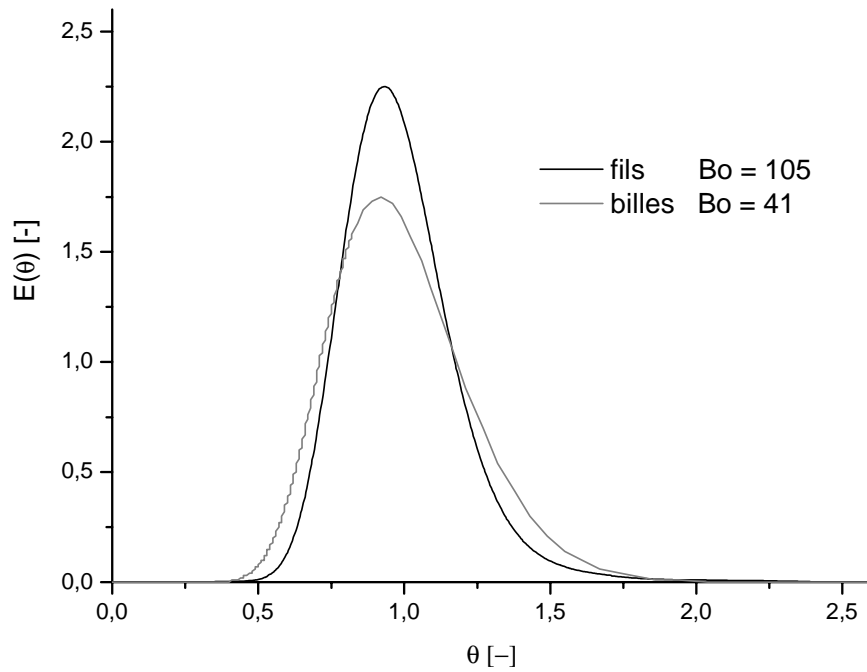


Figure 4.10: Distributions des temps de séjour adimensionnelles du réacteur à multicanaux (fils de  $480\mu\text{m}$  de diamètre) et du réacteur en lit fixe (billes de  $475\mu\text{m}$  de diamètre).

Le nombre de Bodenstein obtenu par la simulation est estimé à  $41 \pm 1$  pour le réacteur en lit fixe alors qu'il est de  $105 \pm 1$  pour les fils d'un diamètre équivalent.

Ainsi, comme prévu, l'hydrodynamique d'un réacteur à multicanaux est largement meilleure qu'un réacteur en lit fixe et se rapproche du piston.



## 4.5. Pertes de charge

La perte de charge du réacteur C contenant 217 fils de 480 $\mu\text{m}$  de diamètre a été mesurée et comparée à celle du même réacteur muni d'un lit fixe de billes de 475 $\mu\text{m}$  de diamètre. Ces expériences sont effectuées à un débit de 100NmL/min, les résultats sont indiqués sur la figure 4.11.

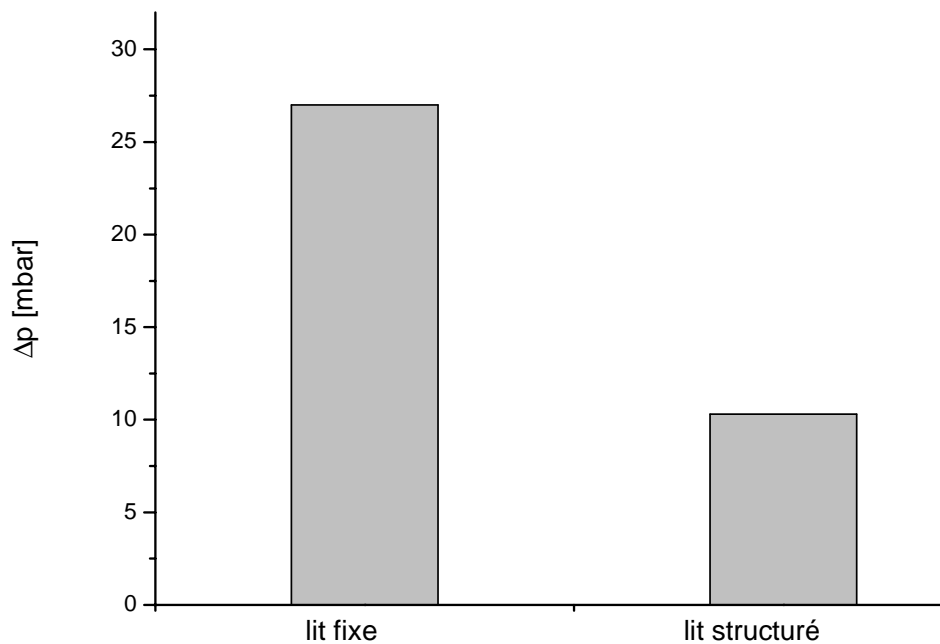


Figure 4.11: Pertes de charge dans un réacteur à lit fixe et dans un réacteur microstructuré. 100NmL/min.

Il est clairement visible que l'utilisation d'un lit structuré permet de diminuer de plus de moitié les pertes de charge par rapport à un lit fixe dont les particules sont de taille comparable à celle des filaments du lit supporté. La différence serait d'autant plus perceptible avec l'utilisation de billes d'un diamètre inférieur, plus usuelle des procédés actuels.

Cependant, il faut préciser que ces mesures ont été réalisées avec deux réacteurs de porosité différentes : la porosité du lit structuré est de 0.38 alors qu'elle est de 0.5 pour le lit fixe.

De manière similaire à [32], il est possible de déterminer théoriquement, grâce à l'équation de Poiseuille, le nombre de canaux ainsi que leur rayon  $r_h$  qui engendreraient la même valeur de perte de charges que celle mesurée pour le réacteur C en lit structuré.

La loi de Poiseuille est donnée par l'équation (4.21):

$$Q = \frac{\Delta p \cdot \pi \cdot r_h^4}{8 \cdot \mu \cdot L} \quad (4.21)$$

En considérant, pour tout nombre de fils, la section vide constante, nous avons la relation :

$$A = n_{\text{fils}} \cdot \text{Section d'un canal} = n_{\text{fils}} \cdot \pi r_h^2 \quad (4.22)$$

Cette dernière, associée à la loi de Poiseuille dont le débit est ajusté à un seul canal, permet de déterminer le nombre de microcanaux et le rayon de ces derniers engendrant la différence de pression mesurée au débit indiqué. Ainsi, pour un flux de 100NmL/min et une perte de charge de 10.3mbar, le réacteur en lit structuré est identique à l'assemblage de 1824 microcanaux d'un diamètre de 97.8 $\mu\text{m}$ .

Le débit et la section vide totale étant fixes, la dépendance de la perte de charge avec la quatrième puissance du rayon implique effectivement des canaux de très faible rayon et par conséquent un nombre élevé de ceux-ci. D'autant plus que le calcul se base sur un arrangement optimisé où la section vide totale est divisée en un maximum de microcanaux.

## 4.6. Simulation de l'hydrodynamique

L'hydrodynamique d'un flux de gaz dans notre réacteur a été simulée à l'aide du logiciel Femlab<sup>®</sup> 3.0, par E. Joannet [163]. Ce programme permet de modéliser un flux dans un réacteur dont la géométrie et les caractéristiques du flux doivent être définies de manière précise. Concernant la géométrie, un arrangement des filaments en carré - de type hyperbolique - a été utilisé, comme indiqué par la figure 4.12.

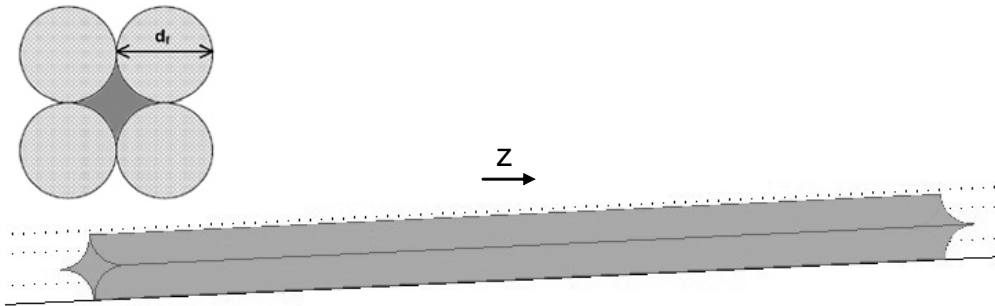


Figure 4.12: Schéma de la géométrie employée pour la simulation de l'hydrodynamique.

Concernant les caractéristiques du flux, les paramètres physiques sont identiques à ceux utilisés pour les calculs des distribution des temps de séjour et sont indiqués dans l'annexe 1, et l'hydrodynamique du flux de gaz dans le microcanal est décrit par l'équations de Navier-Stokes (4.23) associée à l'équation de continuité pour un fluide incompressible (4.24).

$$\rho \cdot \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} - \mu \cdot (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \mathbf{u} + \nabla p = 0 \quad (4.23)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (4.24)$$

Les conditions limites sont obtenues en considérant un profil de vitesse uniforme à l'entrée et une pression constante  $p_0$  à la sortie du réacteur. Ces hypothèses donnent les relations suivantes :

- à l'entrée :  $\mathbf{u} = u_0$
- à la paroi :  $\mathbf{u} = 0$
- à la sortie :  $\mathbf{n} \cdot \left( -\mu \cdot (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) + p \right) = -\mathbf{n} \cdot p_0$

Le transfert de masse est modélisé par l'équation de convection-diffusion:

$$\nabla \cdot (-D_i \nabla C_i + C_i \mathbf{u}) = 0 \quad (4.25)$$

Les conditions limites sont obtenues en considérant un échelon de concentration  $c_0$  à l'entrée du réacteur, la concentration initiale dans le réacteur étant nulle. A la sortie, le transfert de masse est dominé par la convection, et des conditions isolantes sont définies aux parois. Nous obtenons:

- à l'entrée :  $C_i = C_{i0}$
- à la paroi :  $\mathbf{n} \cdot (-D_i \nabla C_i + C_i \mathbf{u}) = 0$
- à la sortie:  $\mathbf{n} \cdot (-D_i \nabla C_i) = 0$

### Profil de vitesse

Le profil de vitesse à l'entrée du réacteur est considéré uniforme, mais il se développe en un profil parabolique selon la résolution des équations de Navier-Stokes pour un écoulement laminaire et stationnaire d'un fluide incompressible et newtonien.

La transition du profil uniforme en profil parabolique est visualisée sur la figure.4.13 (un réacteur de section circulaire est ici simulé pour une meilleure représentation du profil).

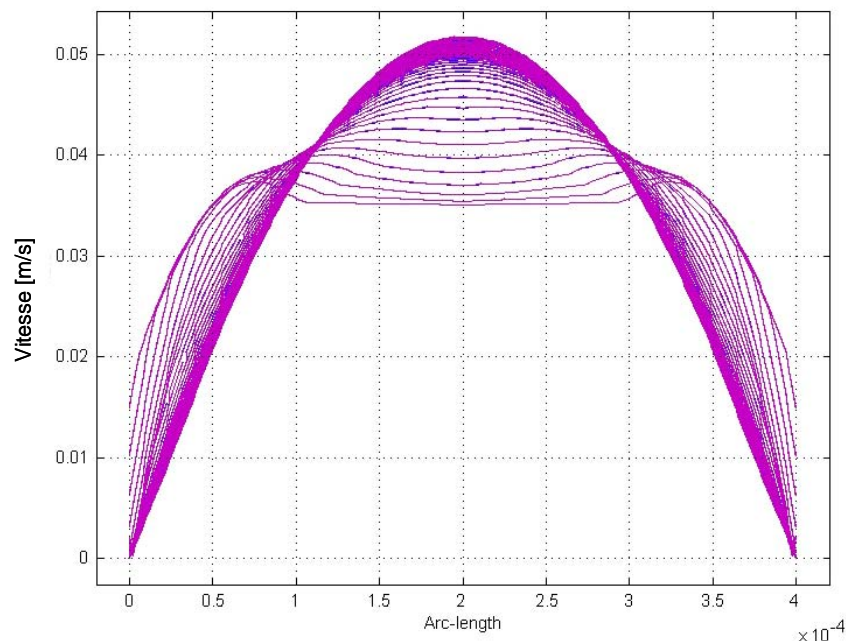


Figure.4.13 : Evolution du profil de vitesse pour différents incréments de  $12\mu\text{m}$  selon l'axe  $z$  dans un réacteur de section circulaire.  $\rho = 1\text{kg m}^{-3}$ ,  $\mu = 10^{-5}\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$ ,  $u_0 = 0.035\text{m s}^{-1}$ .

Le profil parabolique est stabilisé à partir de  $\sim 15$  incréments de  $12\mu\text{m}$ , soit une distance de  $180\mu\text{m}$ . Cette valeur est très faible par rapport à la longueur du réacteur (typiquement  $10\text{cm}$ ), ce qui permet de considérer un écoulement laminaire de profil parabolique dans la totalité du réacteur. Le profil parabolique de vitesse est confirmé par la simulation dont le résultat est représenté sur la figure 4.14.

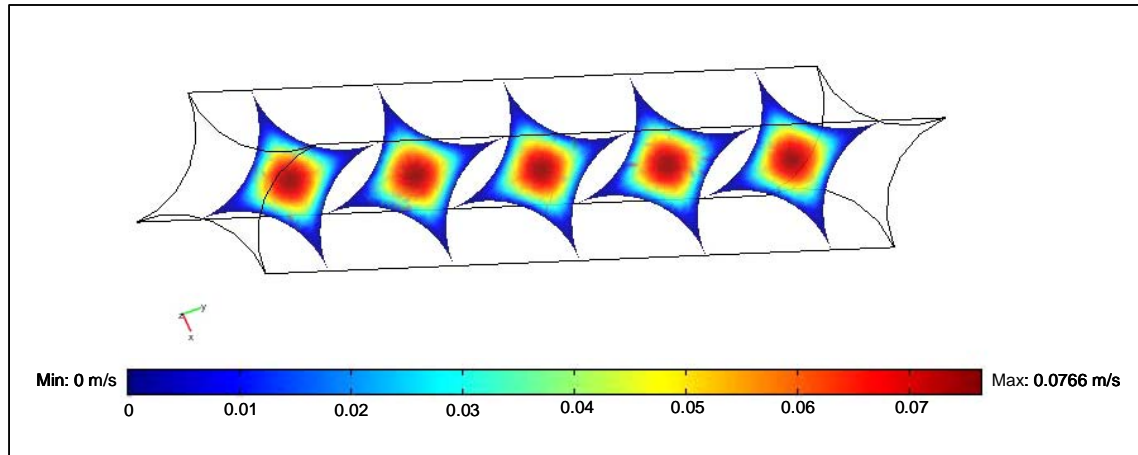


Figure 4.14 : Profil axial de vitesse.  $\rho = 1\text{kg m}^{-3}$ ,  $\mu = 10^{-5}\text{kg m}^{-1}\text{ s}^{-1}$ ,  $u_0 = 0.035\text{m s}^{-1}$ .

### Profil de concentration

Lorsque le saut de concentration à l'entrée du réacteur est réalisé, les molécules introduites dans le réacteur se déplacent selon le profil de vitesse parabolique. Cependant ces dernières diffusent également radialement comme il l'a déjà été expliqué au chapitre 4.1. Le faible diamètre des canaux engendre un temps de diffusion radial très court et ainsi l'obtention d'un profil de concentration plat. Cette hypothèse est vérifiée grâce au modèle, le profil de concentration obtenu est représenté sur la figure 4.15.

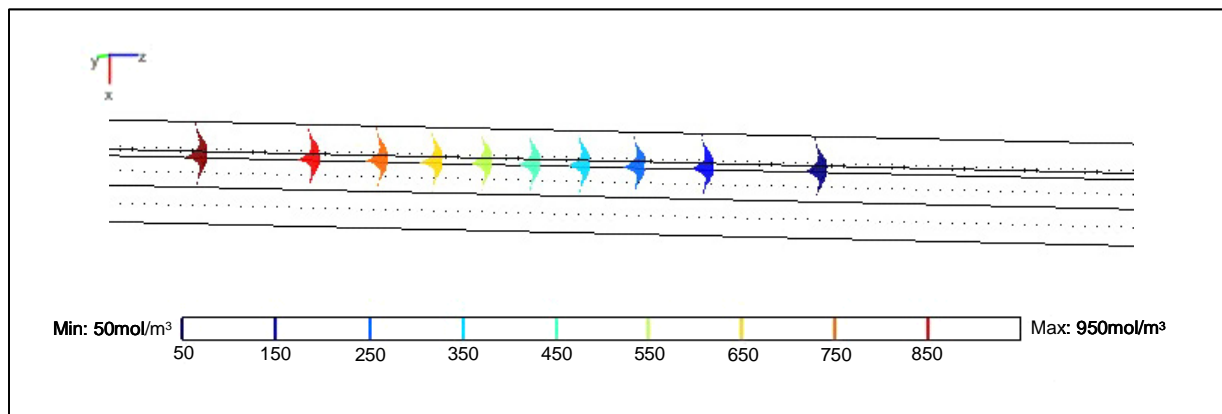


Figure 4.15 : Isosurfaces de concentration présentant le profil axial et radial de concentration.

$$\rho = 1\text{kg m}^{-3}, \mu = 10^{-5}\text{kg m}^{-1}\text{ s}^{-1}, u_0 = 0.035\text{m s}^{-1}, C_0 = 1000\text{mol m}^{-3}$$

La figure 4.15 met en évidence les isosurfaces de concentration selon l'axe du réacteur. Le front de concentration radial obtenu est relativement plat, bien que légèrement courbé. Ce profil est dû à la géométrie du canal - de type hyperbolique - associée au profil parabolique de vitesse. En

effet, si l'on considère un canal circulaire qui ne présente alors pas d'angles critiques (au contraire d'un arrangement en carré des fils), le profil radial de concentration modélisé est plat, comme le montre la figure 4.16.

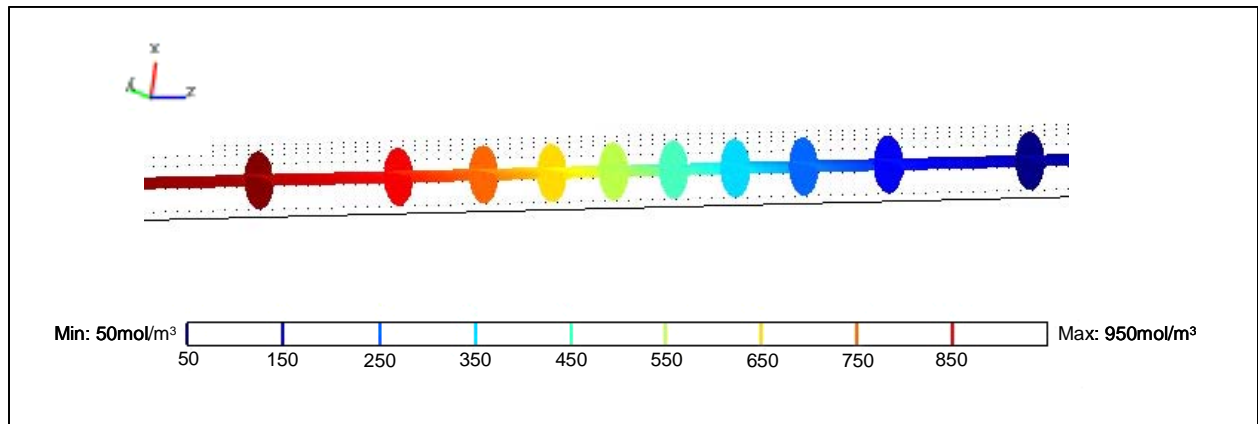


Figure 4.16 : Iso-surfaces de concentration présentant les profil axial et radial de concentration dans un canal circulaire.  $\rho = 1 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $\mu = 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $u_0 = 0.035 \text{ m s}^{-1}$ ,  $C_0 = 1000 \text{ mol m}^{-3}$ .

Il est nécessaire de préciser que ces figures qui représentent un profil axial de concentration sont un agrandissement du canal complet. Le profil de concentration ne s'étend que sur une infime longueur du canal (1.5%) comme le montre la figure 4.17.

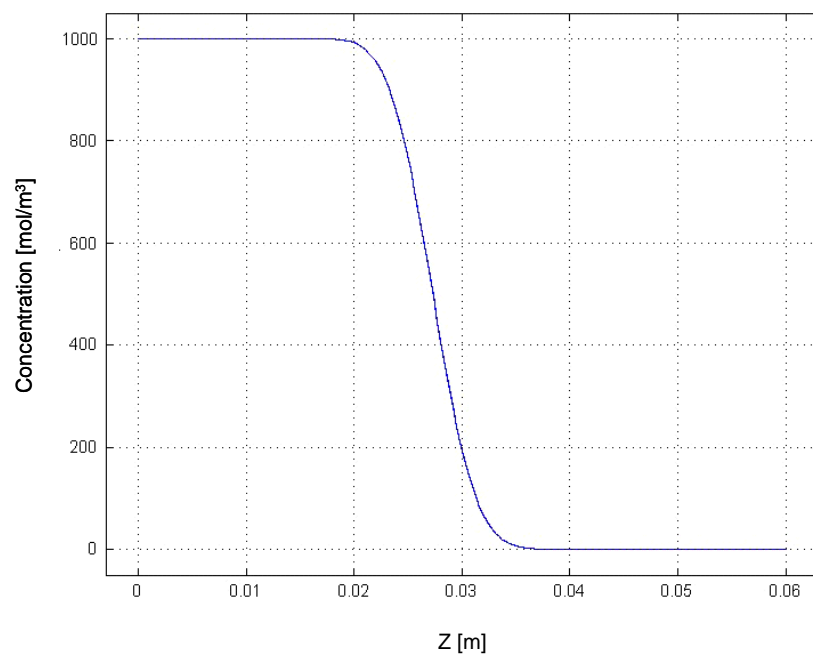


Figure 4.17 : Profil axial de concentration dans un canal d'une longueur de 1m.  $\rho = 1 \text{ kg m}^{-3}$ ,  $\mu = 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,  $u_0 = 0.035 \text{ m s}^{-1}$ ,  $C_0 = 1000 \text{ mol m}^{-3}$ .

Afin de vérifier l'influence du profil de concentration radial développé dans un canal de forme hyperbolique, dont la géométrie est présentée à la figure 4.12, une modélisation de la distribution des temps de séjour dans ce type de canal a été effectuée et comparée à celles obtenues pour un canal circulaire et un canal carré. Les 3 courbes de DTS - hyperbolique, circulaire et carrée - sont similaires et superposables. Par conséquent, le léger profil radial de concentration propre à l'arrangement en carré des filaments ne modifie en aucun cas la distribution de temps de séjour.

La DTS du réacteur A1 rempli de 107 fils de laiton de 480 $\mu$ m de diamètre a été simulée et est comparée celle mesurée. Le graphique de la figure 4.18 présente les courbes  $F(\theta)$  du saut de concentration simulé et mesuré.

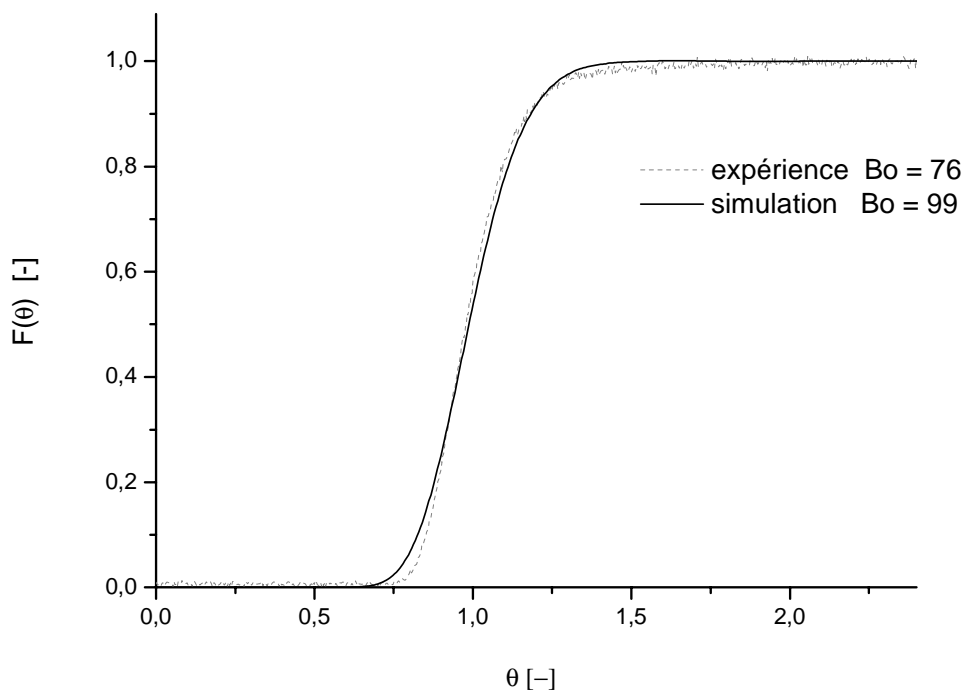


Figure 4.18 : Courbes  $F(\theta)$  issues de l'expérience et de la simulation. Réacteur A1, flux = 18.8NmL/min.

Comme le montre la figure 4.18, la courbe expérimentale et celle issue de la simulation de l'hydrodynamique sont très comparables.

Les deux points d'intersection indiquent que la courbe expérimentale est plus asymétrique que la courbe simulée. L'asymétrie est due à une déviation de l'écoulement piston. Cet effet a déjà été expliqué par l'influence du profil de concentration parabolique dans les chambres d'entrée et de sortie du réacteur sur la dispersion.

Cette comparaison permet de montrer que des nombres de Bodenstein relativement différents (76 contre 99) correspondent cependant à des courbes de distribution de temps de séjour semblables. Nous avons en effet déjà mentionné (paragraphe 4.4.1 sur l'influence de la longueur) qu'il est difficile de tirer des conclusions sur des nombres de Bodenstein élevés.

## Pertes de charge

Le logiciel de modélisation permet également de simuler la perte de charge dans un microcanal. Celle-ci a été évaluée à 15.62Pa.

Cette valeur peut être comparée à celle obtenue par la mesure sur le réacteur C rempli de 217 fils de laiton de 480µm de diamètre (paragraphe 4.5).

Pour cela, il est tout d'abord nécessaire d'ajuster la perte de charge d'un microcanal au réacteur complet. Si l'on considère une densité de 1 canal par fil, le réacteur C est alors constitué de 217 canaux.

Ensuite, il faut corriger la géométrie : la modélisation est basée sur un arrangement des filaments en carré qui ne correspond pas effectivement à l'empilement réel des filaments.

La porosité idéale d'une géométrie carrée est, selon l'équation (4.26) de  $\epsilon_{\text{idéale}} = 0.215$ .

$$\epsilon_{\text{idéale}} = 1 - \frac{\pi \cdot d_f^2 / 4}{d_t^2} = 0.215 \quad (4.26)$$

La porosité réelle du réacteur C est, selon l'équation (4.27) de  $\epsilon_{\text{réelle}} = 0.383$ .

$$\epsilon_{\text{réelle}} = 1 - \frac{217 \cdot \pi \cdot d_f^2 / 4}{\pi \cdot d_t^2 / 4} = 0.383 \quad (4.27)$$

Par conséquent, le diamètre réel d'un canal est plus large que le diamètre idéal, ce qui implique une perte de charge simulée supérieure au cas réel, puisque la perte de charge est inversement proportionnelle à la quatrième puissance du rayon, selon la loi de Poiseuille (équation 4.20). La perte de charge calculée doit alors être rapportée au juste diamètre.

Si l'on assume que l'augmentation de porosité est uniquement due à un accroissement de la taille du canal, on peut considérer une relation quadratique entre la porosité et le rayon du canal. Un rapport de taille (diamètre du canal) de  $\sqrt{0.383/0.215} = 1.33$  est estimé.

La perte de charge simulée et corrigée est alors de :

$$\Delta p = \frac{15.62\text{Pa} \cdot 217}{1.33^4} = 1083\text{Pa} = 10.8\text{mbar} \quad (4.28)$$

Cette valeur correspond précisément à la celle mesurée, équivalente à 10.3mbar. L'erreur est de 5%, ce qui est très acceptable au vu des estimations effectuées pour corriger la perte de charge d'un canal idéal au réacteur réel.

## 4.7. Conclusions

Les mesures de distribution de temps de séjour des réacteurs tubulaires ont permis de montrer que le réacteur à multicanaux a un comportement proche de l'écoulement piston avec un nombre de Bodenstein compris entre 50 et 70. La distribution de temps de séjour est donc très étroite. L'hydrodynamique est ainsi semblable aux réacteurs microstructurés conventionnels. Il a été montré que la dispersion provient essentiellement des volumes d'entrée et de sortie des flux de gaz dans les multicanaux.

Grâce aux mesures de distribution de temps de séjour avec différents systèmes catalytiques, il a été identifié qu'un diamètre de fils de 0.48mm permet un très bon écoulement piston. De plus, un traitement catalytique n'altère pas l'hydrodynamique.

L'utilisation d'un lit structuré permet en outre de réduire notablement les pertes de charges par rapport à un lit fixe. Ainsi ce type de garnissage est particulièrement bien adapté à la réalisation d'un microréacteur structuré à multicanaux.



## 5. STEAM-REFORMING DU MÉTHANOL - CATALYSEUR INDUSTRIEL

Une première étape consiste à étudier la réaction de steam-reforming du méthanol (SR) en absence d'oxygène - sans couplage - sur un catalyseur industriel en lit fixe.

Cette étude va permettre de se familiariser avec la réaction de SR sur un catalyseur standard en ce qui concerne le domaine de températures et l'activité catalytique correspondante, la quantité de monoxyde de carbone produite et son origine ainsi que les variations de température liées à l'endothermie. Afin de valider les résultats obtenus, l'activité catalytique sera comparée avec des résultats publiés et une modélisation cinétique permettra d'évaluer l'énergie d'activation de la réaction sur le catalyseur industriel. Finalement, l'influence du rapport eau/méthanol sur la sélectivité pour le dioxyde de carbone sera examinée.

Les conditions expérimentales optimales seront donc d'abord déterminées à l'aide du catalyseur industriel en lit fixe pour ensuite être appliquées au screening de catalyseurs supportés.

### 5.1. Comportement général

Le steam-reforming du méthanol a été effectué sur le catalyseur industriel C18-HA fourni par Süd-Chemie (données indiquées au paragraphe 3.4). Ce catalyseur, disposé en lit fixe dans le réacteur A (6mm de diamètre interne), consiste en des particules d'un diamètre moyen de 0.10mm. La masse de catalyseur est de 97.8mg et la hauteur du lit de 4mm. Le flux total a été fixé à 100NmL/min, la pression à 1.3 bar.

Dans un premier temps, l'activité catalytique a été mesurée en fonction de la température. Le rapport molaire eau/méthanol, noté  $M_e$ , est de 1. Les résultats sont indiqués sur le graphique de la figure 5.1.

Dans les conditions réactionnelles appliquées ici, le catalyseur industriel est actif pour la réaction de steam-reforming à de faibles températures ( $\sim 200^\circ\text{C}$ ). Mais une température supérieure à  $300^\circ\text{C}$  est nécessaire afin d'atteindre une conversion complète du méthanol.

Le rapport  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , compris entre 2.7 et 2.9, est proche du rapport stoechiométrique de 3 attendu pour la réaction de steam-reforming. La teneur en hydrogène tend, à la plus haute température mesurée (près de la conversion complète), vers la valeur théorique maximale de 75%.

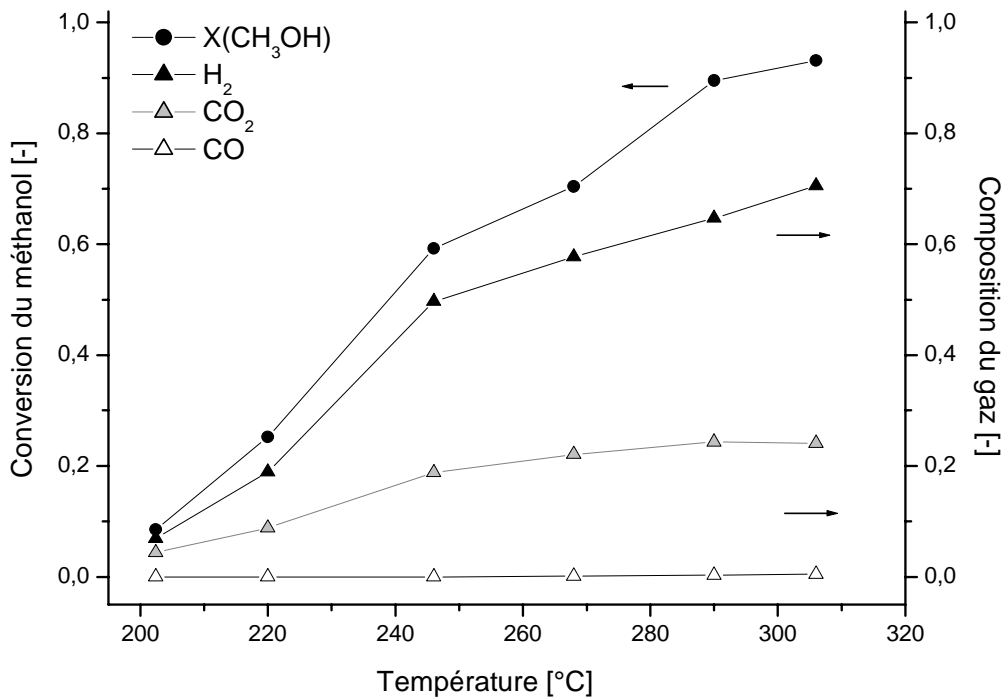


Figure 5.1 : Conversion du méthanol et produits de la réaction de SR en fonction de la température. Catalyseur industriel en lit fixe.  $m_{cat} = 97.8\text{mg}$ ,  $Me = 1$ ,  $x(\text{CH}_3\text{OH})_0 = 0.15$ , flux total =  $100\text{NmL}/\text{min}$ ,  $p = 1.3\text{bar}$ .

### 5.1.1. Monoxyde de carbone

Du monoxyde de carbone en faible quantité est produit lors de la réaction de steam-reforming. Le tableau 5.1 présente, pour différentes concentrations initiales en méthanol, le taux de conversion du méthanol et la température auxquelles une sélectivité pour le dioxyde de carbone de  $\sim 0.99$  est atteinte. Celle-ci est définie par l'équation suivante :

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2] + [\text{CO}]} \quad (5.1)$$

Tableau 5.1 : Taux de conversion du méthanol et température de réaction à  $S(\text{CO}_2) \sim 0.99$  selon la concentration initiale en méthanol.  $m_{cat} = 97.8\text{mg}$ ,  $Me = 1$ , flux total =  $100\text{NmL}/\text{min}$ ,  $p = 1.3\text{bar}$ .

$x(\text{CH}_3\text{OH})_0$	X(CH <sub>3</sub> OH)	T, °C	S(CO <sub>2</sub> )
0.05	0.89	245	0.987
0.10	0.89	269	0.991
0.15	0.90	292	0.988
0.20	0.80	308	0.991

Quelle que soit la température (à 245 ou à 310°C), la production de monoxyde de carbone est liée à un taux de conversion du méthanol élevé (0.80-0.90). Par exemple, l'expérience avec une concentration initiale de 15% en méthanol ne présente pas de formation de CO avant 292°C. Alors qu'avec 5% de méthanol, du monoxyde de carbone est déjà présent à 245°C.

Il faut cependant noter que ces mesures ont été faites à des concentrations initiales en méthanol différentes. Ainsi, les concentrations des produits ( $H_2$  et  $CO_2$ ) sont supérieures lorsque  $x(CH_3OH)_0 = 0.20$  que lorsque  $x(CH_3OH)_0 = 0.05$ .

Par conséquent, la réaction de reverse water-gas shift (eq. 5.2) est favorisée à de hautes concentrations en méthanol, produisant davantage de monoxyde de carbone.



Ce fait est visible pour  $x(CH_3OH)_0 = 0.20$  où la sélectivité pour le dioxyde de carbone de 0.99 est atteinte à un taux de conversion du méthanol inférieur, de 0.80, alors qu'il est de 0.90 pour les concentrations en méthanol plus faibles.

Ces résultats concordent avec l'hypothèse de Breen et Agrell [35, 99, 164] (paragraphe 2.3.6.1) stipulant que le CO est produit lorsque la quasi-totalité du méthanol est convertie.

### 5.1.2. Endothermie du steam-reforming du méthanol

Le steam-reforming étant une réaction endothermique, une nette diminution de la température à l'intérieur du réacteur, au cœur du lit catalytique, a été notée et est représentée sur la figure 5.2.

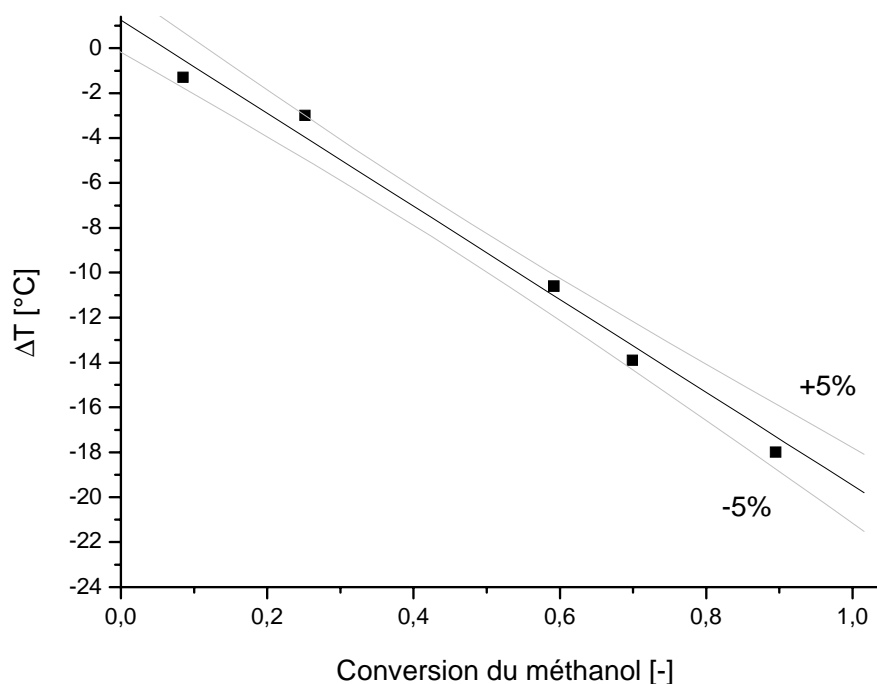


Figure 5.2 : Variation de température selon la conversion en méthanol. Catalyseur industriel en lit fixe.  $m_{cat} = 97.8mg$ ,  $Me = 1$ ,  $x(CH_3OH)_0 = 0.15$ , flux total = 100NmL/min,  $p = 1.3bar$ .

Dans les conditions appliquées ici, la chute de température atteint 18°C proche de la conversion complète. Cette forte variation de température est un grand désavantage de l'utilisation de catalyseur en lit fixe.

Afin de négliger la résistance au transfert de chaleur à la paroi, un rapport  $d_t/d_p$  de 100 est nécessaire [36]. Ce dernier étant ici de 60, une résistance au transfert de chaleur est présente. Malgré tout, la température de réaction se trouve être stable dans le temps (la mesure est effectuée sur une centaine de minutes) : un état stationnaire est donc atteint. Le transfert de chaleur à la paroi étant efficace, les conditions réactionnelles peuvent être considérées comme isothermes.

Une relation linéaire entre la chute de température et la conversion du méthanol est établie. La régression linéaire présente cependant une ordonnée à l'origine non nulle, indiquant une diminution de température de -1°C en absence de conversion du méthanol. Cet écart est attribué aux erreurs et approximations de mesures, les droites de confiance à 95% qui en déterminent les limites offrent des résultats convenables.

## 5.2. Comparaison avec les résultats publiés

### 5.2.1. Comparaison de l'activité catalytique

L'activité du catalyseur industriel employé dans notre étude a été comparée avec celle d'un catalyseur semblable dont les données sont issues de diverses publications.

Agrell et al. [35], Purnama et al. [113] et Reuse [112] ont également utilisé un catalyseur fourni par Süd-Chemie: le G66-MR. Au contraire de celui employé dans notre étude, le C18-HA, optimisé pour la réaction de synthèse du méthanol, le G66-MR est un catalyseur multi usage.

Les conditions expérimentales diffèrent, naturellement ; elles sont reportées dans le tableau 5.2.

*Tableau 5.2 : Comparaison des conditions expérimentales pour les mesures d'activité.*

	Cette étude	Agrell et al. [35]	Purnama et al. [113]	Reuse [112]
Catalyseur	C18-HA	G66-MR	G66-MR	G66-MR
Masse, mg	97.8	50	200	475
Taille des particules, mm	0.07-0.12	0.12-0.25	0.71-1.0	0.10-0.25
Température, °C	244	220	230	245
Me = H <sub>2</sub> O/CH <sub>3</sub> OH	1	1.3	1	1
CH <sub>3</sub> OH (l), NmL/h	0.5 -2	1.3	2.1-21	2-10
H <sub>2</sub> O (l), NmL/h	0.2 - 0.9	0.7	0.93-9.3	0.9-4.6
Débit total, NmL/h	6000	13800	n.i.	3000-15000
Inerte	Ar	N <sub>2</sub>	n.i.	Ar
Pression, bar	1.3	1.01	n.i.	1.01

L'équation du bilan d'un réacteur tubulaire idéal est donnée par les équations 5.3 et 5.4,  $W/F_{0,CH_3OH}$  est défini comme le temps de passage modifié.

$$F_{0,CH_3OH} \cdot dX = -R_{CH_3OH} \cdot dW \quad (5.3)$$

$$\frac{dX}{d(W/F_{0,CH_3OH})} = -R_{CH_3OH} \quad (5.4)$$

Ainsi, il est possible de comparer les conversions du méthanol mesurées à 244°C pour la réaction de SR, en fonction du temps de passage modifié, à celles indiquées dans les publications citées (figure 5.3). Ces dernières ayant été réalisées à des températures différentes, il est par conséquent difficile de comparer de manière précise les activités catalytiques. Malgré tout, nous pouvons observer que le catalyseur C18-HA est moins actif que le G66-MR, essentiellement pour des conversions en méthanol élevées. Son activité catalytique reste cependant comparable aux autres.

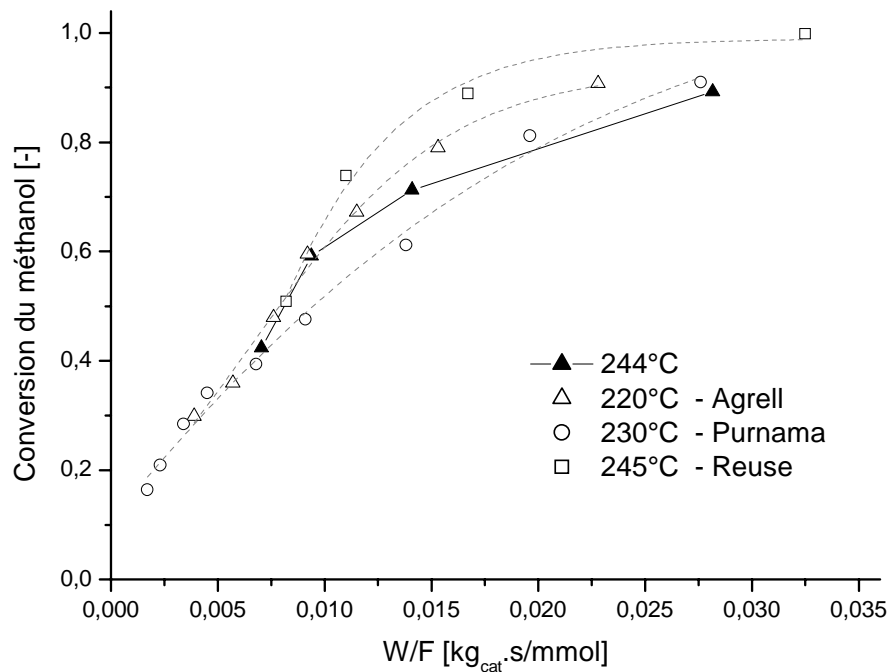


Figure 5.3 : Comparaison des conversions en fonction du temps de passage modifié. Symboles pleins : points expérimentaux, symboles vides : points issus des publications citées.

### 5.2.2. Modèle cinétique

L'énergie d'activation du steam-reforming du méthanol sur le catalyseur C18-HA est déterminée sur la base d'une modélisation cinétique. La loi de vitesse générale du SR est donnée par l'équation 5.5, avec  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  les ordres partiels du méthanol, de l'eau et de l'hydrogène respectivement.

$$-R_{\text{CH}_3\text{OH}} = k \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]^{n_1} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{n_2} \cdot [\text{H}_2]^{n_3} \quad (5.5)$$

Afin de modéliser cette cinétique, certains paramètres utilisés dans le modèle doivent être définis, tels les rapports Me et Mi entre l'eau et le méthanol, et l'inerte (l'argon) et le méthanol:

$$\text{Me} = \frac{F_{0,\text{H}_2\text{O}}}{F_{0,\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (5.6)$$

$$\text{Mi} = \frac{F_{0,\text{Ar}}}{F_{0,\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (5.7)$$

Le coefficient d'expansion volumique peut être exprimé à l'aide de ces deux rapports.

$$\alpha = \frac{F_{X=1} - F_{X=0}}{F_{X=0}} = \frac{2}{1 + \text{Me} + \text{Mi}} \quad (5.8)$$

La loi de vitesse est alors décrite en fonction de Me, Mi et  $\alpha$  selon l'équation (5.9).

$$-R_{\text{CH}_3\text{OH}} = k \cdot c_{0,\text{CH}_3\text{OH}}^{n_1} \cdot \left( \frac{1-X}{1+\alpha X} \right)^{n_1} \cdot c_{0,\text{CH}_3\text{OH}}^{n_2} \cdot \left( \frac{\text{Me}-X}{1+\alpha X} \right)^{n_2} \cdot c_{0,\text{CH}_3\text{OH}}^{n_3} \cdot v_{\text{H}_2}^{n_3} \cdot \left( \frac{X}{1+\alpha X} \right)^{n_3} \quad (5.9)$$

L'intégration du bilan massique (éq. 5.4) en y introduisant la loi de vitesse (éq. 5.9) donne :

$$\frac{W}{F_{0,\text{CH}_3\text{OH}}} = \int \frac{dX}{-R_{\text{CH}_3\text{OH}}} = \frac{1}{k \cdot 3^{n_3} \cdot c_{0,\text{CH}_3\text{OH}}^{n_1+n_2+n_3}} \cdot \int \frac{(1+\alpha X)^{n_1+n_2+n_3}}{(1-X)^{n_1} \cdot (\text{Me}-X)^{n_2} \cdot X^{n_3}} dX \quad (5.10)$$

L'équation de vitesse utilisée dans le modèle cinétique a été proposée par Geissler et al. [111]. Cette loi a été spécifiquement choisie car elle est dérivée pour le même catalyseur (C18-HA issu de Süd-Chemie), nous permettant ainsi de comparer de manière rigoureuse le paramètre cinétique que nous souhaitons déterminer : l'énergie d'activation  $E_A$ .

L'équation de vitesse employée est indiquée ci-dessous.

$$-R_{\text{CH}_3\text{OH}} = k \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]^{0.4} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^0 \cdot [\text{H}_2]^0 \quad (5.11)$$

Ce modèle est ajusté aux résultats expérimentaux selon la méthode intégrale.

Le taux de conversion du méthanol - mesuré à différentes températures comprises entre 190 et 250°C, pour quatre différents flux de méthanol - est utilisé comme critère pour l'optimisation des données cinétiques.

L'équation cinétique est intégrée pour chaque température et le paramètre  $k(T)$  est alors ajusté de manière à représenter au mieux les points expérimentaux.

Le graphique de la figure 5.4 présente le taux de conversion du méthanol en fonction du temps de passage. Les points représentent les valeurs mesurées alors que les courbes sont obtenues par l'intégration du modèle cinétique de Geissler et al. (éq. 5.11).

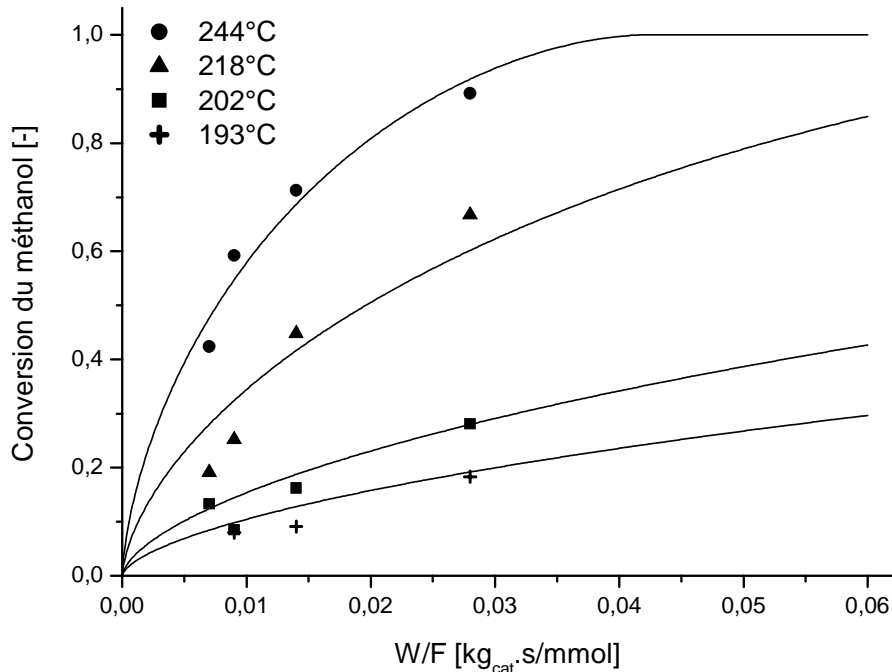


Figure 5.4 : Conversion du méthanol en fonction du temps de passage : points mesurés et loi de vitesse intégrée issue de [111].  $Me = 1$ .

Un graphique d'Arrhenius est alors tracé en reportant le logarithme des constantes de vitesse, obtenues par la modélisation cinétique, en fonction de l'inverse de la température.

$$\ln(k(T)) = \ln(k_{\infty}) - \frac{E_A}{R \cdot T} \quad (5.12)$$

Comme le montre la figure 5.5, les constantes de vitesse ont un comportement correspondant à la loi d'Arrhenius (éq. 5.12) pour des températures inférieures à 245°C. Au-delà de cette valeur, le transfert de masse commence à limiter la cinétique de réaction [35].

Par l'équation 5.12, la pente de la droite obtenue permet de déterminer l'énergie d'activation. Celle-ci est évaluée à 83.1kJ/mol.

Cette valeur correspond parfaitement à celle déterminée par Geissler et al. ( $83 \pm 3.5\%$ ), ce qui est conforme à nos attentes puisque les catalyseurs sont identiques.

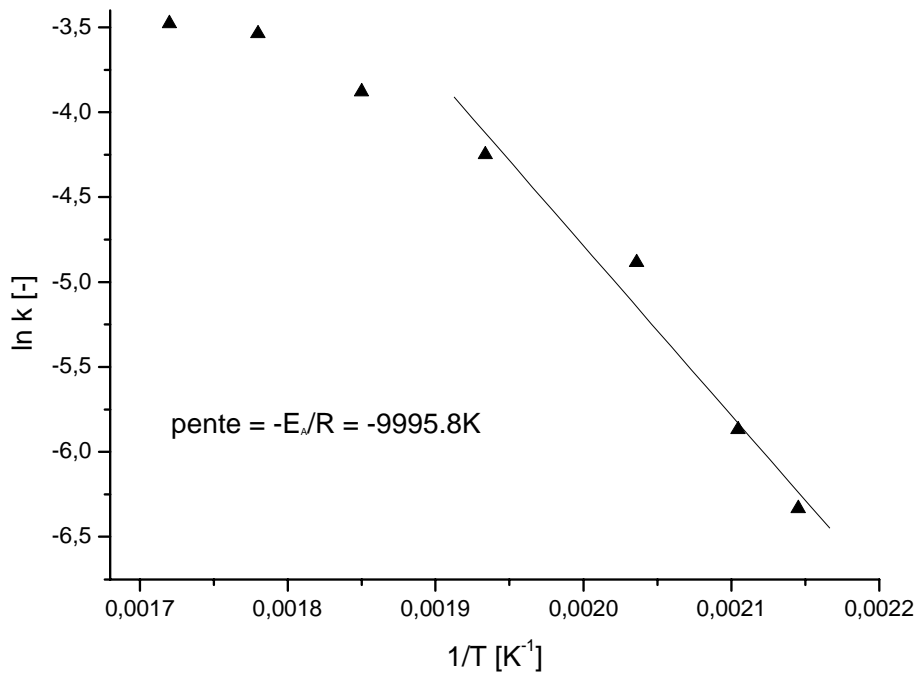


Figure 5.5 : Graphique d'Arrhenius pour la réaction de steam-reforming du méthanol.  $T = 190-245^{\circ}C$ .

Le modèle cinétique utilisé pour la détermination des constantes de vitesse ne s'ajuste pas précisément aux valeurs mesurées, comme l'indique le graphique de parité de la figure 5.6.

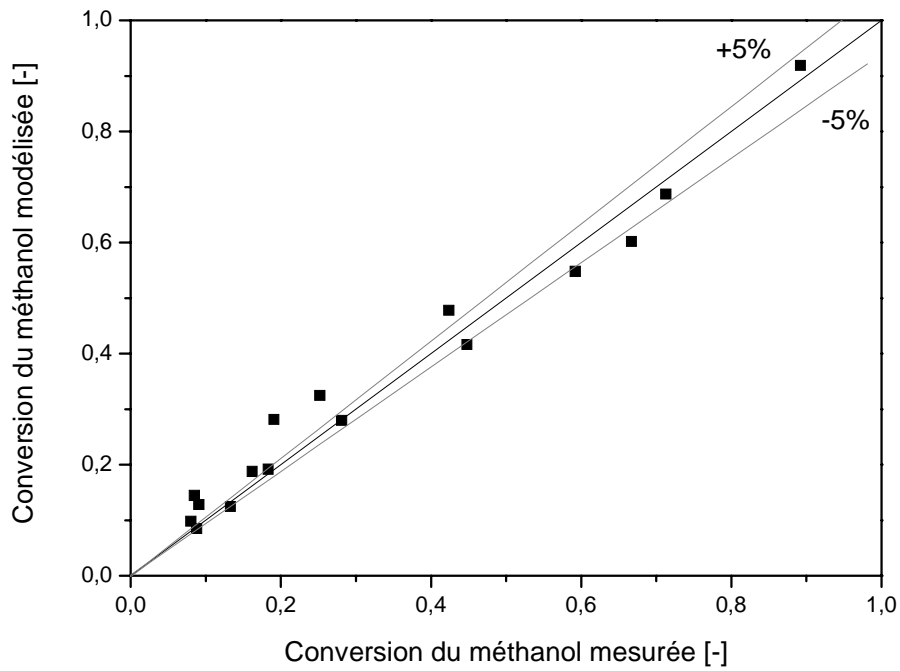


Figure 5.6 : Graphique de parité entre le taux de conversion observé et celui calculé à partir de la loi cinétique. Les droites correspondent à un écart de  $\pm 5\%$  de la droite de parité.



La faiblesse du modèle tient dans le fait que seul l'ordre partiel du méthanol intervient. Geissler et al. [111] proposent d'autres lois cinétiques où l'adsorption du méthanol et celle de l'hydrogène sont impliquées. L'adéquation entre les valeurs mesurées et modélisées est en effet la moins bonne pour des concentrations en méthanol importantes. L'influence de l'adsorption du méthanol serait donc un critère à prendre en compte.

Cette modification ajoute cependant des paramètres supplémentaires au modèle et n'a par conséquent pas été utilisée ici puisque la détermination de l'énergie d'activation est satisfaisante et nous permet de valider les mesures effectuées concernant l'activité catalytique pour le steam-reforming du méthanol.

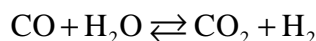
De plus, l'énergie d'activation obtenue concorde avec celles de la littérature (tableau 5.3).

Tableau 5.3: Energies d'activation estimées par des expériences cinétiques pour le steam-reforming du méthanol sur différents catalyseurs Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Référence	Catalyseur	E <sub>A</sub> , kJ/mol	T, °C
Cette étude	Süd-Chemie C18-HA	83	190-245
Geissler et al. [111]	Süd-Chemie C18-HA	83	230-275
Reuse [112]	Süd-Chemie G66-MR	76.9	245-275
Purnama et al. [113]	id.	76	230-300
Jiang et al. [108]	BASF	105.1	170-260
Samms et al. [114]	id.	74.2	225-250
Santacesaria et al. [104]	id.	77	160-220
Peppley et al. [58]	id.	102.8	160-260

### 5.3. Influence du rapport eau / méthanol

Bien que le rapport stoechiométrique H<sub>2</sub>O/CH<sub>3</sub>OH (= Me) soit de 1.0 pour la réaction de steam-reforming, une valeur supérieure a un effet bénéfique sur le déroulement de la réaction. Un excès d'eau permet de réduire la déposition de coke sur le catalyseur [115], mais aussi de diminuer la formation de monoxyde de carbone en déplaçant l'équilibre de la réaction de water-gas shift vers la droite [28, 90, 92, 143]. En effet, selon le principe de Le Châtelier, l'équilibre de la WGS est déplacé vers la droite en présence d'une quantité importante d'eau afin d'amoinrir cet excès de concentration.



La formation de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> est favorisée au détriment de celle de monoxyde de carbone.

L'influence de ce paramètre sur la sélectivité pour le CO<sub>2</sub> a été vérifiée expérimentalement et est visualisée sur la figure 5.7.

L'augmentation de la concentration en eau, pour le même flux de réactifs introduit, permet de maintenir une sélectivité en CO<sub>2</sub> élevée pour un taux de conversion supérieur.

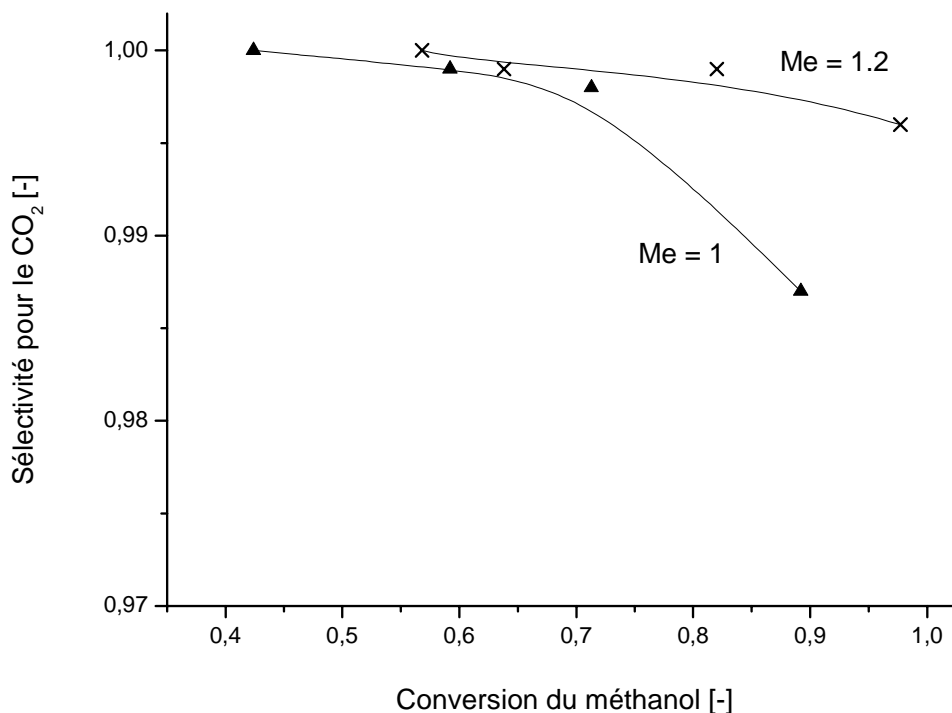


Figure 5.7 : Influence du rapport eau/méthanol (= Me) sur la sélectivité pour le dioxyde de carbone en fonction du taux de conversion du méthanol.  $T = 244^{\circ}\text{C}$ ,  $m_{\text{cat}} = 97.8\text{mg}$ , flux total =  $100\text{NmL}/\text{min}$ ,  $p = 1.3\text{bar}$ .

Cependant, la variation du rapport eau/méthanol peut influencer la vitesse de réaction.

Si l'ordre partiel de l'eau est nul, comme considéré dans le modèle cinétique utilisé, un excès d'eau va diminuer la concentration en méthanol - pour une quantité de gaz inerte constante - ce qui ralentit la réaction, mais augmente le taux de conversion du méthanol, comme présenté sur la figure 5.7. Pour remédier à ce problème, il faudrait ajuster le flux de gaz inerte de manière à travailler à une concentration de méthanol constante.

## 5.4. Conclusions

Cette étude préliminaire de la réaction de steam-reforming du méthanol sur un catalyseur industriel - activité, quantité de CO produite, rapport  $\text{H}_2/\text{CO}_2$ , endothermie - ainsi que la comparaison avec la littérature permettent de valider les conditions expérimentales et de donner une première approximation du comportement catalytique pour cette réaction.

Une modélisation de la cinétique basée sur des valeurs mesurées du taux de conversion en fonction du temps de passage modifié à différentes températures a amené à la détermination d'une énergie d'activation de l'ordre de  $83\text{kJ}/\text{mol}$ , correspondant aux valeurs de la littérature.

En outre, il est avantageux de travailler avec un rapport eau/méthanol de 1.2 au lieu de 1.0 afin de diminuer la quantité de monoxyde de carbone produite. Ce rapport eau/méthanol est dans l'ordre de grandeur de ceux utilisés par de nombreux auteurs [94, 102, 110, 114, 121, 164].

## 6. CATALYSEURS A BASE DE LAITON : OPTIMISATION ET CARACTERISATION

Les conditions expérimentales développées au chapitre 5 pour le steam-reforming du méthanol (SR) sont utilisées pour réaliser un screening de catalyseurs à base de laiton. Ces catalyseurs consistent en des grilles de deux compositions différentes (CuZn20 et CuZn37) et traitées selon deux méthodes distinctes. Le screening de catalyseurs pour la réaction de SR complété par des analyses de caractérisation (surface spécifique, composition) mettent en évidence que la grille de laiton CuZn37 traitée en milieu acide est le catalyseur optimal. Ce dernier est alors caractérisé par des réactions en présence d'oxygène : l'oxydation partielle (POX) et le steam-reforming oxydatif (OSRM) du méthanol.

La mise en place du réacteur microstructuré à multicanaux nécessite l'utilisation non pas de grilles, mais de fils droits et lisses. Ce changement de support requiert une amélioration de la stabilité de l'activité catalytique des fils de laiton. Un screening d'additifs (Cr, Zr, Ce) permet finalement d'obtenir le catalyseur optimal pour le couplage des réactions de steam-reforming et d'oxydation du méthanol.

La différence de comportement entre un catalyseur à base de laiton avec et sans additif est discutée sur la base de l'oxydabilité et de la réductibilité de ceux-ci. Ces propriétés sont déterminées par diverses méthodes de caractérisation de la surface des catalyseurs, telles l'oxydation et la réduction par programmation de température, les photographies au microscope électronique ainsi que la spectroscopie photoélectronique aux rayons X.

### 6.1. Steam-reforming du méthanol

Deux types de grilles de laiton CuZn20 et CuZn37, à 20 et 37% de zinc respectivement, ont été traitées de multiples manières : avec ou sans adjonction d'aluminium, selon un leaching acide ou basique durant 10, 20 ou 30min. Les méthodes de traitement ainsi que les caractéristiques des grilles sont indiquées dans la partie expérimentale (paragraphe 3.2.2). L'activité catalytique pour la réaction de steam-reforming du méthanol a été testée sur ces grilles dans les conditions expérimentales définies précédemment. La masse de la grille de laiton est de ~1g. Le flux total est de 100NmL/min, la pression de 1.3bar, le rapport molaire eau/méthanol de 1.2.

#### 6.1.1. Influence de l'aluminium

Un catalyseur préparé sans incorporation d'aluminium a en premier lieu été testé afin de déterminer l'effet de ce composé.

Une grille CuZn37 a subi uniquement un leaching acide afin de développer sa surface spécifique. Celle-ci a ensuite été placée dans les conditions réactionnelles du steam-reforming du méthanol à différentes températures : 250, 275 et 300°C. Aucune activité catalytique n'a été mesurée : ni hydrogène, ni dioxyde ou monoxyde de carbone n'ont été produits. Cette expérience a été répétée

pour différentes durées de leaching : 60, 120 et 240min, mais aucune activité n'a été observée dans chacun des cas.

Une grille de laiton à surface développée est par conséquent sans effet catalytique pour notre réaction d'intérêt.

### 6.1.2. Influence du type de traitement catalytique

Suite au traitement d'incorporation de l'aluminium réalisé sur les deux types de laiton CuZn20 et CuZn37, ceux-ci subissent un leaching acide dans HCl (3.7% en masse) ou basique dans NaOH (10% en masse). Les taux de conversion du méthanol obtenus sur ces grilles ainsi que les sélectivités pour le dioxyde de carbone de la réaction de steam-reforming du méthanol pour chacun des cas sont indiquées sur le graphique de la figure 6.1.

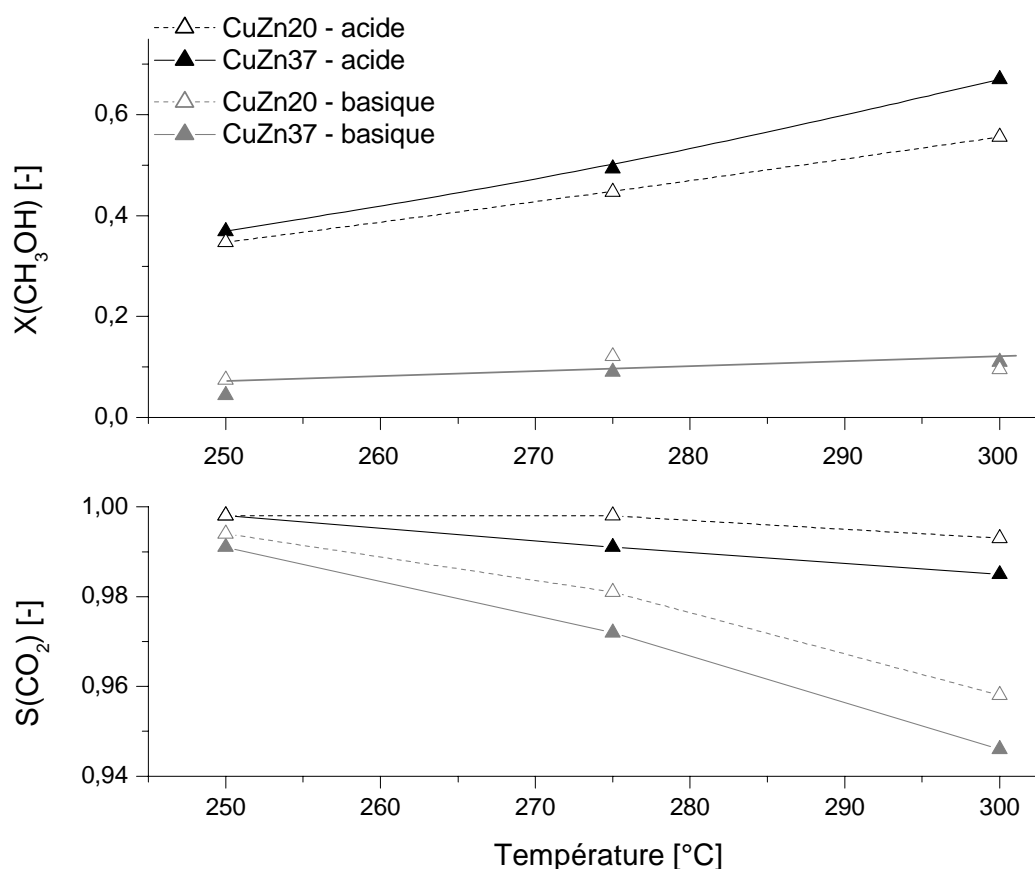


Figure 6.1: Conversions du méthanol et sélectivités pour le  $\text{CO}_2$  pour la réaction de SR en fonction de la température sur des grilles de laiton CuZn20 (symbole vide) et CuZn37 (symbole plein) selon un traitement acide (noir) ou basique (gris) de 20min.  $W/F = 0.14 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} / \text{mmol}$ ,  $Me = 1.2$ , flux total =  $100 \text{ NmL} / \text{min}$ ,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

Pour les deux types de laiton utilisés, un traitement acide permet d'obtenir une conversion du méthanol 4 à 8 fois supérieure à celle d'un traitement basique.

De plus, au vu des sélectivités pour le dioxyde de carbone, la production de monoxyde de carbone est bien plus élevée dans le cas d'un leaching basique que pour un leaching acide. Le

chemin réactionnel du SR est certainement modifié selon le type de leaching. Comme nous l'avons déjà signalé (paragraphe 2.3.1), le schéma de réaction dépend en effet du type de catalyseur et du support. Sur le cuivre, le méthanol est déshydrogéné alors qu'il est décomposé sur les métaux du groupe VIII, impliquant une production de monoxyde de carbone plus élevée. Un phénomène semblable de modification du chemin réactionnel est applicable dans le cas du laiton traité en milieu basique : il ne suit pas le chemin de déshydrogénation du méthanol comme le laiton traité en milieu acide (et le cuivre) mais la séquence décomposition du méthanol - WGS (comme les métaux du groupe VIII), d'où la haute production de CO mesurée.

Il faut noter que les sélectivités entre deux types de laiton ne peuvent être comparées car elles ont été mesurées à des taux de conversion différents. Par exemple, le laiton CuZn20 ayant subi un traitement acide semble plus sélectif par rapport au dioxyde de carbone que le laiton CuZn37 traité de la même manière ; cependant, le premier est moins actif, sa conversion du méthanol est plus faible, la sélectivité est par conséquent plus élevée.

La conversion du méthanol en fonction du temps a été mesurée pour les différents types de leaching. Le graphique de la figure 6.2 présente l'évolution de l'activité catalytique de ces catalyseurs à deux températures différentes pour un traitement acide et pour un traitement basique.

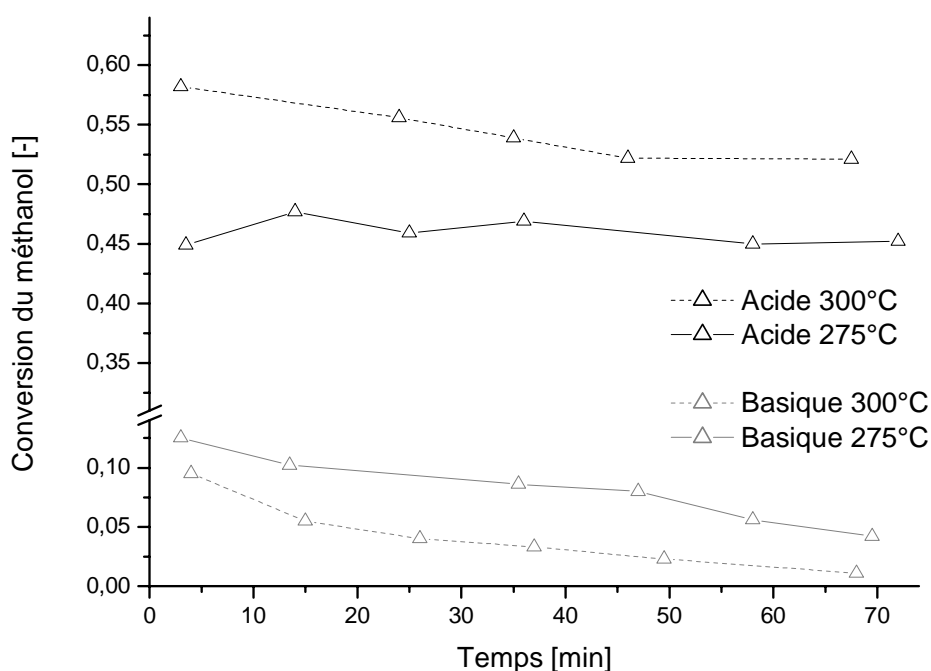


Figure 6.2 : Conversions du méthanol pour la réaction de SR en fonction du temps, à 275°C (trait plein) et 300°C (trait tillé), selon le leaching acide (noir) ou basique (gris) d'une grille de laiton CuZn20 traitée 20min.

$W/F = 0.14 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} / \text{mmol}$ ,  $Me = 1.2$ , flux total = 100 NmL/min,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

Les grilles de laiton ayant subi un leaching basique présentent une désactivation supérieure à celles traitées en milieu acide. Sur une réaction d'une durée de 70min, une attaque du laiton par NaOH engendre une baisse de la conversion de 66% à 275°C, et jusqu'à 90% à 300°C (en valeur relative). Par contre, le catalyseur traité par HCl a un taux de conversion du méthanol stable à 275°C et diminué de seulement 10% à 300°C.

Ces expériences mettent en évidence qu'un leaching basique engendre un catalyseur non seulement doté d'une activité inférieure à celle d'un leaching acide, mais aussi se désactivant en fonction du temps et produisant davantage de monoxyde de carbone.

### 6.1.3. Influence de la durée du leaching acide

Les grilles de laiton CuZn37 incorporées d'aluminium ont été traitées par un leaching acide de 10, 20 ou 30 minutes. La conversion du méthanol pour chacune des durées est représentée sur le graphique de la figure 6.3.

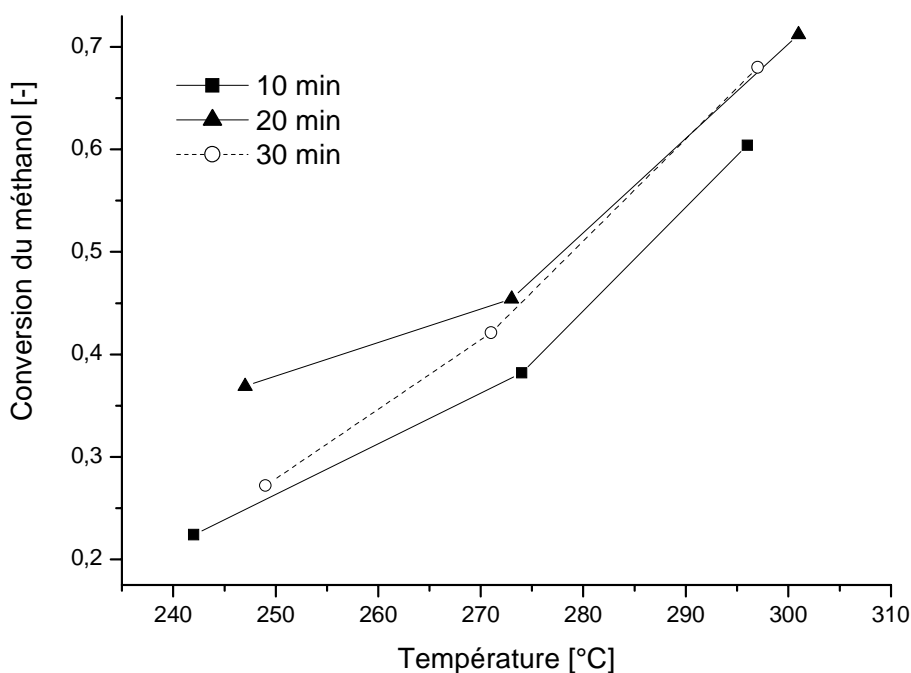


Figure 6.3 : Conversion du méthanol en fonction de la température pour 3 durées de leaching acide des grilles de laiton CuZn37.  $W/F = 0.14 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} / \text{mmol}$ ,  $Me = 1.2$ , flux total =  $100 \text{ NmL} / \text{min}$ ,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

Le laiton traité 20 minutes présente la plus haute activité, essentiellement aux basses températures. Pour les trois durées de traitement (10, 20 et 30min), les sélectivités du dioxyde de carbone ont été mesurées en fonction de la température et sont du même ordre de grandeur pour chacun des catalyseurs: elles varient entre 0.999 à 250°C et 0.981 à 300°C.

La durée du traitement n'a donc aucune influence sur la production de monoxyde de carbone.

Le laiton traité 20 minutes par un leaching acide est ainsi le plus adéquat pour la réaction de steam-reforming du méthanol.

#### 6.1.4. Influence de la surface spécifique et de la composition massique

Ce paragraphe a pour objectif d'expliquer le comportement de l'activité des catalyseurs pour la réaction de steam-reforming du méthanol en tenant compte de leur composition, de leur surface spécifique et de leur modification physique lors de la préparation.

Les compositions et surfaces spécifiques de tous les catalyseurs préparés et utilisés pour l'étape de screening sont répertoriées dans l'annexe 3 et les méthodes d'analyses et appareils employés indiqués au chapitre 3.3.

#### **Surface spécifique**

La figure 6.4 présente les surfaces spécifiques des grilles de laiton traitées par un leaching acide ou basique.

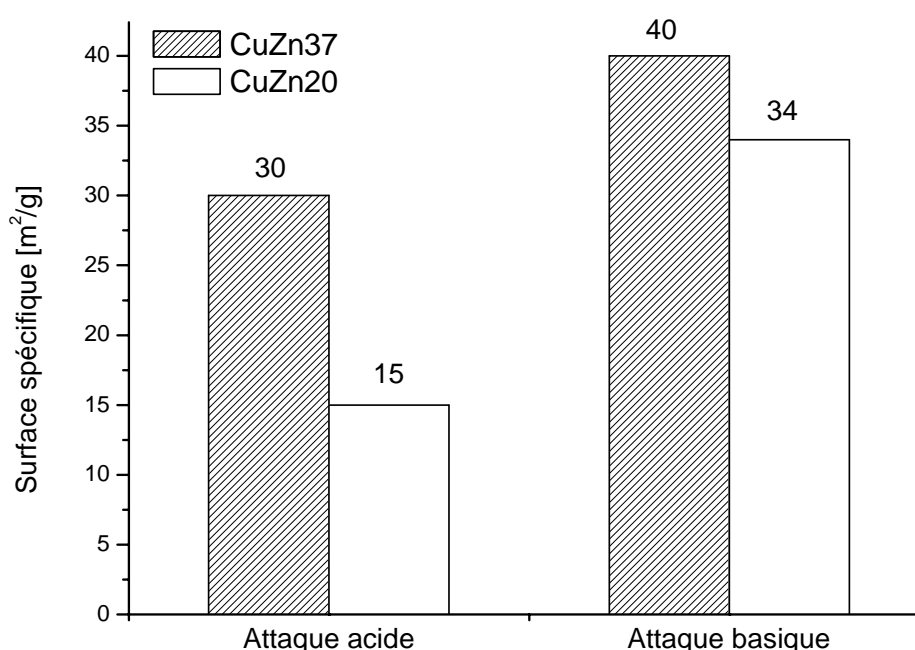


Figure 6.4 : Surfaces spécifiques des laitons CuZn37 et CuZn20 traités 20min par un leaching acide ou basique.

Bien que l'attaque acide permette d'obtenir des catalyseurs plus actifs, plus sélectifs et plus stables, ces derniers sont dotés d'une surface spécifique inférieure à celle de leurs homologues traités par un leaching basique : 15 contre 34m<sup>2</sup>/g pour CuZn20, et 30 contre 40m<sup>2</sup>/g pour CuZn37.

La différence de comportement catalytique entre l'attaque acide et l'attaque basique n'est visiblement pas causée par la surface spécifique. La surface spécifique n'est donc pas une condition suffisante pour obtenir une haute activité catalytique.

Effectivement, les grilles de laiton n'ayant pas été dopées à l'aluminium, mais uniquement traitées par un leaching dans HCl, développent des surfaces de l'ordre de 37 à 78m<sup>2</sup>/g - selon la durée du traitement. Malgré cela, ces catalyseurs se sont montrés totalement inactifs pour la réaction de steam-reforming du méthanol.

Cependant, concernant les catalyseurs traités en milieu acide, le plus actif (CuZn37) est celui qui a la surface spécifique la plus élevée. Une haute surface spécifique n'est pas une condition suffisante, mais une condition nécessaire pour obtenir une haute activité.

### Composition massique

Les compositions des laitons sont répertoriées dans le tableau 6.1 et les rapports Cu/Zn pour chaque type de catalyseur avant et après traitement sont indiqués sur la figure 6.5.

Tableau 6.1 : Compositions massiques des laitons avant et après 20min de traitement acide ou basique.

Laiton	Leaching	Cu, %	Zn, %	Al, %
CuZn37	-	61.5	35.0	3.5
	acide	68.9	30.8	0.4
	basique	71.4	27.3	1.3
CuZn20	-	76.2	16.6	7.2
	acide	77.2	18.1	3.5
	basique	81.6	12.6	5.8

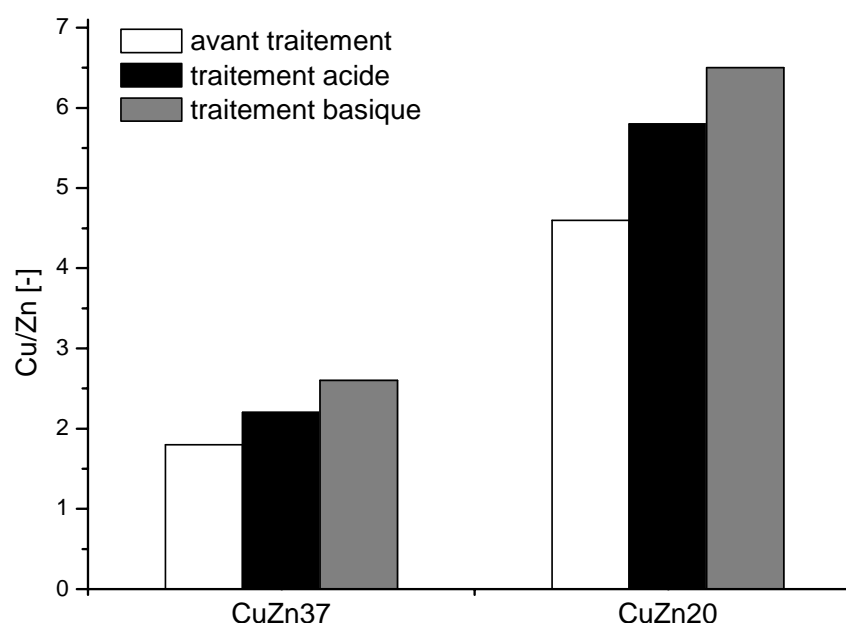


Figure 6.5 : Rapport Cu/Zn des laitons CuZn37 et CuZn20 avant et après 20min de leaching acide ou basique.

Pour les deux types de laiton, nous avons l'inégalité :  $(\text{Cu/Zn})_{\text{acide}} < (\text{Cu/Zn})_{\text{basique}}$

Le traitement acide étant plus efficace au niveau de l'activité, de la stabilité et de la sélectivité, cette relation signifie qu'un rapport Cu/Zn faible est favorable et donc qu'une quantité supérieure de zinc est avantageuse.

Si tel est le cas, le laiton CuZn37 devrait toujours démontrer une activité catalytique supérieure à celle du laiton ne contenant que 20% de zinc. Cette hypothèse est applicable lors du traitement



acide, où le catalyseur CuZn37 est plus actif que CuZn20, mais ne l'est pas lors de l'attaque basique, où cette fois le catalyseur CuZn37 est moins actif que CuZn20. Ce comportement est discuté dans la section suivante (paragraphe 6.1.5).

En ce qui concerne l'aluminium, il ne semble pas que cet élément joue un rôle fondamental dans l'activité : les catalyseurs ayant subi une attaque acide, c'est-à-dire ceux qui sont les plus actifs, contiennent moins d'aluminium que leurs homologues sous traitement basique.

Toutefois, la présence de cet élément est indispensable puisqu'une grille de laiton sans aluminium incorporé est totalement inactive. De nombreux auteurs ont également observé que l'aluminium joue un rôle important dans l'accroissement de l'activité catalytique [61, 63, 94, 99, 123].

#### 6.1.5. Traitement en milieu basique

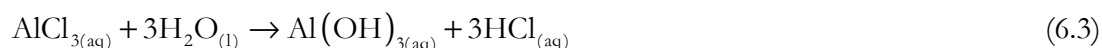
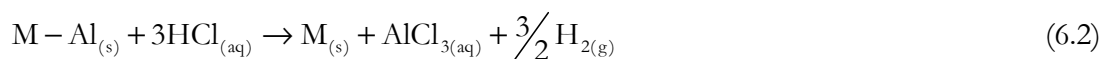
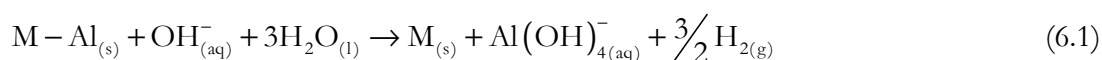
Il a été montré que le leaching basique engendre un catalyseur très peu actif et ce malgré une haute surface spécifique développée ou une concentration en zinc élevée. Il semblerait que le leaching basique annule toutes les propriétés favorables à l'obtention d'une haute activité catalytique. Ce traitement n'est visiblement pas adapté au laiton.

#### **Effet quantitatif**

Les observations expérimentales lors de la préparation tendent à montrer que le traitement basique n'est pas très agissant :

- lors de l'attaque acide, un fort dégagement gazeux est visible ; dans le cas du leaching basique, très peu de bulles sont formées
- suite au traitement acide, la grille de laiton - noire initialement - ressort rouge ; dans le cas du leaching basique, celle-ci reste gris-noire.

Ces observations s'expliquent par les réactions en cours lors d'une attaque à l'hydroxyde de sodium (éq. 6.1) ou à l'acide chlorhydrique (éq. 6.2 et 6.3) [149, 152].



Le dégagement gazeux observé correspond donc à un dégagement d'hydrogène.

Dans notre cas, nous avons  $M = CuZn$ . Il a été montré que, au contraire du cuivre, le zinc se fait attaquer tant par le leaching acide que par le leaching basique [150, 152]. Ainsi, en surface,  $M_{(s)}$  se trouve principalement être du cuivre métallique seul, isolé. Cette espèce est à l'origine de la couleur rouge obtenue après l'attaque acide.

Par conséquent, l'absence de dégagement gazeux ainsi qu'une coloration noire de la grille signifie que la réaction de leaching basique sur un alliage de laiton n'a pas été efficace.

Ces constatations sont appuyées par la mesure de la perte de masse en fonction du temps d'attaque pour chaque type de traitement (figure 6.6).

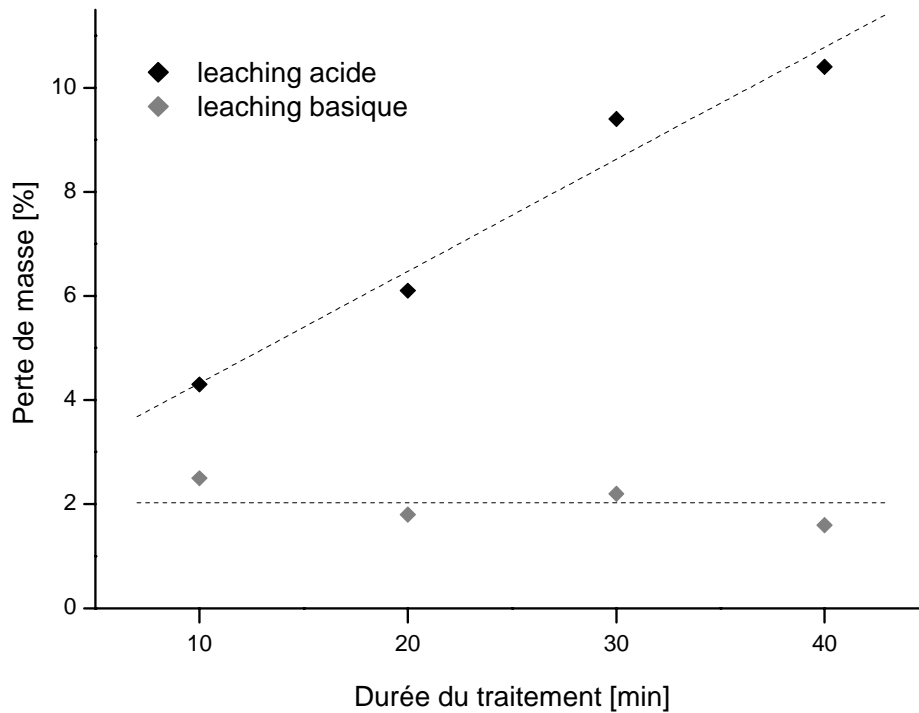


Figure 6.6 : Perte de masse en fonction de la durée du traitement acide ou basique d'une grille de laiton CuZn20.

Une attaque basique engendre une perte de masse faible et constante ( $\sim 2\%$ ), alors que cette dernière dans le cas du leaching acide est supérieure et proportionnelle au temps de traitement. Ceci confirme le fait qu'un leaching basique n'est que peu actif sur le laiton.

La faible efficacité de l'attaque basique a déjà été constatée [128, 149]: alors que CuAl est dissout par un leaching en solution acide, ce composé n'est pas attaqué en solution basique. Cette sélectivité d'attaque est à l'origine de la différence de comportement reportée sur la figure 6.6. Cependant, les ions hydroxydes dissolvent  $\text{CuAl}_2$ , ce qui explique la faible perte de masse mesurée suite au leaching basique.

## Effet qualitatif

La solution d'hydroxyde de sodium utilisée, pour le traitement basique, est concentrée à 10% en masse. Cette valeur se trouve en dessous de la concentration usuellement utilisée (20-40%) pour éviter la précipitation de bayerite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), risquant de bloquer les pores [152]. Mais, suite au leaching, les catalyseurs sont calcinés à une température de 600°C et il a été observé que le précipité de bayerite se décompose à  $\sim 325^\circ\text{C}$  [152] en alumine - ce composé étant favorable à la stabilité du catalyseur.

Cependant, d'autres précipités peuvent être formés à la surface: des hydroxydes d'aluminium (gibbsite, nordstrandite) ou oxyhydroxydes d'aluminium (bohemite, diaspore de formule chimique  $\text{AlO}(\text{OH})$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) [155], qui n'ont pas tous une température de décomposition en alumine inférieure à 600°C (température de calcination lors du prétraitement).

Ainsi, les faibles conversions du méthanol et les basses sélectivités pour le dioxyde de carbone mesurées sur les catalyseurs traités en milieu basique trouvent une explication dans la présence d'une surface empoisonnée. Face à cela, une teneur en zinc élevée ou une haute surface développée ne peut contrebalancer la très faible activité catalytique.

De plus, l'absence d'alumine - servant de stabilisateur - permet également d'expliquer la désactivation rencontrée par ces catalyseurs (cf. figure 6.2).

L'inefficacité du leaching basique ayant été mis en évidence de manière tant quantitative que qualitative, le traitement en milieu acide est retenu. L'importance de la teneur en zinc et d'une haute surface spécifique - qui s'avère être une condition nécessaire mais non suffisante - a également été prouvée. Quant à l'aluminium, la présence de cet élément se trouve être indispensable et ce, même en très faible quantité.

Par conséquent, un laiton de composition CuZn37 incorporé d'aluminium et traité durant 20 minutes par un leaching acide est désormais utilisé pour la suite de l'étude.

Cette composition cuivre-zinc-aluminium correspond à celles utilisées par de nombreux auteurs [75, 84, 99, 100]. Il est par ailleurs avantageux d'avoir une composition initiale élevée en zinc puisque cet élément favorable est en partie dissout lors du leaching acide au contraire du cuivre.

## 6.2. Réactions en présence d'oxygène

### 6.2.1. Oxydation partielle du méthanol (POX)

La réaction d'oxydation partielle du méthanol (éq. 6.6) est effectuée sur une grille de laiton CuZn37 préparée selon les conditions optimisées lors du screening précédent.

Dans le but de déterminer le comportement catalytique en absence d'eau - état d'oxydation du catalyseur, chemin réactionnel - la quantité d'oxygène a été variée. Différents rapports molaires oxygène/méthanol, indiqués par le paramètre  $a$ , ont été utilisés : 0.07, 0.2, 0.4. Les faibles valeurs sont choisies pour représenter les conditions réactionnelles correspondant à celles du steam-reforming oxydatif, et le rapport de 0.4 se rapproche de la stoechiométrie correspondant à l'oxydation partielle.

La masse de catalyseur est de  $\sim 1$ g, les conditions réactionnelles sont identiques à celles employées lors du SR. Cependant, la forte réactivité en présence d'oxygène implique un abaissement du domaine de températures, qui se situe alors entre 210 et 225°C.

### **Mécanisme réactionnel**

Les taux de conversion du méthanol ainsi que les produits formés lors de l'oxydation du méthanol pour des rapports molaires oxygène/méthanol de 0.07, 0.2 et 0.4 sont représentés sur la figure 6.7.

Le taux de conversion du méthanol mesuré augmente avec la température ainsi qu'avec la quantité d'oxygène initialement introduite.

La figure 6.7 met également en évidence la forte dépendance de la formation des produits ( $H_2$ ,  $CO_2$  et  $H_2O$ ) en fonction de la concentration en oxygène et de la température.

La production de dioxyde de carbone indique que l'oxydation a eu lieu. Cependant, les mécanismes sont complexes car plusieurs réactions peuvent intervenir.

En effet, la réaction d'oxydation partielle du méthanol (éq. 6.6) peut être présentée comme une combinaison de l'oxydation totale (éq. 6.5) et du steam-reforming (éq. 6.4).



Nous avons mathématiquement la relation :

$$\text{POX} = 1/3 \cdot \text{TOX} + 2/3 \cdot \text{SR} \quad (6.7)$$

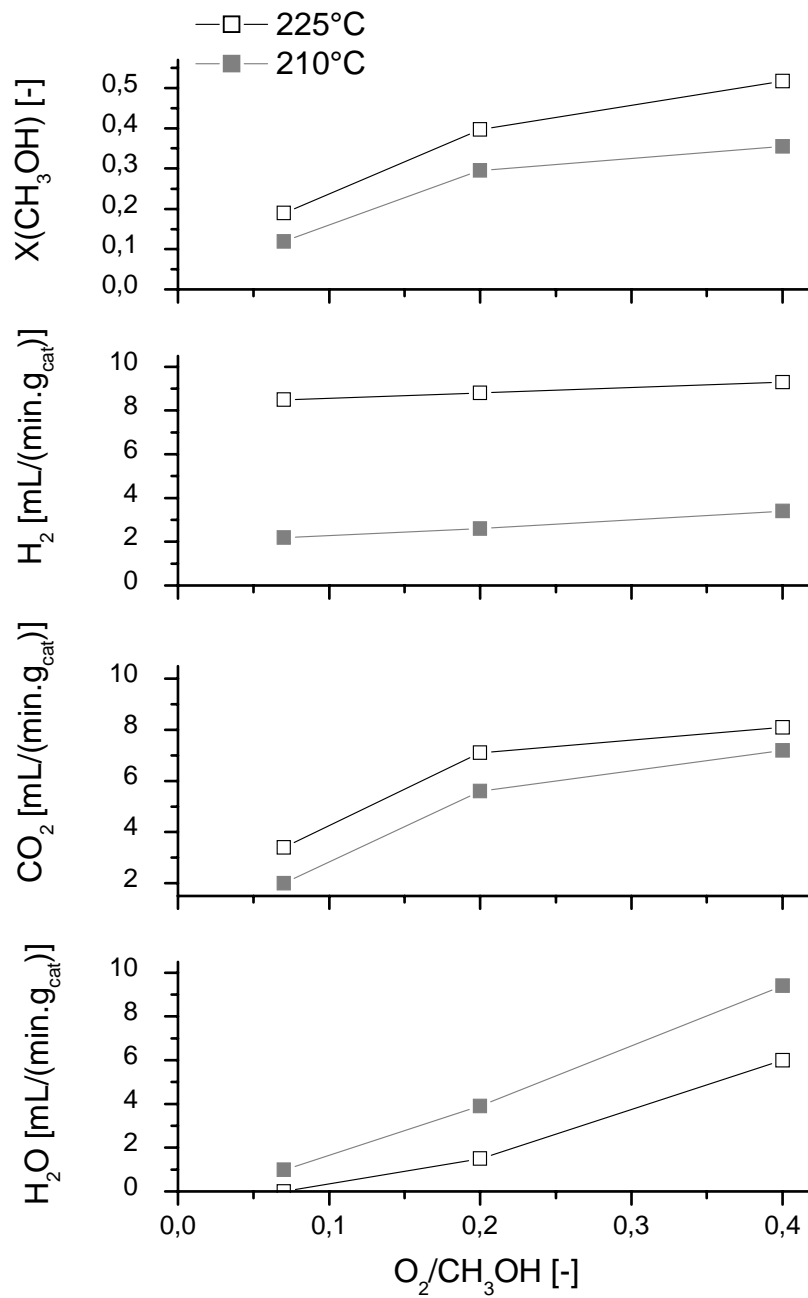


Figure 6.7 : Taux de conversion du méthanol et production d'hydrogène, de dioxyde de carbone et d'eau pour la réaction d'oxydation partielle du méthanol, selon différents rapports  $a = O_2/CH_3OH$ , à 210 et 225°C.

$W/F = 0.06 \text{ kg}_{cat} \cdot \text{s} / \text{mmol}$ , flux total = 100 NmL/min,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

L'hydrogène peut donc être produit :

- soit par la POX directe
- soit par la TOX suivie du SR
- soit encore par une combinaison de toutes ces réactions.

La concentration en oxygène n'étant pas mesurable (pics de l'argon et de l'oxygène confondus à l'analyse GC), la distinction entre ces mécanismes n'est pas évidente.

Cependant, nous pouvons observer que :

- à 210°C, la production d'hydrogène est faible quel que soit le rapport oxygène/méthanol (entre 2 et 3 mL/(min.g<sub>cat</sub>)). A 225°C, la production est multipliée par 3 voire 4.
- à 210°C, de l'eau est produite. L'augmentation de la température à 225°C engendre une diminution de moitié de la formation d'eau.
- le taux de conversion du méthanol ainsi que la quantité d'eau produite augmentent avec le rapport oxygène/méthanol.

Ces caractéristiques permettent d'affirmer que la réaction d'oxydation totale du méthanol a bien lieu, mais que l'oxydation partielle ne peut pas être exclue.

La réaction d'oxydation est suivie du reformage du méthanol avec l'eau formée. Une température élevée accélère ainsi la réaction de SR provoquant la production d'hydrogène et par conséquent une consommation de l'eau. La séquence TOX-SR a déjà été observée par de nombreux auteurs [29, 90, 110, 111 ].

Le steam-reforming du méthanol étant une réaction endothermique, celle-ci est peu active à une basse température, ce qui explique la faible production d'hydrogène à 210°C de 3 mL/(min.g<sub>cat</sub>) alors qu'elle est de 9 mL/(min.g<sub>cat</sub>) à 225°C pour  $a = 0.4$ .

L'accélération de la réaction de steam-reforming du méthanol avec la température peut être visualisée sur la figure 6.8.

Une augmentation de la température du lit catalytique, variant de 1 à 40°C, est enregistrée. Celle-ci est causée par l'exothermie des réactions d'oxydation du méthanol.

Avec l'augmentation de la température réactionnelle (210 → 225°C), la différence de température entre le four et le lit catalytique est amoindrie par le steam-reforming consommant la chaleur.

L'écart entre la variation de température à 210 et à 225°C se creuse d'autant plus que la concentration en oxygène est élevée : davantage de méthanol est converti selon l'oxydation totale, donc plus d'eau est formée, celle-ci peut alors réagir via le steam-reforming, abaissant ainsi la température.

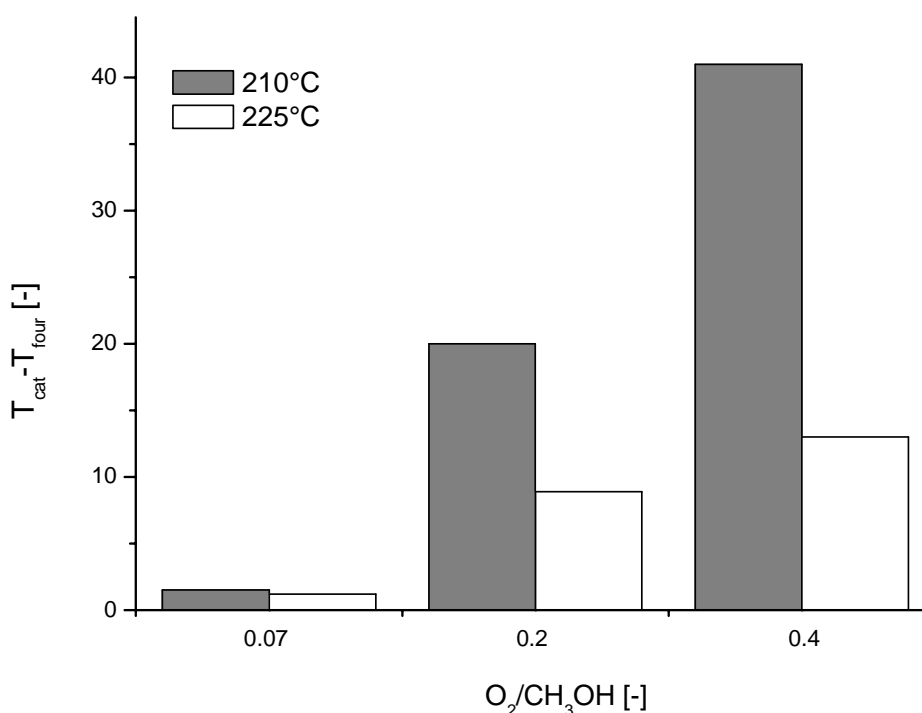


Figure 6.8 : Différence de température entre le lit catalytique et le four de l'oxydation partielle du méthanol, pour différents rapports  $a = \text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ , à 210 et 225°C (températures de réaction du lit catalytique).

$W/F = 0.06 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} / \text{mmol}$ , flux total = 100 NmL/min,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

### Réactions secondaires

Pour  $a = 0.07, 0.2$  et  $0.4$ , le taux de conversion théorique maximal du méthanol est, si celui-ci réagit :

- selon l'oxydation partielle, de 0.14, 0.40 et 0.80 respectivement,
- selon l'oxydation totale, de 0.047, 0.133 et 0.267 respectivement.

Ces valeurs sont comparées à celles obtenues expérimentalement pour chaque rapport oxygène/méthanol (figure 6.9).

A 225°C, pour un rapport oxygène/méthanol de 0.07, le taux de conversion expérimental (0.189) est supérieur à la valeur maximale réalisable si l'on considère la seule réaction d'oxydation partielle, soit 0.14. De même, à cette température, pour un rapport oxygène/méthanol de 0.2, le taux de conversion mesuré (0.397) se trouve très proche de la valeur maximale selon POX (0.40). L'écart est plus important pour un rapport oxygène/méthanol de 0.4 et à une température inférieure pour chacun des rapports.

En présence d'une faible quantité d'oxygène, le méthanol est donc converti par des réactions autres que celles d'oxydations partielle ou totale.

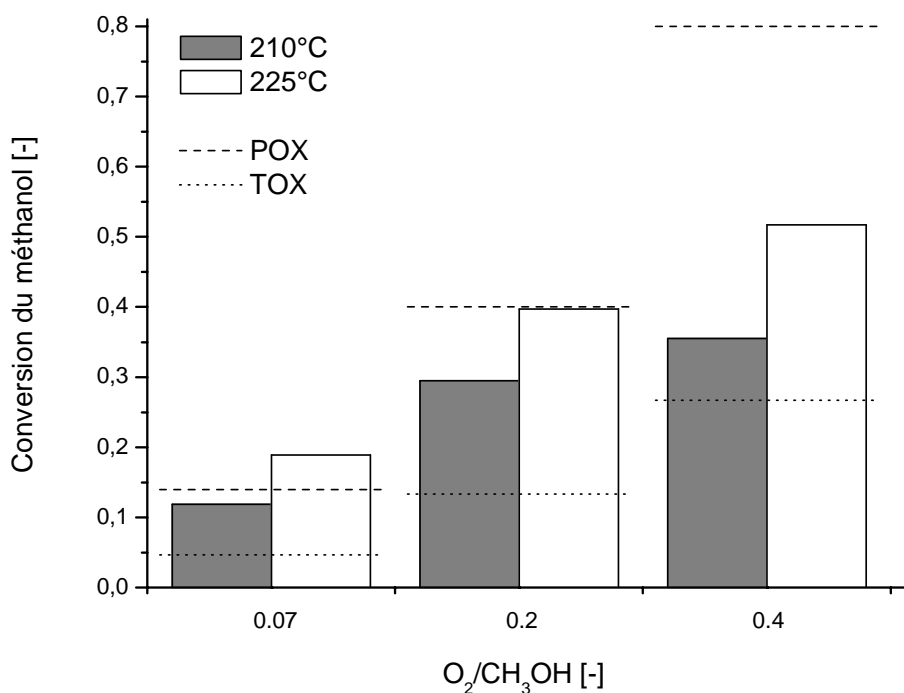


Figure 6.9 : Taux de conversion du méthanol pour la réaction d'oxydation partielle du méthanol, selon différents rapports  $a = O_2/CH_3OH$ , à 210 et 225°C. Les droites en traits et pointsillés représentent le taux de conversion du méthanol maximal pour les réactions d'oxydation partielle et totale respectivement.

$$W/F = 0.06 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} / \text{mmol}, \text{ flux total} = 100 \text{ NmL} / \text{min}, p = 1.3 \text{ bar}.$$

#### Décomposition du méthanol

Les sélectivités pour le dioxyde de carbone sont de l'ordre de 0.988 à 0.993 selon la température. Alors qu'une augmentation de la concentration en oxygène devrait améliorer la sélectivité pour le CO<sub>2</sub> - grâce à l'oxydation du monoxyde de carbone [165], aucune relation n'a ici été mise en évidence.

La faible quantité de monoxyde de carbone produite indique que la réaction de décomposition n'est par conséquent pas ou peu effective. Cette réaction ne contribue pas de manière suffisante au taux de conversion afin d'expliquer les hautes valeurs mesurées de ce paramètre.

#### Produits secondaires

Les analyses GC révèlent la présence de formaldéhyde et d'acide formique.

Le formaldéhyde se trouve en quantité infime mais est présent pour chacune des réactions effectuées. Ce composé peut être produit par déshydrogénation (éq. 6.8) ou oxydation partielle du méthanol (éq. 6.9).





L'acide formique est par contre présent en quantité supérieure. Comme l'indiquent les valeurs du tableau 6.2, sa production est favorisée à haute température et pour de faibles rapports oxygène/méthanol.

Tableau 6.2 : Aires mesurées du pic de l'acide formique selon la température et le rapport oxygène/méthanol de l'oxydation partielle du méthanol.

Rapport oxygène/méthanol	T, °C	HCOOH, u.a.
0.07	210	157
	225	546
0.2	210	25
	225	50
0.4	210	0
	225	14

L'acide formique peut être produit par l'hydrolyse de l'ester - le méthylformate - (éq. 6.11) qui provient de la déshydrogénation du méthanol (éq. 6.10).



La réaction d'hydrolyse de l'ester nécessite la présence d'eau. L'eau est initialement absente, mais peut être formée lors des réactions d'oxydation du méthanol : oxydation totale (éq. 6.5) ou oxydation partielle en formaldéhyde (éq. 6.9).

La production d'acide formique est donc réalisable dans les conditions réactionnelles appliquées. Elle est favorisée dans des conditions de faible teneur en oxygène. En effet, les réactions d'oxydation sont non seulement plus rapides que les réactions de déshydrogénation mais elles s'accroissent également lorsque la concentration en oxygène augmente (ordre positif en oxygène de la loi de vitesse) [86, 109]. Ceci permet d'expliquer le fait que la quantité d'acide formique produite diminue avec l'augmentation de la teneur en oxygène.

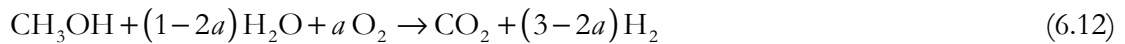
Ainsi, les réactions de déshydrogénation du méthanol ou d'oxydation en formaldéhyde sont à l'origine des taux de conversion du méthanol mesurés supérieurs aux valeurs théoriques maximales si seules les réactions d'oxydation étaient prises en compte.

Les réactions de déshydrogénation en méthylformate et de formation de l'acide formique ne se réalisent qu'en présence d'une faible quantité d'oxygène ( $a = 0.07$  et  $0.2$ ). La production de formaldéhyde est par contre présente pour chaque rapport oxygène/méthanol et à 210 et 255°C.

La présence de ces réactions secondaires est confirmée par la littérature où la présence de formaldéhyde, de méthylformate et d'acide formique a été observée avec un catalyseur cuivre-zinc lors de la décomposition et de l'oxydation du méthanol en présence d'une très faible quantité d'oxygène [90, 92, 98, 109, 110, 124]. Par ailleurs, le cuivre est également utilisé comme catalyseur pour la réaction d'oxydation du méthanol en formaldéhyde [96, 118, 134].

### 6.2.2. Steam-reforming oxydatif du méthanol

La réaction d'OSRM (éq. 6.12) est étudiée sur le catalyseur à base de laiton CuZn37.



#### 6.2.2.1. *Comportement catalytique - Influence du support*

##### **Grille de laiton CuZn37**

Une grille de ~1g a été utilisée comme support catalytique pour la réaction d'OSRM. Le rapport oxygène/méthanol est fixé à 0.3. La concentration initiale en méthanol a été variée. Les résultats obtenus sont indiqués sur la figure 6.10.

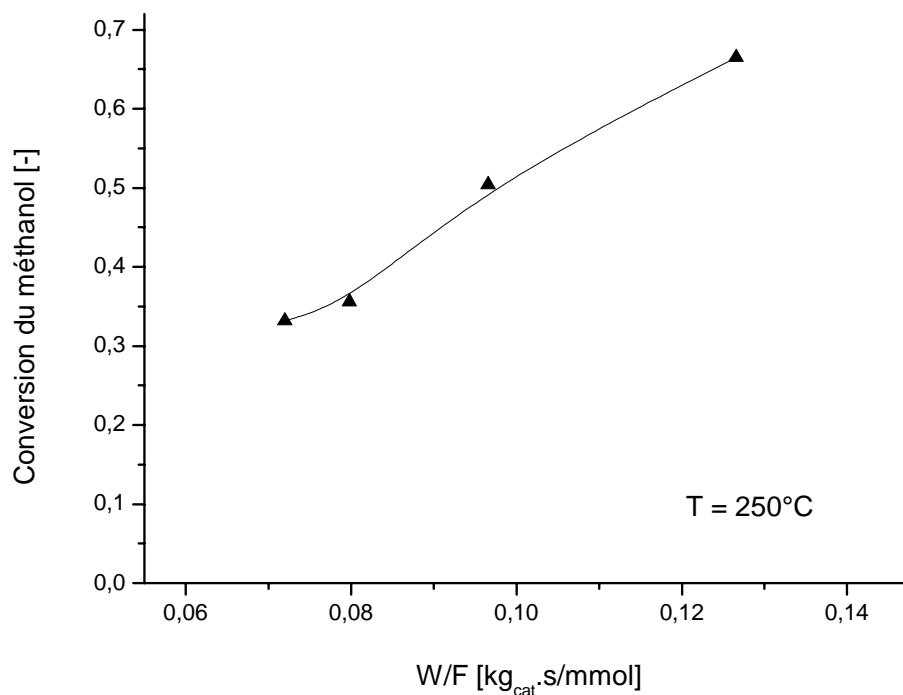


Figure 6.10 : Taux de conversion du méthanol pour la réaction d'OSRM à 250°C. Grille de laiton.

$Me = 1.0$ ,  $a = 0.3$ , flux total = 100NmL/min,  $p = 1.3\text{bar}$ .

La réaction d'OSRM est ainsi effective sur un catalyseur à base de laiton. La sélectivité pour le CO<sub>2</sub> est de 0.995 à 0.984 selon la concentration initiale en méthanol.

Une étude de l'activité en fonction de la température a alors été effectuée et est représentée sur la figure 6.11.

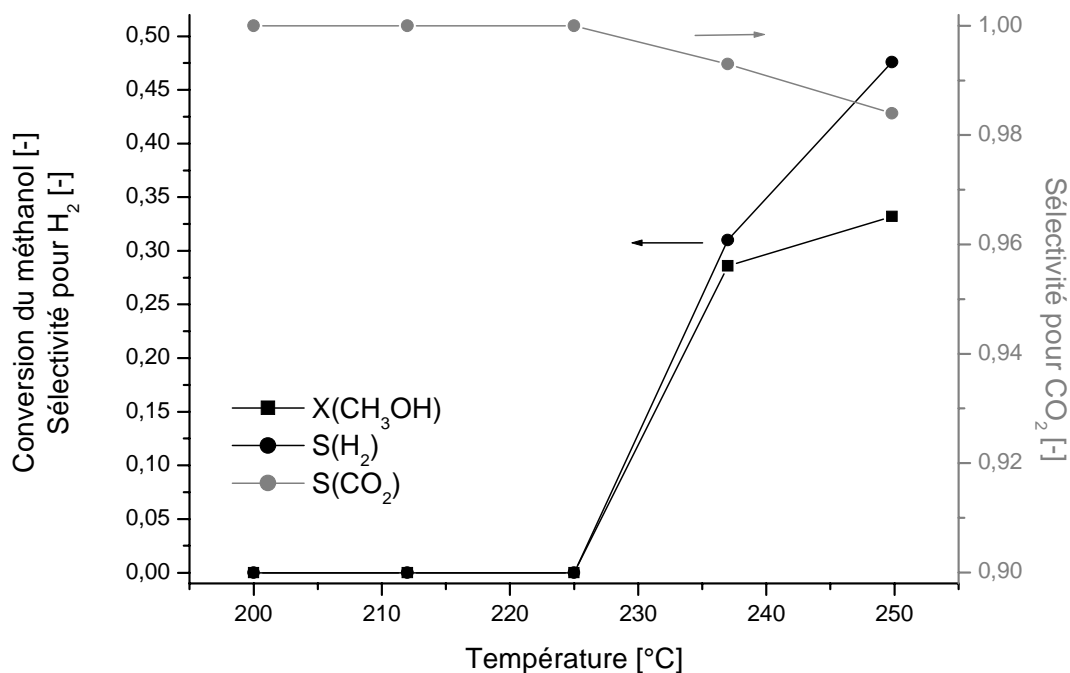


Figure 6.11 : Taux de conversion du méthanol, sélectivités pour l'hydrogène et le dioxyde de carbone pour la réaction d'OSRM selon la température. Grille de laiton,  $W/F = 0.07 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} / \text{mmol}$ ,  $Me = 1.0$ ,  $a = 0.3$ ,  $v(\text{H}_2) = 2.4$ , flux total =  $100 \text{ NmL} / \text{min}$ ,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

La réaction de steam-reforming oxydatif est initiée à une température de 237°C. En deçà, la production d'hydrogène est nulle, aucune réaction n'a lieu.

Le monoxyde de carbone est produit dès que la réaction d'OSRM est à lieu.

On peut voir que la sélectivité en hydrogène augmente avec la température. En effet, elle est fonction du taux de conversion du méthanol, comme cela est expliqué ci-après.

Le calcul de la sélectivité en hydrogène se fait par l'équation 6.13.

$$S_{\text{H}_2} = \frac{1}{v_{\text{H}_2}} \cdot \frac{[\text{H}_2]}{([\text{CH}_3\text{OH}]_0 - [\text{CH}_3\text{OH}])} \quad (6.13)$$

Cette équation fait intervenir le coefficient stoechiométrique  $v_{\text{H}_2}$ .

En considérant l'équation 6.12, nous avons pour  $a = 0.3$  :  $v_{\text{H}_2} = 2.4$ .

La réaction de steam-reforming oxydatif couple deux réactions : le steam-reforming et l'oxydation du méthanol. La réaction d'oxydation étant plus rapide, le méthanol est en premier lieu consommé via l'oxydation.

L'étude de cette dernière a mis en évidence la séquence TOX-SR.

Lors de la réaction d'OSRM, si l'on considère que les réactions TOX-SR sont consécutives, le méthanol est d'abord converti via l'oxydation totale consommant tout l'oxygène à disposition. Avec un rapport oxygène/méthanol de 0.3, lorsque la conversion en oxygène est supposée complète, le taux de conversion du méthanol est de 20%, jusque là aucune production d'hydrogène n'a encore eu lieu.

Au-delà de cette valeur, le steam-reforming se déroule, produisant 3 moles d'hydrogène par mole de méthanol consommé. Ainsi, dans les conditions réactionnelles appliquées ici, nous avons la relation suivante:

$$\begin{aligned} X \leq 0.2 &\Rightarrow v_{H_2} = 0 \\ X > 0.2 &\Rightarrow v_{H_2} = 3 \end{aligned} \tag{6.14}$$

Cependant, le mécanisme n'est pas si strictement confiné à cette succession de réactions. Bien qu'il soit peu probable que les réactions TOX et SR réagissent de manière parallèle (la présence d'oxygène favorisant les réactions d'oxydation), la réaction d'oxydation partielle peut intervenir lorsque la concentration en oxygène est amoindrie et jouer un rôle dans la production d'hydrogène. La concentration d'oxygène n'étant pas mesurable avec le GC, il n'est pas possible de vérifier l'hypothèse de la série : TOX-POX-SR

Quoiqu'il en soit, l'une ou l'autre de ces possibilités implique que la quantité d'hydrogène produite par rapport au méthanol converti varie avec le taux de conversion du méthanol.

Néanmoins, un coefficient stoechiométrique de 2.4 est utilisé ici pour le calcul de la sélectivité pour  $H_2$ , tout en sachant que celui varie selon le taux de conversion.

Les deux possibilités d'enchaînement de réactions TOX-SR et POX-SR sont schématisées sur la figure 6.12. La série TOX-POX-SR n'est pas représentée mais serait une courbe intermédiaire aux deux traits pleins.

Le fait d'utiliser un paramètre constant explique la variation de la sélectivité pour l'hydrogène avec le taux de conversion. A faible conversion en méthanol, la réaction d'oxydation prédominant, la quantité d'hydrogène par rapport au méthanol converti est minime, la sélectivité pour  $H_2$  calculée est donc petite. Mais plus le méthanol est converti, plus la production d'hydrogène est importante et la sélectivité augmente.

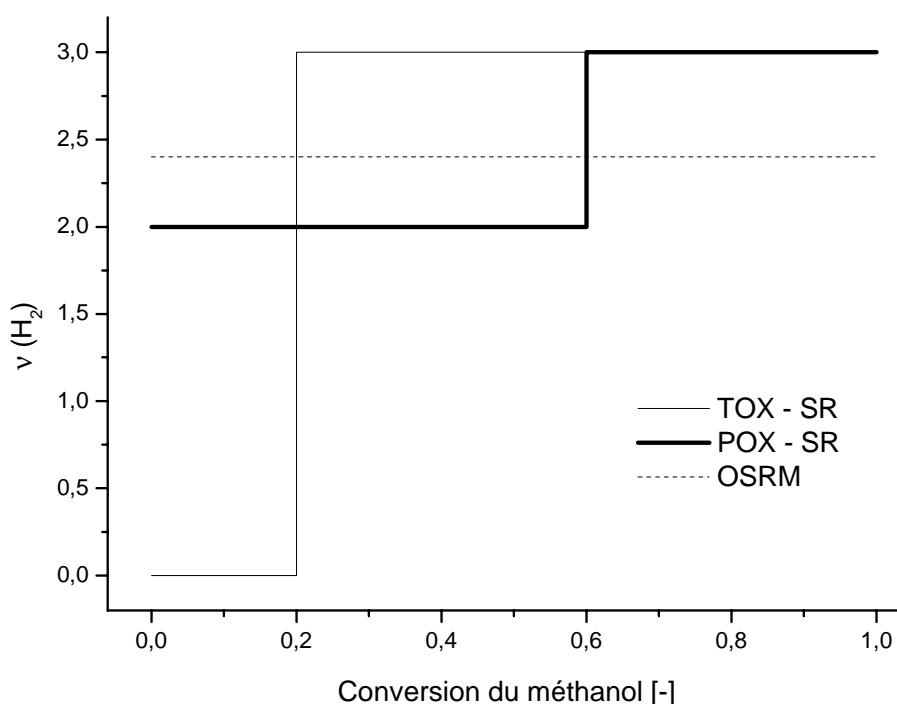


Figure 6.12 : Variation du coefficient stoechiométrique selon les différentes possibilités de combinaison de réactions pour la réaction d'OSRM.  $a = 0.3$ .

### Fils de laiton CuZn37

La réaction de steam-reforming oxydatif du méthanol a été effectuée sur des fils de laiton de même composition que celle des grilles préalablement utilisées. Le traitement catalytique est également identique : incorporation d'aluminium suivie du leaching acide de 20min. Une masse de  $\sim 1\text{g}$  est employée.

Les activités catalytiques des fils et de la grille sont comparées sur le graphique de la figure 6.13.

Les fils de laiton sont nettement moins actifs pour la réaction d'OSRM que les grilles. A  $255^\circ\text{C}$ , le taux de conversion du méthanol obtenu sur les fils de laiton est 50% plus faible que celui obtenu sur les grilles à  $250^\circ\text{C}$ .

Lors de l'utilisation des fils, la sélectivité pour le  $\text{CO}_2$  est comprise entre 0.995 et 0.997. Cependant une comparaison des sélectivités obtenues sur les différents supports n'est pas réalisable puisqu'elles ne sont pas mesurées aux mêmes conversions en méthanol.

De même, les sélectivités pour l'hydrogène sont difficilement comparables, les températures n'étant pas identiques. La réaction de reverse water-gas shift pouvant modifier la quantité d'hydrogène produite n'a pas la même influence à  $250$  qu'à  $300^\circ\text{C}$ .

Cependant, les sélectivités pour l'hydrogène mesurées pour un catalyseur à base de fils de laiton sont dans le même ordre de grandeur (entre 20 et 50% selon le taux de conversion) que celles obtenues sur un support de grilles.

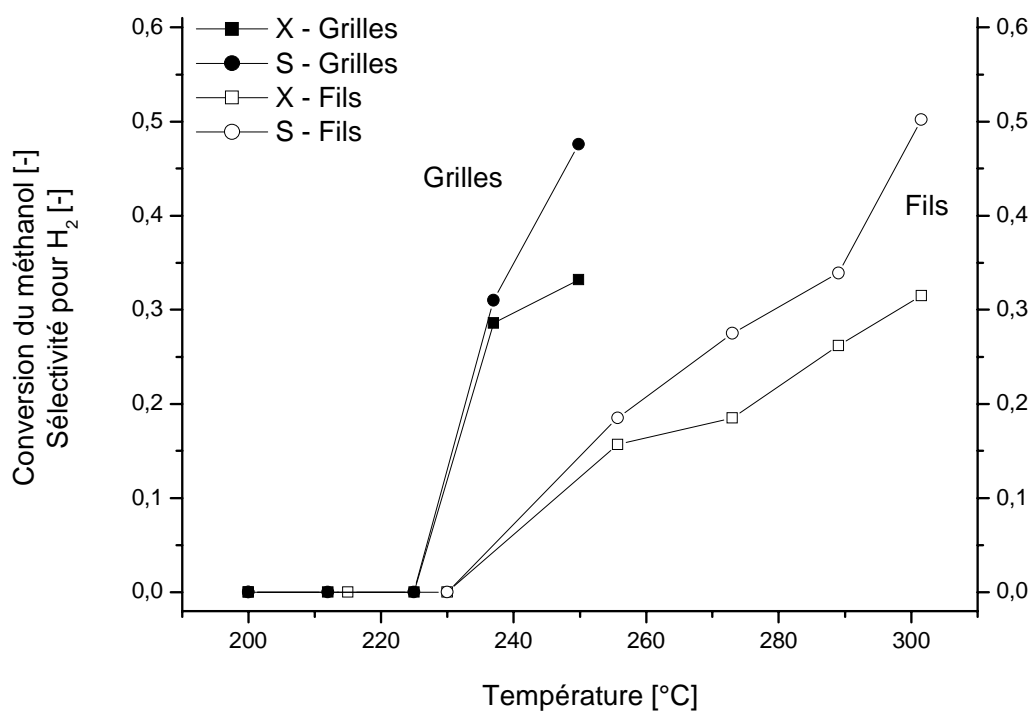


Figure 6.13 : Taux de conversion du méthanol et sélectivités pour l'hydrogène lors de la réaction d'OSRM selon la température, pour des fils et des grilles de laiton.  $W/F = 0.07 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s} / \text{mmol}$ ,  $Me = 1.0$ ,  $a = 0.3$ ,  $v(\text{H}_2) = 2.4$ , flux total =  $100 \text{ NmL} / \text{min}$ ,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

La différence d'activité peut être expliquée par les traitements appliqués au support brut que la géométrie implique, d'autant plus que les supports proviennent de deux fournisseurs distincts. La mise en œuvre de grilles tissées ou de bobines est forcément différente, engendrant par conséquent des modifications physiques de l'alliage. Si l'un des supports est chauffé, refroidi, la structure de la maille cristalline est modifiée.

Il est aussi fréquent que des additifs soient ajoutés à la surface du laiton afin de le rendre plus brillant ou plus rigide; ceux-ci peuvent modifier les propriétés catalytiques. Aucune mesure expérimentale des propriétés physiques et chimiques de ces supports n'a cependant été effectuée afin de valider ces hypothèses.

Mais un paramètre caractéristique divergent a été mesuré : à traitement catalytique identique, les deux supports ne développent pas la même surface spécifique.

Grille :  $30 \text{ m}^2/\text{g}$

Fils :  $23 \text{ m}^2/\text{g}$

Le diamètre des filaments étant différent ( $0.335 \text{ mm}$  pour les grilles contre  $0.5 \text{ mm}$  pour les fils), il est logique que la surface développée par gramme de catalyseur soit supérieure pour les grilles que pour les fils. Cependant, cette différence de surface ne permet qu'en partie d'expliquer l'activité réduite des fils de laiton.

La quantité de méthanol converti par unité de surface est calculée pour chacun des supports, les valeurs suivantes sont obtenues:

- 0.239mL/(min m<sup>2</sup><sub>cat</sub>) à 250°C pour les grilles,
- 0.160mL/(min m<sup>2</sup><sub>cat</sub>) à 255°C pour les fils.

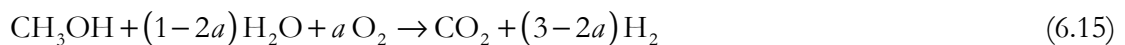
La consommation de méthanol par unité de surface reste inférieure de ~30% pour un support de fils. Ainsi, une surface spécifique inférieure ne peut justifier à elle seule l'écart d'activité entre les deux supports.

Bien que l'activité dont sont dotés les fils de laiton soit plus faible, il est nécessaire d'utiliser ce type de support pour la mise en place des microcanaux.

#### *Influence de l'oxygène*

S'il est en trop grande quantité, l'oxygène est néfaste: un risque d'oxydation du catalyseur est probable, diminuant par conséquent l'activité catalytique pour la réaction de steam-reforming [92, 110, 124]. De plus, plus la concentration en oxygène est importante, moins élevée est la sélectivité pour l'hydrogène. Il est donc nécessaire d'utiliser un rapport juste suffisant à travailler de manière autotherme.

Si l'on considère l'équation générale du steam-reforming oxydatif (éq. 6.15), afin d'avoir une enthalpie de réaction nulle, le rapport oxygène/méthanol doit être de 0.120 pour une température de réaction de 250°C (eq. 6.16) et de 0.122 pour une température de réaction de 300°C (eq. 6.17).



$$\Delta H(523\text{K}) = 58.4 - 487.9 \cdot a \text{ kJ/mol} \quad (6.16)$$

$$\Delta H(573\text{K}) = 60.1 - 491.3 \cdot a \text{ kJ/mol} \quad (6.17)$$

Lors de la réaction d'OSRM sur les fils de laiton, un rapport oxygène/méthanol de 0.3 a été choisi. Cette valeur supérieure à 0.12 permet d'expliquer la faible production en hydrogène mesurée. Celle-ci s'élève par exemple, pour une température de 302°C, à 4.9 mL(H<sub>2</sub>)/(min g<sub>cat</sub>).

Une réaction avec un rapport oxygène/méthanol de 0.12 a alors été réalisée à une température de 270°C. Les résultats sont comparés à ceux obtenus pour un rapport de 0.3 (figure 6.14). Lors du calcul de la sélectivité pour l'hydrogène, un rapport stoechiométrique  $v_{\text{H}_2}$  de 2.76 pour  $a = 0.12$  remplace l'ancienne valeur de 2.4 pour  $a = 0.3$ , selon l'équation générale 6.12.

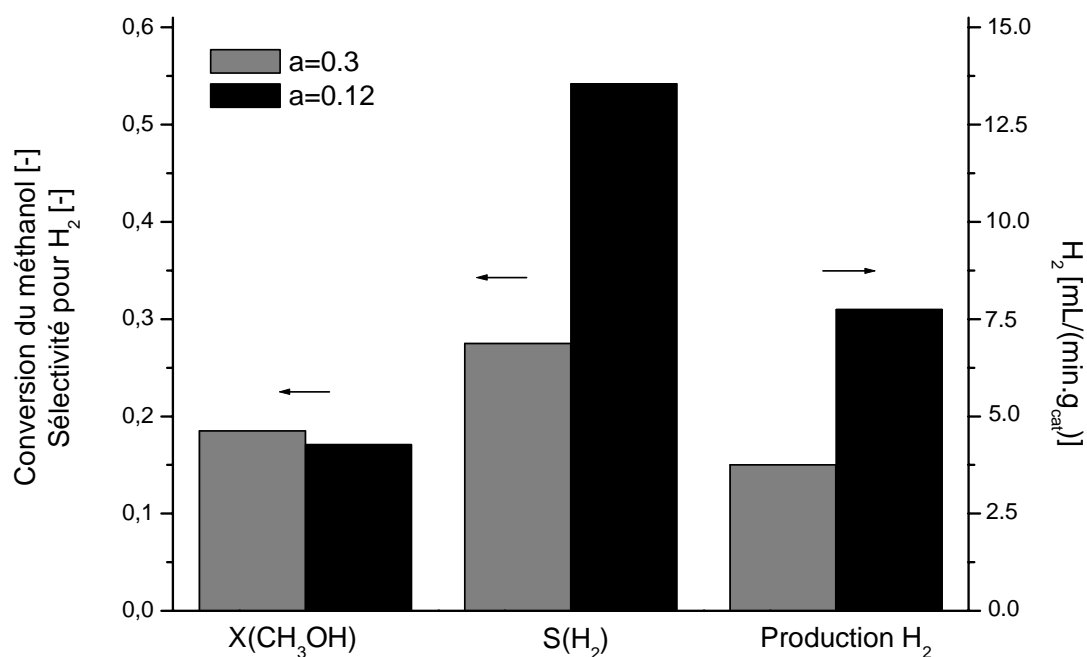


Figure 6.14 : Taux de conversion du méthanol, sélectivités pour l'hydrogène et productions d'hydrogène pour la réaction d'OSRM sur des fils de laiton, selon des rapports oxygène/méthanol ( $a$ ) de 0.3 et 0.12.  $T = 270^{\circ}\text{C}$ ,  $W/F = 0.07 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s} / \text{mmol}$ ,  $Me = 1.0$ , flux total =  $100 \text{ NmL} / \text{min}$ ,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

Une diminution de la concentration en oxygène permet d'augmenter drastiquement la production en hydrogène : cette dernière est doublée lorsque le rapport oxygène/méthanol passe de 0.3 à 0.12.

La conversion du méthanol n'est que peu affectée par l'abaissement de la quantité d'oxygène : une diminution effective de 0.014 est mesurée. Cette réduction de l'activité est de moindre mesure par rapport au gain en sélectivité pour l'hydrogène.

Les sélectivités pour le dioxyde de carbone sont identiques pour les deux rapports oxygène/méthanol testés et s'élèvent toutes deux à 0.998.



### 6.2.2.2. Désactivation

Une étude de la stabilité de l'activité catalytique à court terme est alors effectuée avec un rapport oxygène/méthanol de 0.12 afin de s'assurer de la viabilité du système envisagé.

La réaction d'OSRM a été effectuée sur un catalyseur à base des fils de laiton à une température de 263°C. Cette valeur a été choisie d'une part car elle se situe au-delà de la température d'initiation, et d'autre part car elle n'est pas trop élevée afin de limiter la production de monoxyde de carbone, néfaste pour les piles à combustible et risquant également, sur une longue durée, d'empoisonner le catalyseur CZA. Le rapport oxygène/méthanol est fixé à 0.12, le flux total à 100NmL/min et la pression à 1.3bar. Le graphique de la figure 6.15 présente le taux de conversion du méthanol mesuré en fonction du temps.

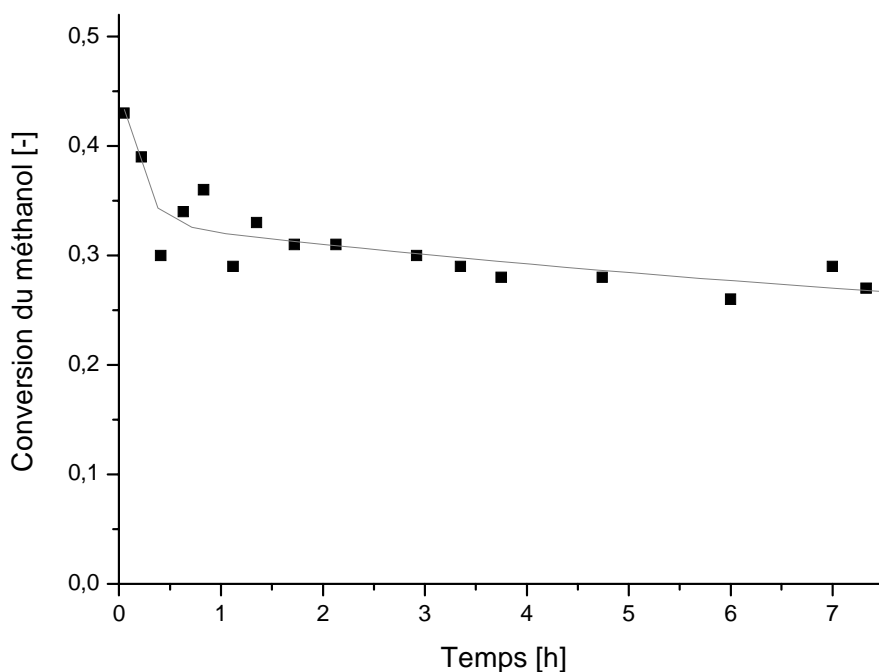


Figure 6.15 : Taux de conversion du méthanol en fonction du temps à  $T = 263^{\circ}\text{C}$  pour la réaction d'OSRM. Fils de laiton,  $W/F = 0.3 \text{ kg}_{\text{cat}}/\text{s}/\text{mmol}$ ,  $a = 0.12$ ,  $Me = 1.0$ , flux total = 100NmL/min,  $p = 1.3\text{bar}$ .

Le catalyseur à base de laiton présente une chute de l'activité catalytique en fonction du temps : la conversion du méthanol diminue exponentiellement durant les deux premières heures de réaction, puis la décroissance semble être constante.

Deux méthodes de réactivation du catalyseur sont alors testées :

- la réduction : 4 heures à 250°C sous 10%  $\text{H}_2$  dans Ar, flux total 100NmL/min
- l'oxydation-réduction : 3 heures à 350°C sous 10%  $\text{O}_2$  dans Ar, puis 3 heures à 250°C sous 10%  $\text{H}_2$  dans Ar, flux total 100NmL/min.

L'effet de ces traitements catalytiques est présenté sur la figure 6.16.

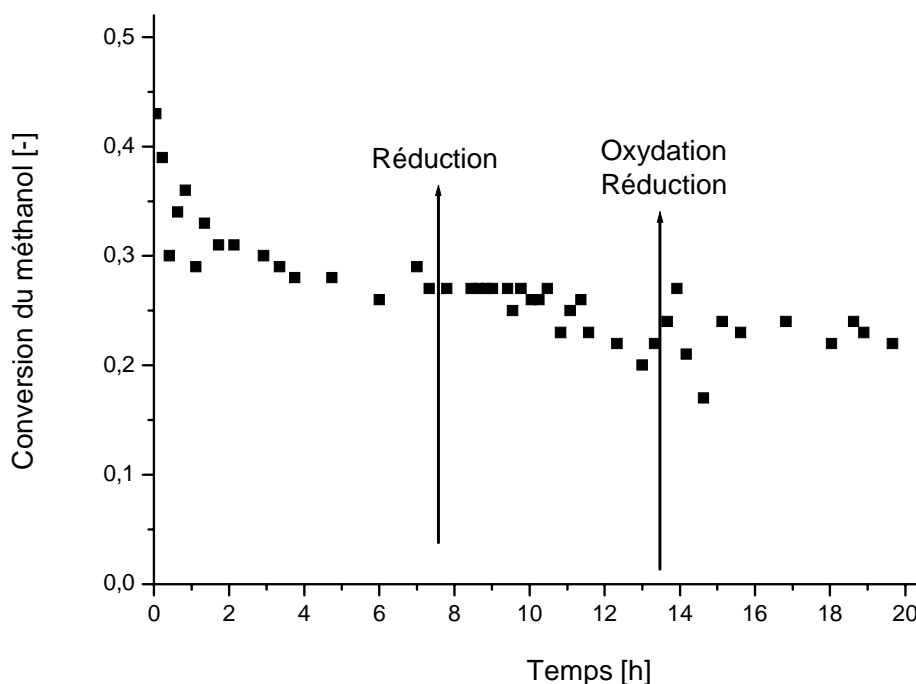


Figure 6.16 : Effet de la réduction et de l'oxydation – réduction sur le taux de conversion du méthanol à  $T = 263^{\circ}\text{C}$  pour la réaction d'OSRM. Fils de laiton,  $W/F = 0.3 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} / \text{mmol}$ ,  $a = 0.12$ ,  $Me = 1.0$ ,  $\text{flux total} = 100 \text{ NmL} / \text{min}$ ,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

Comme le montre la figure 6.16, les traitements effectués après 7 et 14 heures de réaction ne permettent pas de retrouver l'activité catalytique initiale.

Le fait que l'oxydation ou la réduction du catalyseur n'ait pas eu d'effet positif sur le taux de conversion du méthanol nous permet d'exclure la désactivation de type mécanique, c'est-à-dire par déposition de carbone. En effet, si du carbone était déposé à la surface du catalyseur, le traitement sous oxygène ou sous hydrogène aurait dû produire du dioxyde de carbone, de l'eau ou du méthane et par conséquent « nettoyer » la surface [152]. Or aucune production de  $\text{CO}_2$  ou de  $\text{H}_2\text{O}$  n'a été observée.

La surface spécifique du catalyseur a été mesurée après les 14 heures de réaction et a été évaluée à  $15 \text{ m}^2/\text{g}$ . La surface déterminée avant réaction étant de  $23 \text{ m}^2/\text{g}$ , un sintering des particules catalytiques a donc lieu et permet d'expliquer la chute de l'activité catalytique en fonction du temps. En effet, il a été montré que le zinc est dissout en milieu acide (cf. paragraphe 6.1.5), la surface des filaments se présente alors essentiellement sous forme de cuivre métallique. Le zinc jouant le rôle de stabilisateur, son absence permet d'expliquer le sintering des particules de cuivre. Le cuivre étant hautement sensible au sintering, ce mécanisme a souvent été proposé comme l'une des causes principales de désactivation du catalyseur CZA (cf. paragraphe 2.4.1) : de nombreux auteurs ont observé une diminution des surfaces spécifiques totale et du cuivre lors d'études sur la désactivation [61, 96, 102, 110, 133, 136].

Cependant, le sintering des particules de cuivre ne semble pas être l'unique cause de désactivation si l'on observe la variation de la sélectivité pour l'hydrogène en fonction du temps (figure 6.17).

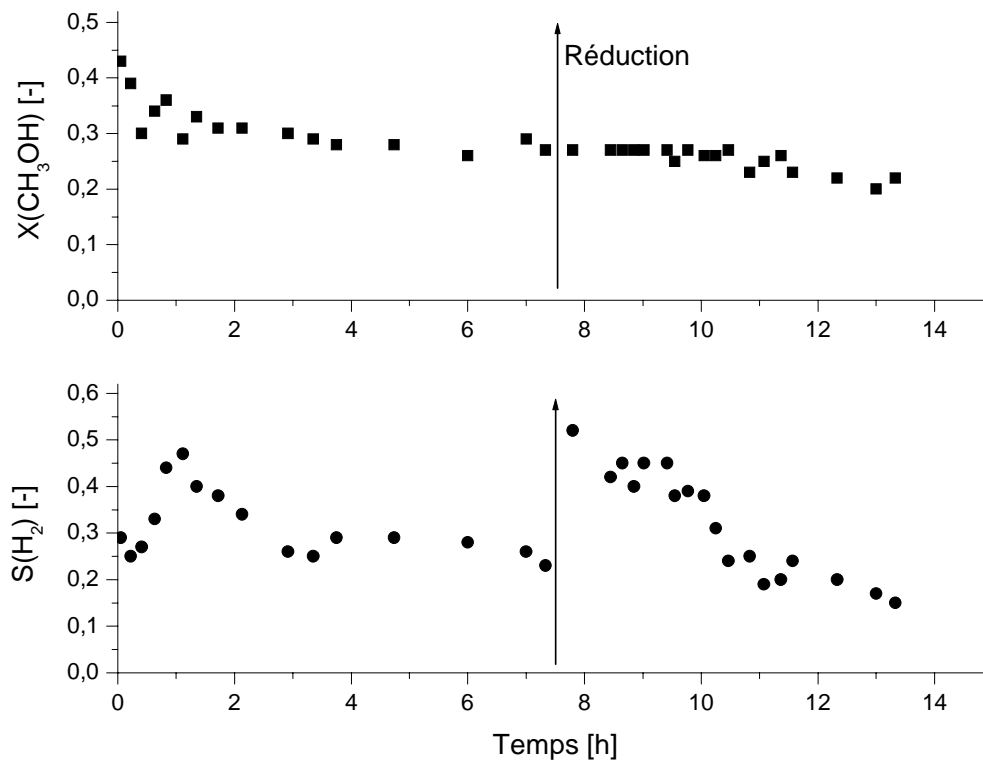


Figure 6.17 : Effet de la réduction sur le taux de conversion du méthanol et sur la sélectivité pour l'hydrogène en fonction du temps à  $T = 263^{\circ}\text{C}$  pour la réaction d'OSRM. Fils de laiton,  $W/F = 0.3 \text{ kg}_{\text{cat}}/\text{mmol}$ ,  $a = 0.12$ ,  $v(\text{H}_2) = 2.76$ ,  $Me = 1.0$ , flux total =  $100 \text{ NmL}/\text{min}$ ,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

Durant les 7 heures de réaction d'OSRM, de manière semblable au taux de conversion du méthanol, la sélectivité pour l'hydrogène diminue avec le temps. Cela correspond à ce que nous avons déjà expliqué : la sélectivité pour l'hydrogène varie avec le taux de conversion du méthanol. (Le fait que la sélectivité diminue avec le taux de conversion signifie que le méthanol est toujours en partie converti selon TOX mais la conversion du méthanol selon SR diminue avec le temps, abaissant ainsi la sélectivité pour l'hydrogène.)

Les variations initiales sont dues à un temps de stabilisation nécessaire à obtenir un état stationnaire : modification de l'état d'oxydation du catalyseur, variation de température favorisant l'une ou l'autre des réactions.

Cependant, alors que la réduction n'a aucun effet sur la conversion du méthanol, la sélectivité pour l'hydrogène est plus que doublée : elle passe de 0.23 à 0.52. Puis, à nouveau, elle diminue fortement en fonction du temps.

Ces résultats peuvent s'expliquer par l'état d'oxydation du catalyseur.

La possibilité d'oxydation du catalyseur lors de la réaction d'OSRM est vérifiée en faisant une expérience de TPO (conditions expérimentales indiquées au paragraphe 3.3) et dont les résultats sont indiquées sur la figure 6.18.

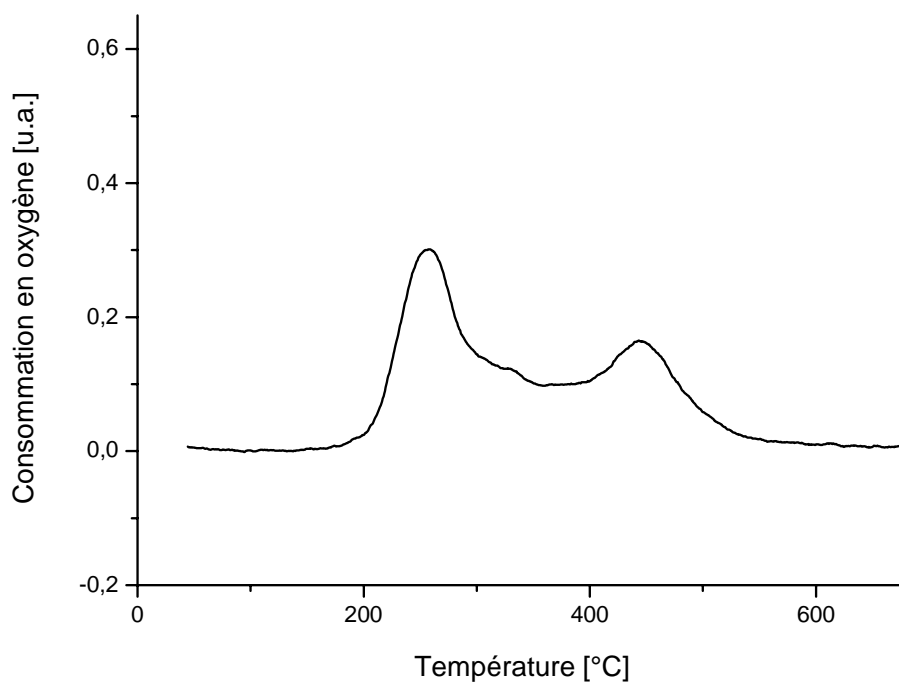


Figure 6.18 : Profil TPO du catalyseur CZA réduit à base de laiton.

Cette mesure nous permet de vérifier qu'une faible quantité d'oxygène provoque l'oxydation du catalyseur dans une gamme de températures de 200 à 600°C.

Lors de la réaction d'OSRM, la température appliquée (263°C) et la présence d'oxygène (0.75% initialement) sont des conditions favorables à l'oxydation de la surface catalytique.

Il a été montré qu'un catalyseur oxydé favorise essentiellement les produits de la réaction d'oxydation totale au détriment de l'hydrogène, alors qu'un catalyseur réduit permet aux réactions de steam-reforming et d'oxydation partielle de se dérouler [96, 97, 123].

Ainsi, en présence d'un catalyseur s'oxydant durant la réaction d'OSRM, la réaction de SR est moins active et la sélectivité pour l'hydrogène chute. Une réduction du catalyseur permet alors de réactiver la réaction de SR, donc de produire à nouveau de l'hydrogène.

Cette réactivation est de faible durée puisqu'elle n'empêche pas une subséquente oxydation du catalyseur. D'ailleurs, le sintering ayant lieu, la désactivation est d'autant plus rapide que la surface spécifique active est faible. Effectivement, après la réduction, la chute de sélectivité est de 70% en 5h30 alors qu'avec le catalyseur frais, elle est de 40% sur la même durée et se stabilise durant les trois dernières heures.

Le déclin de l'activité dû à l'oxydation du catalyseur a déjà été observé par de nombreux auteurs [92, 110, 124].

Il s'avère alors nécessaire de modifier le catalyseur à base de fils de laiton dans le but de remédier à la chute d'activité de la réaction d'OSRM : sintering et oxydation du catalyseur doivent être évités.

### 6.2.2.3. Stabilisation par incorporation de dopants

La modification du catalyseur requiert l'addition de dopants. Deux méthodes différentes de préparation sont testées : la précipitation et l'imprégnation, et trois additifs sont essayés : le chrome, le cérium et le zirconium. La méthodologie est présentée au chapitre 3.3. Le traitement d'incorporation est réalisé à la suite de l'incorporation de l'aluminium, en substitution du leaching dans HCl. Ces méthodes d'addition requièrent une modification de la température de calcination, désormais fixée à 450°C au lieu de 600°C auparavant.

Les catalyseurs préparés sont testés avec la réaction de steam-reforming oxydatif du méthanol. La masse de catalyseur est de ~1.3g et les conditions réactionnelles sont identiques à celles utilisées lors de l'étude de stabilité.

Les résultats indiqués sur la figure 6.19 sont ceux obtenus au-delà de 100min de réaction afin d'éviter les fluctuations initiales de température et d'atteindre un état stationnaire.

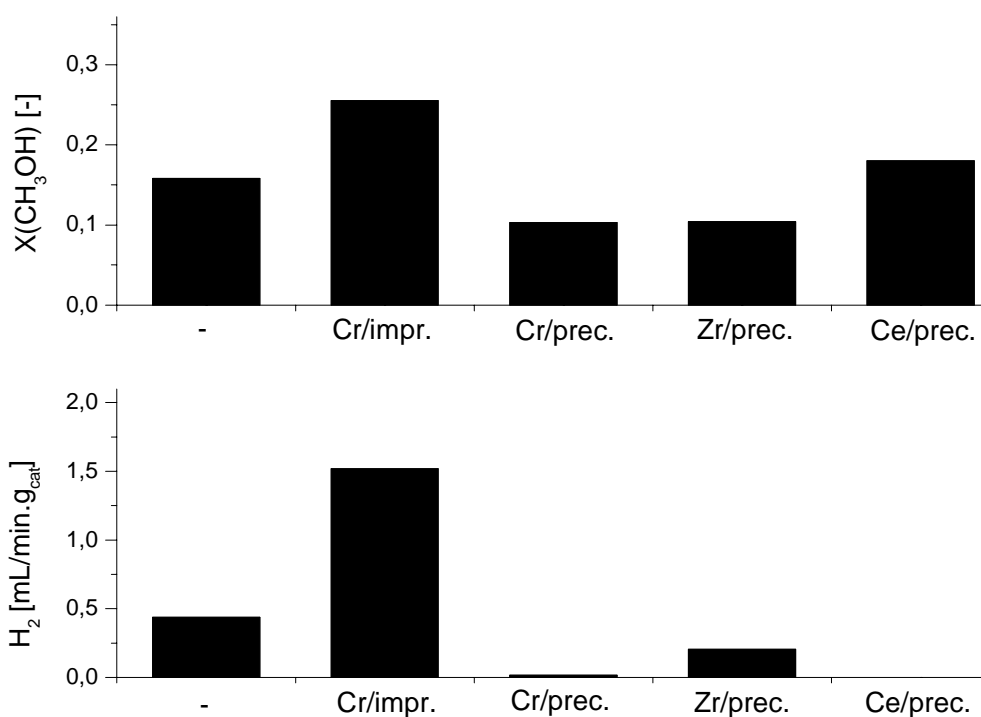


Figure 6.19 : Taux de conversion du méthanol et production d'hydrogène pour la réaction d'OSRM sur les catalyseurs avec et sans dopants selon les méthodes de précipitation et d'imprégnation.

$T = 264^\circ\text{C}$ ,  $W/F = 0.3 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s}/\text{mmol}$ ,  $a = 0.12$ ,  $Me = 1.0$ , flux total =  $100 \text{ NmL}/\text{min}$ ,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

Le catalyseur dopé au chrome selon la méthode d'imprégnation est le plus actif avec un taux de conversion de 0.255 et offre la production en hydrogène la plus élevée :  $1.52 \text{ mL}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$ .

Les catalyseurs préparés selon la méthode de précipitation ne sont pas adéquats pour la réaction d'OSRM : bien qu'ils présentent un taux de conversion non nul, la production en hydrogène est très faible voire inexistante (0 à  $0.2 \text{ mL}/\text{min} \cdot \text{g}_{\text{cat}}$ ). Par contre, la présence de formaldéhyde et

d'acide formique a été détectée. Ainsi, ces catalyseurs favorisent la formation des produits intermédiaires au détriment des produits principaux du steam-reforming.

Bien que les deux techniques soient basées sur le même principe : le dépôt d'un précipité du métal choisi comme dopant à la surface du laiton traité, les spécificités et applications des deux méthodes d'addition peuvent expliquer les différences de comportement obtenues.

Le technique de précipitation est généralement utilisée pour préparer des catalyseurs par coprécipitation. Dans le cas du catalyseur CZA, la méthode consiste à mélanger les sels des métaux (nitrates de cuivre et de zinc) et de les faire précipiter de manière à ce qu'ils forment préférentiellement un cristal d'aurichalcite  $(\text{Cu}_x\text{Zn}_{1-x})_5(\text{CO}_3)_2\text{OH}_6$ . Ce composé est ensuite calciné pour produire un oxyde bimétallique de cuivre et de zinc de manière à obtenir une interface cuivre-zinc optimale [60, 166].

Dans notre cas, nous utilisons une base catalytique : l'alliage de laiton traité à l'aluminium sur lequel est additionné un précipité de chrome, cérium ou zirconium. Le principe de coprécipitation n'est donc que peu réalisable dans ce cas.

Au contraire, la technique d'imprégnation est adaptée à la préparation d'une base métallique catalytique selon la technique de Raney, comme déjà été mentionné au chapitre 2.4.3 : de manière identique à l'ajout de zinc à la solution de leaching, d'autres éléments - tel le chrome - peuvent également être incorporés à la solution de leaching.

Par conséquent, la technique d'imprégnation est plus adéquate à la préparation des catalyseurs à base de laiton que celle de précipitation.

Alors que le leaching en milieu basique avait été écarté face à l'efficacité supérieure du leaching acide (paragraphe 6.1.2), la technique d'incorporation de chrome par imprégnation utilise à nouveau une solution basique et permet cette fois d'obtenir des catalyseurs effectifs. Cette modification de comportement s'explique par l'utilisation de conditions réactionnelles dissemblables, essentiellement concernant la concentration en ions hydroxydes.

Comme nous l'avons déjà mentionné (paragraphe 6.1.5), dans le but d'éviter la précipitation de bayerite, il est nécessaire d'avoir une concentration de NaOH supérieure à 20-40% en masse (soit 5-10M) [152].

Le leaching simple était réalisé à 10% NaOH en masse, concentration inférieure à la valeur préalablement mentionnée. Le leaching de la méthode d'incorporation par imprégnation utilise une solution d'hydroxyde de sodium à 6.1M soit 24.4% en masse, cette valeur est cette fois dans l'ordre de grandeur de concentration nécessaire à éviter la formation de précipité indésirable.

L'effet de la concentration en ions  $\text{OH}^-$  permet également d'expliquer la faible activité des catalyseurs préparés par la méthode d'incorporation par précipitation.

Cette technique fait intervenir une solution de carbonate de sodium  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  à 0.1M, celle-ci engendre la formation d'ions hydroxydes (éq. 6.18).



La concentration en  $\text{OH}^-$  est donc de 0.1M dans la technique de précipitation. La concentration trop faible utilisée dans cette méthode est ainsi responsable de la faible activité catalytique obtenue.

Bien que la dissolution de l'aluminium soit faiblement active dans le cas d'un leaching basique (même si la durée de leaching a été élevée à 72 heures au lieu des 30 minutes pour le leaching basique effectué initialement), il est davantage important d'éviter la formation de bayerite ou autres précipités indésirables à la surface du laiton en utilisant une solution concentrée en ions hydroxydes afin d'obtenir un catalyseur actif pour la production d'hydrogène.

Ainsi, le catalyseur dopé au chrome par la méthode d'imprégnation - noté CZACr - présente la meilleure activité et la production en hydrogène la plus importante pour la réaction de steam-reforming oxydatif du méthanol. Sa composition a été déterminée par spectroscopie d'absorption atomique et est de Cu : 69.7%, Zn : 29.4%, Al : 0.8%, Cr : 0.1% [167], et la surface spécifique a été mesurée à  $19\text{m}^2/\text{g}$ .

L'amélioration de la stabilité catalytique avec ce catalyseur dopé est alors vérifiée : la réaction d'OSRM est réalisée sur une durée de près de 10 heures. Les conditions réactionnelles sont identiques à celles utilisées lors de l'étude de stabilité du catalyseur non dopé. La figure 6.20 présente l'activité catalytique et la sélectivité pour l'hydrogène en fonction du temps.

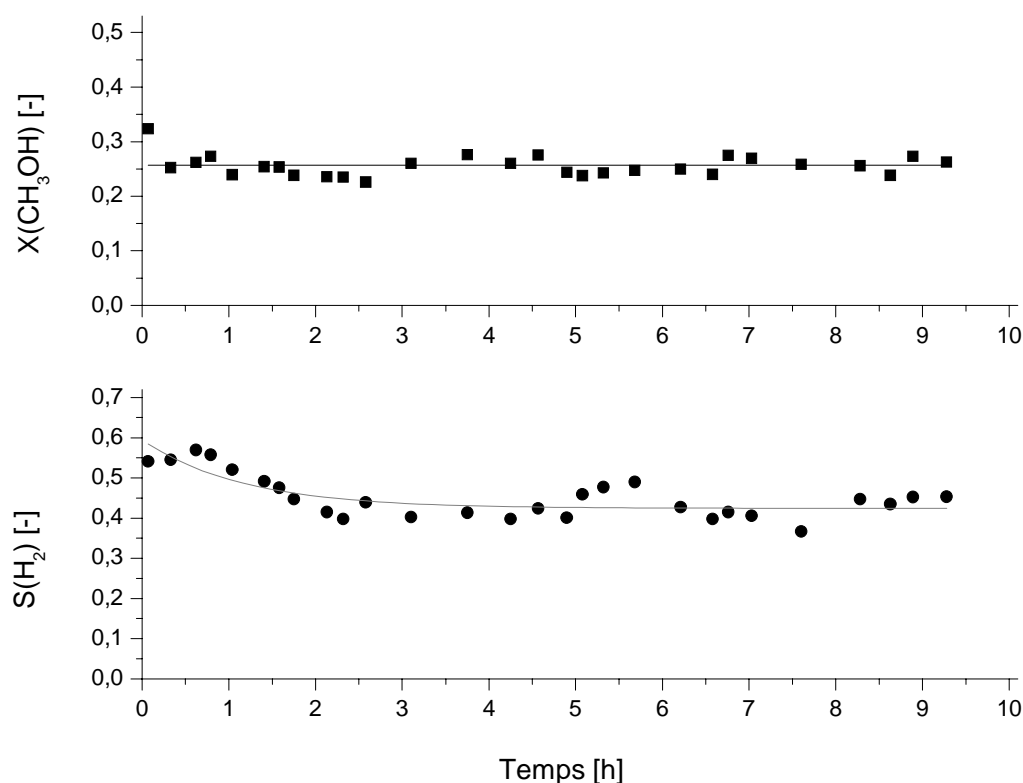


Figure 6.20 : Taux de conversion du méthanol et sélectivité pour l'hydrogène pour la réaction d'OSRM en fonction du temps sur le catalyseur CZA dopé au chrome par la méthode d'imprégnation.  $T = 262^\circ\text{C}$ ,  $W/F = 0.3\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{mmol}$ ,  $a = 0.12$   $v(\text{H}_2) = 2.76$ ,  $Me = 1.0$ , flux total =  $100\text{NmL}/\text{min}$ ,  $p = 1.3\text{bar}$ .

Deux heures de réaction sont nécessaires à atteindre un état stationnaire. Ensuite, l'activité catalytique se stabilise à un taux de conversion moyen de 0.253 et une sélectivité pour l'hydrogène de 0.426.

A cette température de 262°C, aucune trace de monoxyde de carbone, de formaldéhyde ou d'acide formique n'a été détectée.

L'amélioration de l'activité catalytique du catalyseur CZA ainsi que la réduction de la formation de monoxyde de carbone par incorporation de chrome a été observée par divers auteurs [63, 96, 139, 142, 157, 168]. D'autre part il a été montré que l'effet du chrome sur l'activité dépend fortement des méthodes de préparation [157], ce qui confirme le fait que la méthode d'incorporation de chrome par précipitation n'est pas adéquate alors que la méthode par imprégnation produit un catalyseur actif.

Le catalyseur CZACr actif, stable et sélectif pour la réaction d'OSRM est par conséquent choisi pour les réactions en microréacteur à multicanaux afin de travailler de manière autotherme.

### **6.3. Caractérisation des catalyseurs CZA et CZACr**

Nous avons pu observer que les deux catalyseurs CZA et CZACr ont un comportement dissemblable vis-à-vis de la stabilité catalytique en présence d'oxygène. Différentes méthodes de caractérisation : oxydation et réduction par programmation de température, spectroscopie photoélectronique aux rayons X et photographies SEM permettent de vérifier et de comparer l'oxydabilité et la réductibilité de ces deux catalyseurs. Les conditions appliquées lors de ces mesures de caractérisation sont indiquées dans la partie expérimentale au chapitre 3.3.

#### 6.3.1. Analyses thermoprogrammées

La réductibilité ou l'oxydabilité des particules de cuivre des catalyseurs préparés est examinée par la technique de réduction ou d'oxydation par programmation de température.

Les réactions impliquées lors de la réduction et de l'oxydation sont respectivement les suivantes :



Les profils de réduction et d'oxydation mesurés pour les deux catalyseurs à base de laiton sans additif (CZA) et dopé au chrome (CZACr) sont représentés sur les figures 6.21 et 6.22.



## Réduction

Comme le montre la figure 6.21, le profil TPR mesuré pour le catalyseur CZA non dopé présente deux pics : le pic A, large, dont le maximum de consommation d'hydrogène se situe à une température  $T_{\max}$  de 350°C ; et le pic B, plus étroit, à 420°C.

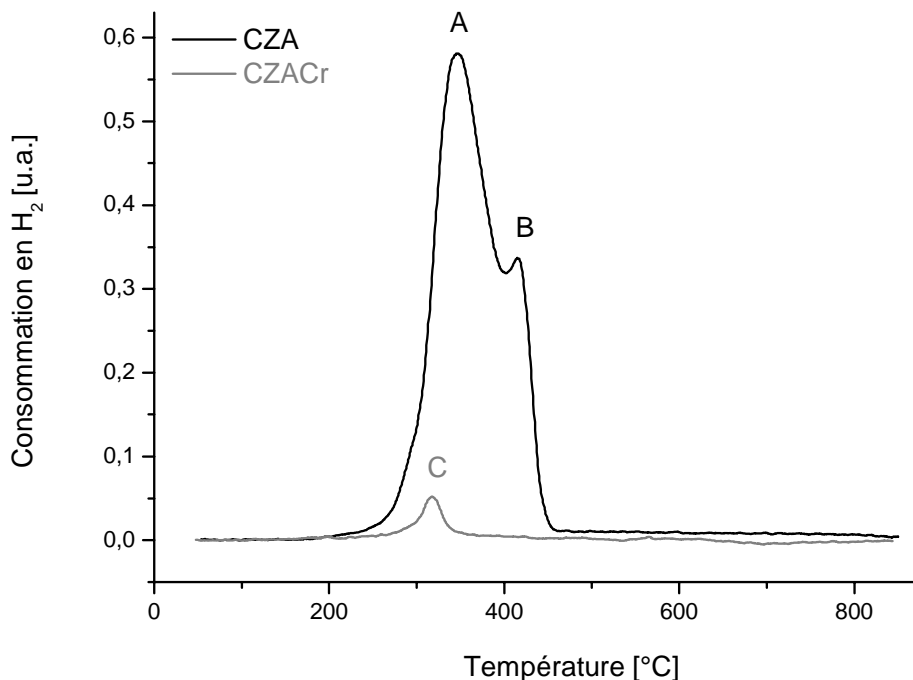


Figure 6.21 : Profils TPR des catalyseurs CZA et CZACr.

Le catalyseur CZACr présente un pic unique : le pic C. Bien qu'étant l'homologue du pic A, le pic C est plus étroit, il présente une consommation d'hydrogène largement inférieure et la température de réduction maximale est 30°C inférieure à celle du pic A, soit 320°C.

La présence de deux pics de réduction a été observé par de nombreux auteurs [68, 120, 122] et est expliquée :

- soit par la réduction en deux étapes du cuivre oxydé [102, 120, 147].



- soit par la réduction du cuivre en interaction avec le zinc [147]. Il a en effet été montré que l'oxyde de cuivre CuO en présence de zinc se réduit à une température inférieure à celle de réduction de CuO seul [68, 98, 99, 101, 120].

La largeur d'un pic étant significative d'une forte interaction avec un autre élément [102] et le pic A s'étendant sur un grand domaine de température : de 270°C à ~430°C, ce dernier correspond à la réduction de CuO lié à ZnO. Le pic B plus étroit est alors caractéristique de la réduction de l'oxyde de cuivre en cuivre métallique. Le pic C étant l'homologue du pic A correspond donc aussi à la réduction du cuivre lié au zinc.

Puisque la température de réduction du cuivre dépend de son interaction avec d'autres éléments [68, 98, 101, 122-124], la diminution de la température de réduction maximale du catalyseur CZACr (pic C) par rapport à celle de CZA (pic A) indique une modification de l'interaction cuivre-zinc. Celle-ci est par conséquent imputée à la présence de chrome. En plus de l'abaissement de  $T_{max}$ , la consommation en hydrogène de CZACr est largement inférieure à celle du catalyseur non dopé. La faible réductibilité du catalyseur cuivre-zinc en présence de chrome a déjà été reportée et est attribuée à la présence du composé  $CuCr_2O_4$  [169] dont la structure en spinelles prévient de la réduction [91].

Ainsi, le chrome ajouté réagit avec le cuivre et en diminue sa réductibilité. Le pic C correspond alors au cuivre n'ayant pas réagi avec le chrome et lié uniquement au zinc.

## Oxydation

Le profil TPO mesuré pour le catalyseur CZA non dopé présente au minimum trois pics : à 265, 335 et 450°C.

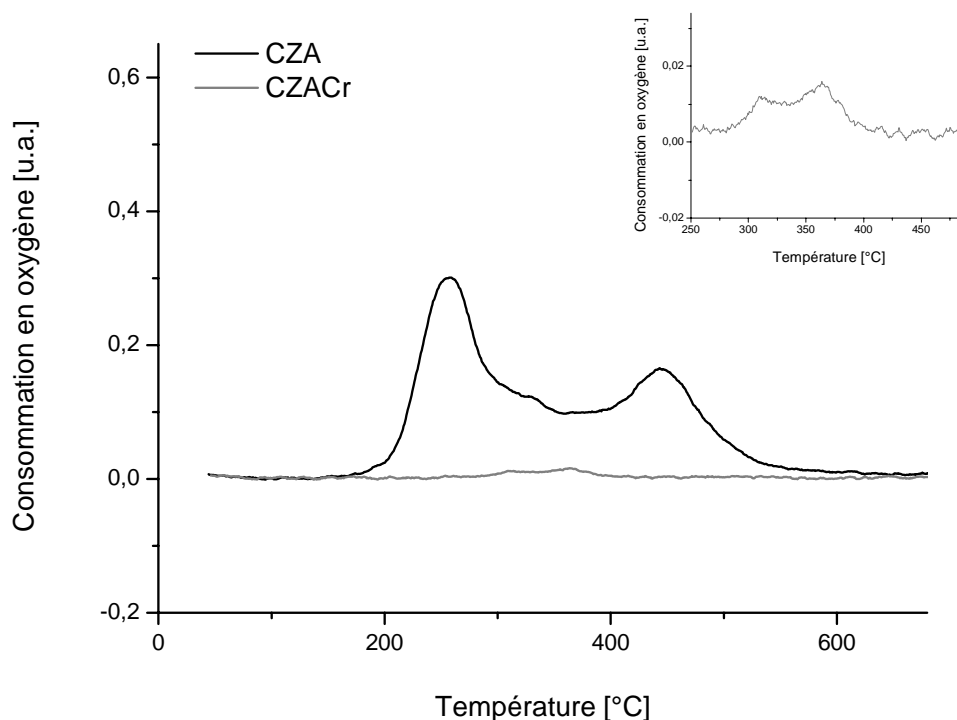


Figure 6.22 : Profils TPO des catalyseurs CZA et CZACr avec un agrandissement du profil de CZACr.

Ce profil complexe est identique à ceux référencés dans la littérature [102, 123] et correspond d'une part aux oxydations successives en  $Cu^+$  et  $Cu^{2+}$  (réaction inverse de l'équation 6.21) et d'autre part à la transition du cuivre cristallin au cuivre amorphe.

Dans le cas du catalyseur dopé CZACr, une très faible oxydation a lieu entre 260 et 450°C : plusieurs pics, représentés sur l'agrandissement de la figure 6.22, sont distinguables et correspondent à l'oxydation du cuivre lié au zinc n'ayant pas réagi avec le chrome.

### 6.3.2. Spectroscopie photoélectronique aux rayons X

Afin d'évaluer l'état d'oxydation du cuivre à la surface du catalyseur, les transitions électroniques de  $\text{Cu}2p_{3/2}$  sont mesurées par spectroscopie photoélectronique aux rayons X. Les valeurs des énergies de liaison des composés pris comme références sont indiquées dans le tableau 6.3 [123, 150, 170].

Tableau 6.3 : Energies de liaison de  $\text{Cu}2p_{3/2}$  de différents composés.

Composé	Etat d'oxydation	Energie de liaison, eV
CuO	+II	933.8
CuAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		934.7
CuCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub>		934.6
satellite		940-945
Cu <sub>2</sub> O	+I	932.4
Cu	0	932.7

Concernant l'état d'oxydation +II, l'énergie de liaison à  $\sim 935\text{eV}$  correspond aux spinelles CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, mais elle est aussi caractéristique du  $\text{Cu}^{2+}$  interagissant avec des groupes OH :  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . La bande entre 940 et 945eV est un pic dit satellite indicatif de la présence de  $\text{Cu}^{2+}$  : l'origine de ce pic est due à la promotion des électrons 3d au niveau 4s et/ou 4p ou à un transfert de charge des électrons d'un ligand (Al, Cr dans notre cas) dans les orbitales 3d non remplies du cuivre. Ce transfert de charge ne peut pas avoir lieu avec  $\text{Cu}^+$  ou  $\text{Cu}^0$ , leurs orbitales 3d étant pleines. [145]

Les énergies de liaison ainsi que la largeur des pics  $\text{Cu}2p$  de  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^0$  étant presque identiques, il s'avère malheureusement impossible de différencier ces deux états sur la base des valeurs de  $\text{Cu}2p$ .

#### 6.3.2.1. Catalyseur CZA

L'état d'oxydation du catalyseur CZA après chacune des étapes de préparation (traitement catalytique (incorporation de Al et leaching), calcination et réduction) est représenté sur les spectres XPS de la figure 6.23. Le tableau 6.4 indique les valeurs des énergies de liaison de  $\text{Cu}2p_{3/2}$  de chacun des pics ainsi que leur pourcentage respectif.

Tableau 6.4 : Valeurs des énergies de liaison (eV) de  $\text{Cu}2p_{3/2}$  du catalyseur CZA. Les valeurs entre parenthèses indiquent le pourcentage de l'aire des pics des différents composés.

	Après traitement	Après calcination	Après réduction
$\text{Cu}^0 / \text{Cu}^+$	932.9 (73.5%)		932.5 (70.0%)
CuO		933.7 (100%)	934.1 (17.0%)
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ /spinelle	934.9 (26.5%)		935.4 (13.0%)

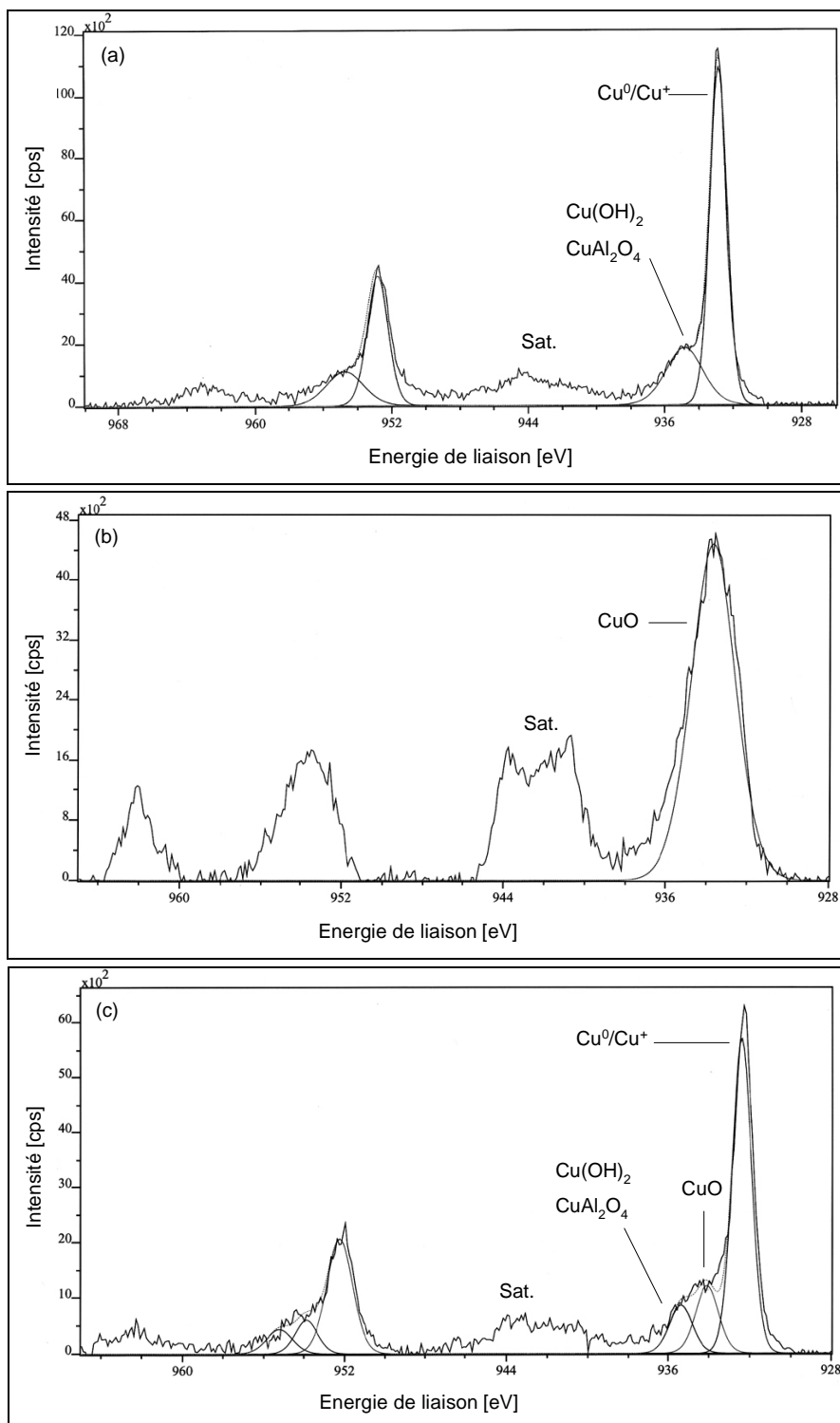


Figure 6.23 : Spectres XPS du catalyseur CZA (a) après traitement (b) après calcination (c) après réduction.

Suite au traitement catalytique, le cuivre se trouve essentiellement sous forme réduite avec une contribution de  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  ou  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  à raison de 26.5%. La présence de ces composés est cohérente puisque le traitement catalytique consiste en l'incorporation d'aluminium suivi d'un leaching en milieu aqueux.

Après calcination, le cuivre se trouve uniquement sous forme oxydée.

Suite à la réduction, l'oxyde de cuivre est majoritairement réduit en  $\text{Cu}^0$  ou en  $\text{Cu}^+$ , une partie (17%) reste cependant oxydée et le composé de spinelle ou d'hydroxyde est présent à raison de 13%.

Le spectre mesuré après calcination présente un pic satellite important lié à la présence de  $\text{Cu}^{2+}$ . L'absence de ce pic du spectre (a) confirme l'absence de  $\text{Cu}^{2+}$  et sa faible intensité dans le spectre (c) est également liée à celle du pic du  $\text{Cu}^{2+}$ .

Ces résultats correspondent parfaitement avec ceux obtenus par différents auteurs qui ont également observé un état totalement oxydé du catalyseur calciné, un catalyseur réduit à 73% en  $\text{Cu}^0$  ou  $\text{Cu}^+$  et pourvu du spinelle  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  [95, 123, 147].

Ces spectres XPS nous permettent d'observer que le catalyseur CZA est aisément réductible en  $\text{Cu}^0$  ou  $\text{Cu}^+$  et oxydable en  $\text{Cu}^{2+}$ .

### 6.3.2.2. Catalyseur CZACr

De même, l'état d'oxydation du catalyseur CZACr après chacune des étapes de préparation (traitement, calcination et réduction) est représenté sur les spectres XPS de la figure 6.24 et les valeurs des énergies de liaison de  $\text{Cu}2p_{3/2}$  sont indiquées dans le tableau 6.5.

Tableau 6.5 : Valeurs des énergies de liaison (eV) de  $\text{Cu}2p_{3/2}$  du catalyseur CZACr. Les valeurs entre parenthèses indiquent le pourcentage de l'aire des pics des différents composés.

	Après traitement	Après calcination	Après réduction
$\text{Cu}^0 / \text{Cu}^+$	932.7 (32.3%)		932.8 (11.0%)
$\text{CuO}$		934.0 (5.8%)	934.1 (39.0%)
$\text{Cu}(\text{OH})_2 / \text{spinelle}$	935.0 (67.7%)	935.0 (94.2%)	935.3 (50.0%)

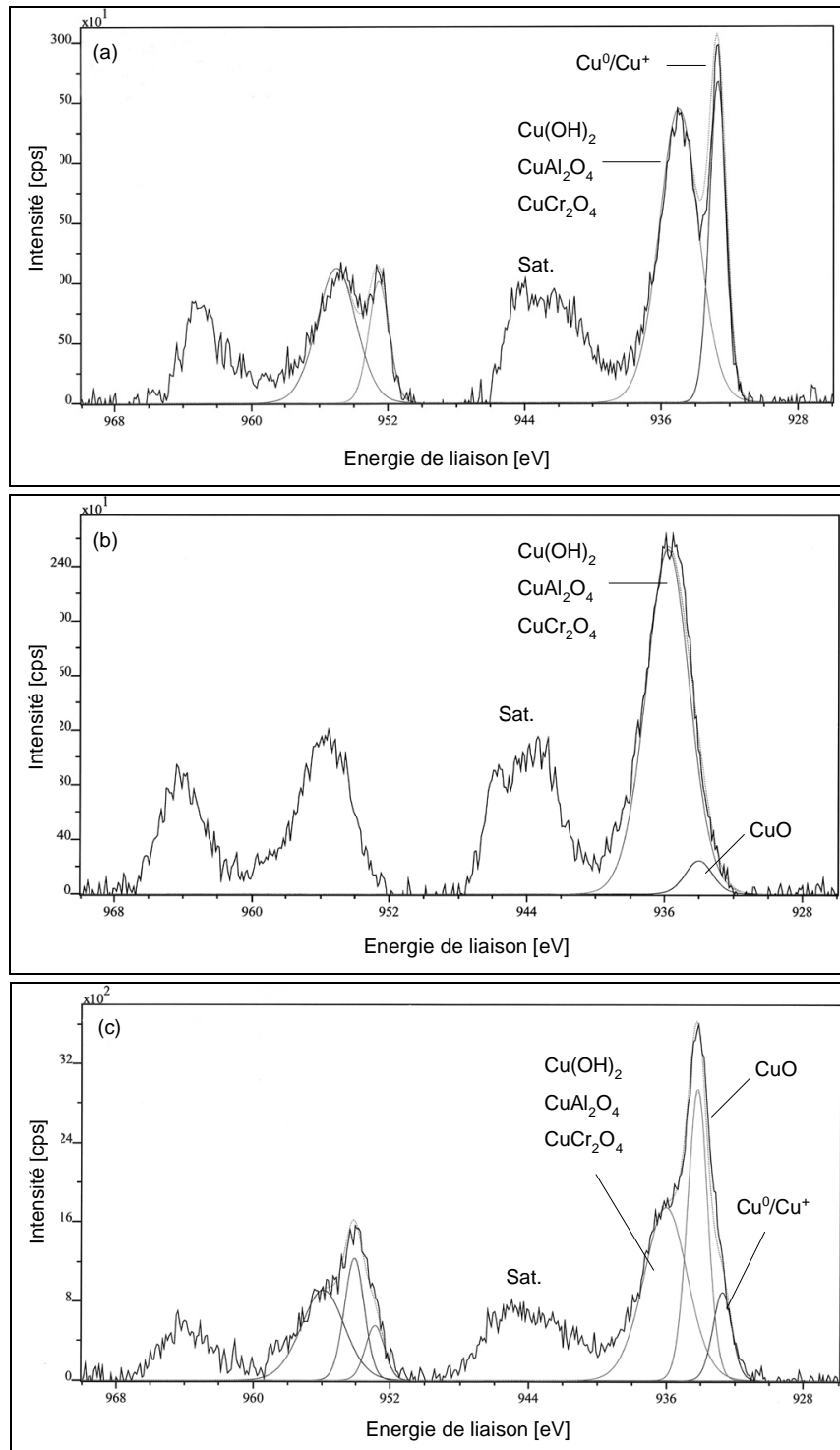


Figure 6.24 : Spectres XPS du catalyseur CZACr (a) après traitement (b) après calcination (c) après réduction.

Suite au traitement, le catalyseur CZACr présente un pic majoritaire correspondant aux spinelles ou à  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Dans le cas du catalyseur dopé, deux types de spinelles sont envisageables :  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . Seul  $\sim 30\%$  du cuivre se trouve sous forme réduite.

Après calcination,  $\text{CuO}$  est présent à raison de 6% seulement, le solde étant sous forme de spinelles ou de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Suite à la réduction, 11% du cuivre est réduit. Les 89% restants sont répartis de manière égale en CuO et Cu(OH)<sub>2</sub> ou spinelles.

Le pic satellite est visible dans chacun des cas, indiquant la présence de Cu<sup>2+</sup>.

Il est observable que la taille de ce pic varie relativement à celle du pic à 935eV, caractéristique de Cu(OH)<sub>2</sub> ou des spinelles. Or, nous avons déjà mentionné le fait que le pic satellite est causé par un transfert de charge des électrons d'un ligand dans les orbitales 3d non remplies du cuivre. Le pic satellite étant relatif au pic à 935eV, celui-ci est lié par conséquent davantage à la présence des spinelles CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - faisant intervenir un ligand (Al, Cr) - qu'à celle de l'hydroxyde.

Il est difficile d'attribuer le pic situé à 935eV à CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ou à CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

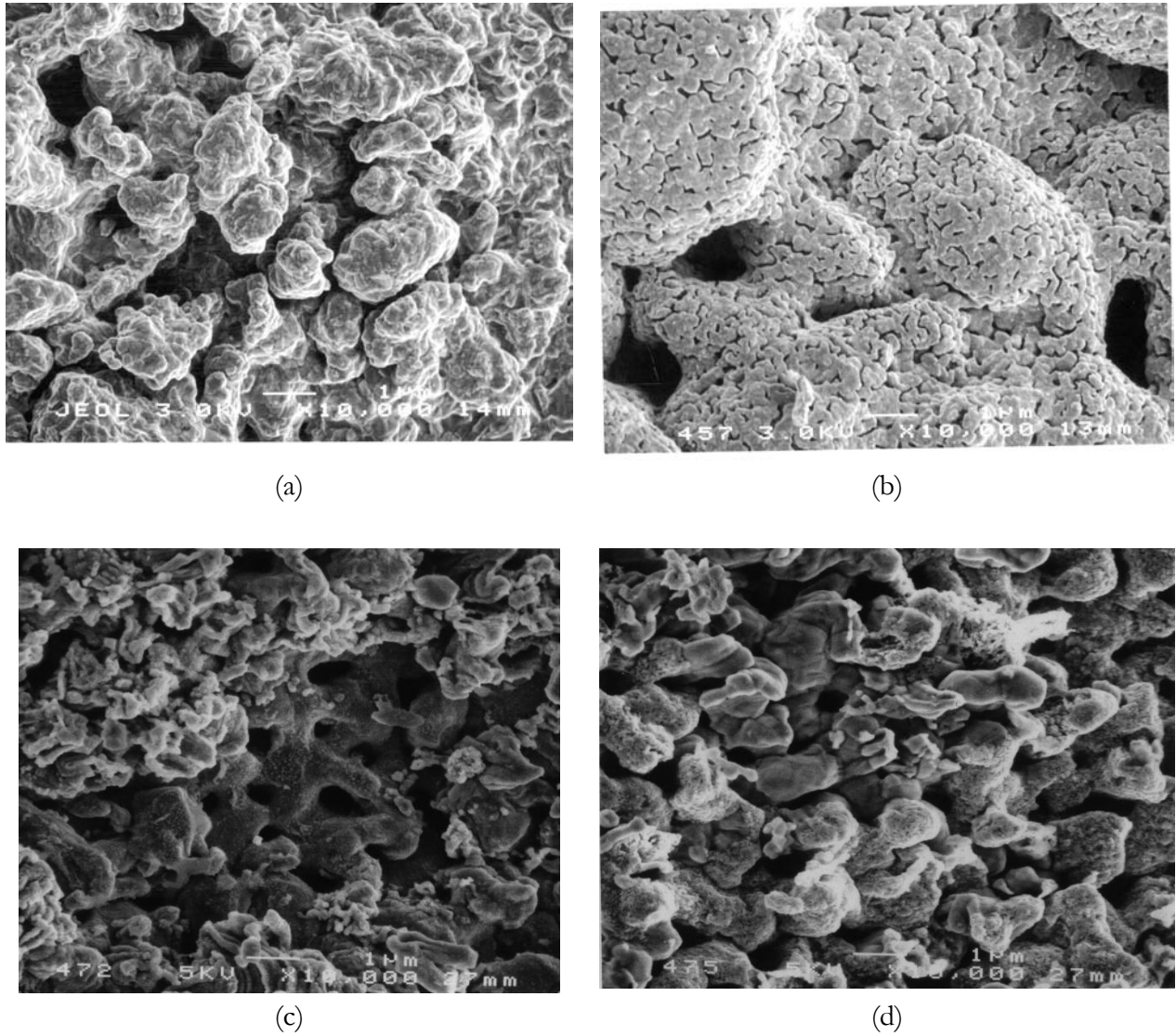
Ce pic n'étant que peu présent dans les spectres XPS du catalyseur non dopé au chrome, il serait donc possible de conclure qu'il est essentiellement représentatif de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Cependant, bien que le traitement d'incorporation de l'aluminium est identique pour les deux catalyseurs CZA et CZACr, le leaching est dissemblable (le premier est traité en milieu acide à ébullition 30min, le second en milieu basique à 0°C durant 72h) : l'incorporation de l'aluminium est alors modifiée, l'importance du pic de 935eV des spectres de CZACr peut être due tant à la présence de CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> qu'à celle de CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Les deux catalyseurs - avec et sans chrome - ont un comportement dissemblable face à l'oxydation et à la réduction. Le catalyseur CZA s'oxyde en CuO et se réduit en Cu<sup>0</sup> ou Cu<sup>+</sup>. Par contre le catalyseur dopé n'est que très peu réductible et présente essentiellement du cuivre oxydé sous forme d'oxyde et des spinelles CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. La distinction entre Cu<sup>0</sup> et Cu<sup>+</sup> ainsi qu'entre CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CuCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> n'est malheureusement pas réalisable avec ces analyses.

### 6.3.3. Photographies SEM

La figure 6.25 présente l'état de surface des catalyseurs CZA et CZACr après l'oxydation et après la réduction.



*Figure 6.25 : Photos SEM : (a) CZA après oxydation (b) CZA après réduction  
(c) CZACr après oxydation (d) CZACr après réduction.*

La figure 6.25 permet de visualiser les micropores formés à la surface des catalyseurs. Une nette différence est visible entre les deux états (oxydé-réduit) du catalyseur non dopé. Par contre, la surface du catalyseur dopé au chrome reste quasiment inchangée que celui-ci subisse une oxydation ou une réduction.



#### 6.3.4. Discussion

La différence d'activité catalytique peut être expliquée par la différence de comportement face à l'oxydation et à la réduction. Ces méthodes de caractérisation mettent toutes trois en exergue le fait que le catalyseur cuivre-zinc-aluminium s'oxyde et se réduit de manière significative contrairement au catalyseur dopé au chrome.

L'oxydation et la réduction du catalyseur CZA se manifestent par un changement physique de l'état de surface associé à l'état d'oxydation au niveau microscopique (photographies SEM, figure 6.25), mais aussi macroscopique : après l'oxydation le catalyseur CZA est noir et devient rouge après la réduction ; le catalyseur CZACr reste, lui, noir après la réduction.

Cette haute capacité à s'oxyder nous permet d'affirmer que, lors des réactions en présence d'oxygène (OSRM et POX), le catalyseur CZA est inévitablement oxydé.

Nous avons déjà signalé que l'espèce  $\text{Cu}^{2+}$  est active pour la réaction de combustion du méthanol (TOX), mais ne l'est pas pour les réactions de SR et de POX: la production d'hydrogène nécessite un site  $\text{Cu}^0$  ou  $\text{Cu}^+$  [35, 86, 87, 97].

Nous avons proposé que l'OSRM s'effectue suivant une séquence TOX-SR sans pour autant exclure l'intervention de la réaction d'oxydation partielle. Ainsi, selon l'état d'oxydation du cuivre, l'une ou l'autre de ces réactions a lieu.

Un mécanisme redox de surface impliquant l'oxydation suivie de la réduction du cuivre selon les équations (6.22) et (6.23) est présenté comme mécanisme réactionnel de l'oxydation totale du méthanol [134].



Le mécanisme redox du cuivre a déjà été proposé pour la réaction de synthèse du méthanol [68] et du steam-reforming du méthanol (le cuivre est ici oxydé par l'eau) [92, 96]. La production d'hydrogène par la réaction d'OSRM a aussi été mise en relation avec la facilité de réduction du cuivre [157].

Nous pouvons alors écrire des réactions redox du cuivre semblables, en présence d'oxygène pour la réaction d'oxydation partielle ou d'eau pour la réaction de steam-reforming (éq. 6.24 à 6.26).



Ce mécanisme réactionnel impliquant une oxydation-réduction du cuivre est donc tout à fait envisageable pour la réaction d'OSRM sur le catalyseur CZA, puisque celui-ci possède une haute capacité à former des espèces  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$  comme l'attestent les spectres XPS et les analyses thermoprogrammées.

Le mécanisme redox du cuivre du catalyseur CZA n'est pas applicable à CZACr dont la capacité d'oxydation et de réduction est très faible, voire nulle.

Par contre, la capacité redox d'un catalyseur peut être remplacé par l'effet promotionnel d'un ligand [131]. Or, la surface du catalyseur CZACr présente en quantité importante des ligands sous forme de spinelles  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ . La présence de ces ligands d'aluminium et de chrome sous forme de spinelles favorise d'une part la stabilisation de la structure en évitant le sintering [157, 168], et crée d'autre part un mécanisme redox avec le cuivre.

Nous avons effectivement déjà mentionné le transfert de charge des électrons du ligand vers les orbitales 3d du cuivre [145]. Les multiples degrés d'oxydation du ligand - généralement un métal de transition - permettent une stabilisation du cuivre sous les états électroniques  $\text{Cu}^0$ ,  $\text{Cu}^+$  ou  $\text{Cu}^{2+}$ . Il a été par exemple observé que le chrome permet d'optimiser le rapport  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^0$  [63].

La stabilisation du degré d'oxydation (+I) est particulièrement attrayante car l'adsorption du méthanol sur le cuivre nécessite un site actif de cuivre oxydé en  $\text{Cu}^+$  [93, 96, 134].

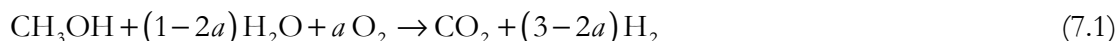
Cette espèce est présente sur CZA sous forme d'oxyde de cuivre  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Sur un catalyseur de cuivre dopé, ce sont les spinelles qui stabilisent le degré d'oxydation (+I) et jouent ainsi le rôle de site actif.

Il a déjà été montré que sur un catalyseur à base de cuivre dopé au manganèse, les espèces  $\text{CuMnO}_2$  et/ou  $\text{CuMn}_2\text{O}_3$  sont le site actif de la réaction de steam-reforming du méthanol [93].

Ainsi, dans le cas du catalyseur CZACr, les spinelles de cuivre associé au chrome ou à l'aluminium permettent de créer un mécanisme redox avec le cuivre, ou préférentiellement un transfert de charge modifiant la nucléophilie ou l'électrophilie, l'acidité ou la basicité du cuivre et donc son affinité électronique vis-à-vis du méthanol. Le cuivre n'est donc plus directement oxydé par l'oxygène de la phase gazeuse, évitant ainsi le risque de désactivation du catalyseur. Ceci explique également le profil plat de l'analyse thermoprogrammée d'oxydation du catalyseur CZACr (cf. figure 6.22).

## 7. COUPLAGE THERMIQUE - STEAM-REFORMING OXYDATIF

Le couplage thermique de la réaction de steam-reforming oxydatif du méthanol (OSRM, éq. 7.1) a été réalisé sur le catalyseur à base de laiton CuZn37 incorporé d'aluminium et dopé au chrome (CZACr).



Dans un premiers temps, l'activité catalytique a été analysée : influence de la température sur le mécanisme réactionnel, comparaison des sélectivités théoriques et expérimentales pour le dioxyde de carbone et stabilité du catalyseur à différentes températures seront présentées dans ce chapitre. Ensuite, des mesures de température selon l'axe du réacteur ont été réalisées et permettent d'observer l'influence sur ces profils de température de divers paramètres (taux de conversion du méthanol, quantité d'oxygène introduite). Le profil thermique du réacteur microstructuré à multicanaux a également été comparé à celui développé dans un réacteur en lit fixe. Finalement, une modélisation de la réaction de steam-reforming oxydatif du méthanol a été effectuée de manière à valider les résultats expérimentaux.

### 7.1. Analyse de l'activité catalytique

#### 7.1.1. Influence de la température

##### 7.1.1.1. *Introduction*

L'activité catalytique a été observée en fonction de la température entre 145 à 305°C. Les résultats expérimentaux sont indiqués sur les graphiques de la figure 7.1.

Cette figure met en évidence la présence d'une température d'initiation ou d'allumage située à ~240°C. En deçà, la production en hydrogène est nulle, le taux de conversion du méthanol varie entre 0.10 et 0.15, du monoxyde de carbone et du formaldéhyde sont également formés en quantité significative.

Lorsque la température d'allumage est atteinte, les produits secondaires (CO et HCHO) disparaissent pour laisser place à la production d'hydrogène. La conversion en méthanol ainsi que la sélectivité pour H<sub>2</sub> augmentent alors avec la température.

Au delà de 280°C, la réaction d'OSRM semble s'éteindre : la conversion du méthanol et la production d'hydrogène chutent, du monoxyde de carbone et du formaldéhyde sont à nouveau produits.

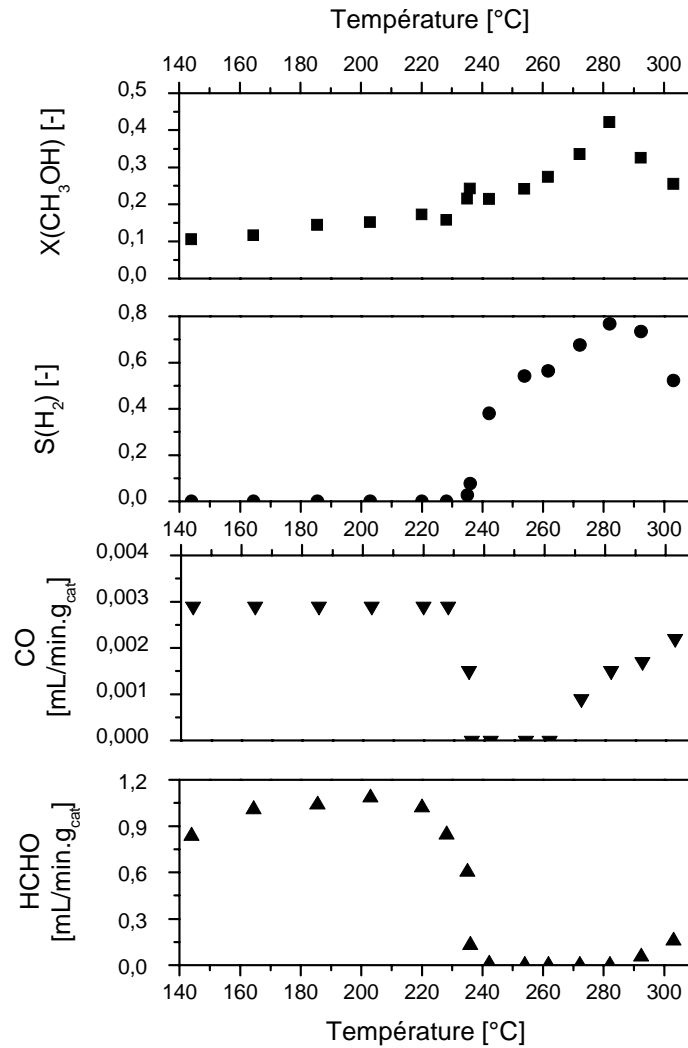


Figure 7.1 : Taux de conversion du méthanol, sélectivité pour l'hydrogène, production de monoxyde de carbone et de formaldéhyde en fonction de la température pour la réaction d'OSRM sur le catalyseur CZACr.  
 $W/F = 0.3 \text{ kg}_{\text{cat}} / \text{s} / \text{mmol}$ ,  $a = 0.12$ ,  $v(\text{H}_2) = 2.76$ ,  $Me = 1.0$ , flux total =  $100 \text{ NmL} / \text{min}$ ,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

Dans le but d'expliquer ce phénomène d'allumage de la réaction d'OSRM, une analyse plus précise est réalisée : dans un premier temps, la température réactionnelle est variée autour de ce point d'initiation ; ensuite, l'activité catalytique des réactions de steam-reforming du méthanol en absence (SR) et en présence (OSRM) d'oxygène est examinée en fonction de la température.

### 7.1.1.2. Hystérèse

Les graphiques de la figure 7.2 présentent le comportement catalytique observé en appliquant un cycle de température : la température est augmentée de 210 à 260°C puis diminuée à 220°C.

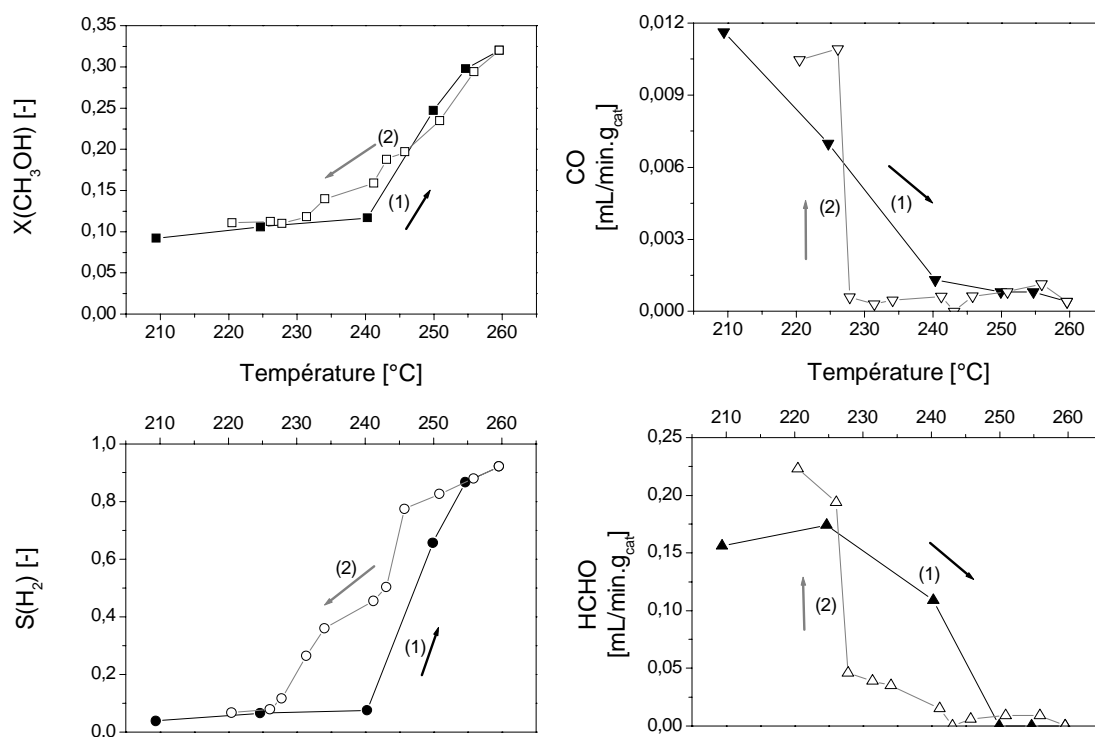


Figure 7.2 : Conversion du méthanol, sélectivités pour l'hydrogène, production de monoxyde de carbone et de formaldéhyde pour la réaction d'OSRM sur CZACr lors (1) de la montée et (2) de la descente en température.

$W/F = 1.6 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} / \text{mmol}$ ,  $a = 0.12$ ,  $v(\text{H}_2) = 2.76$ ,  $Me = 1.0$ , flux total =  $100 \text{ NmL} / \text{min}$ ,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

Un phénomène d'hystérèse est visible : le taux de conversion du méthanol, la sélectivité pour l'hydrogène ainsi que la production de monoxyde de carbone et de formaldéhyde à une certaine température de la branche descendante ne correspondent pas aux valeurs obtenues pour la même température de la branche ascendante.

Une température d'allumage et une température d'extinction de la réaction d'OSRM peuvent alors être distinguées. La température d'allumage se situe entre 240 et 250°C, et correspond à celle obtenue lors de l'expérience précédente effectuée avec un autre batch de catalyseur.

L'extinction de la réaction se fait à une température inférieure :  $\sim 225^\circ\text{C}$ .

Les mêmes réactions semblent être impliquées à la montée et à la descente en température : la chute de la conversion du méthanol et de la production en hydrogène est reliée à une forte production de monoxyde de carbone et de formaldéhyde.

Le phénomène d'hystérèse est plus marqué sur les graphiques présentant la production de CO et HCHO. Comme le montre la figure 7.1, ces paramètres sont fortement dépendants de la température, ils présentent un comportement « tout ou rien », alors que le taux de conversion et la sélectivité pour l'hydrogène varient avec la température plus ou moins fortement suivant si l'on se trouve au-delà ou en deçà de la température d'initiation ou d'extinction.

La présence d'une hystérèse a déjà été mentionnée dans la littérature [171] et est expliquée par une surchauffe des sites actifs lors de réactions exothermiques. La température locale du site actif est supérieure à celle mesurée par le thermocouple. Lorsque la température de réaction est abaissée, la température du site actif reste supérieure à celle mesurée ce qui engendre une branche descendante décalée vers les basses températures par rapport à la branche ascendante, c'est-à-dire une température d'extinction inférieure à la température d'allumage.

Cette explication n'est pas foncièrement applicable à notre cas : les filaments métalliques catalytiques ont par principe la capacité de transmettre la chaleur et d'éliminer la formation de hot-spot, comme il sera montré au paragraphe 7.2.

Le comportement catalytique en hystérèse selon la température peut alors être expliqué par une différence de l'état de surface du catalyseur, celui-ci étant lié à l'adsorption des différents composés du mélange réactionnel.

Il a en effet été montré que l'adsorption d'eau est en compétition avec celle de l'oxygène et que l'eau ne peut alors s'adsorber que lorsque la quasi-totalité de l'oxygène est convertie [86, 87]. De plus, l'adsorption du méthanol a également été reportée comme un phénomène non négligeable lors de la réaction de SR [105].

La figure 7.2 nous permet d'affirmer que:

- lors de la montée en température, à  $T < T_{\text{initiation}}$ , l'atmosphère est riche en méthanol, oxygène, eau, monoxyde de carbone et formaldéhyde
- lors de la descente en température, à  $T > T_{\text{extinction}}$ , l'atmosphère est appauvrie en méthanol et en eau ainsi qu'en monoxyde de carbone, formaldéhyde et oxygène (voire totalement dénuée d'oxygène), mais davantage d'hydrogène et de  $\text{CO}_2$  sont présents.

Ainsi, l'évolution des espèces se trouvant dans le milieu réactionnel implique certainement un mécanisme d'adsorption différent lors de la montée et de la descente en température qui peut être à l'origine du décalage entre les températures d'allumage et d'extinction.

### *7.1.1.3. Influence de la présence de l'oxygène*

L'activité catalytique du catalyseur CZACr pour la réaction de steam-reforming du méthanol en présence d'oxygène (OSRM) est comparée à celle de la réaction en absence d'oxygène (SR). Les résultats sont présentés sur la figure 7.3.

En absence d'oxygène, le taux de conversion du méthanol ainsi que la production d'hydrogène et de monoxyde de carbone augmentent avec la température. Il n'existe pas d'allumage de la réaction ou de température d'initiation, la réaction de steam-reforming est effective sur

l'ensemble du domaine de température considéré bien que très faible aux basses températures : le méthanol atteint une conversion de 0.03 et 0.04 à 210 et 220°C respectivement.

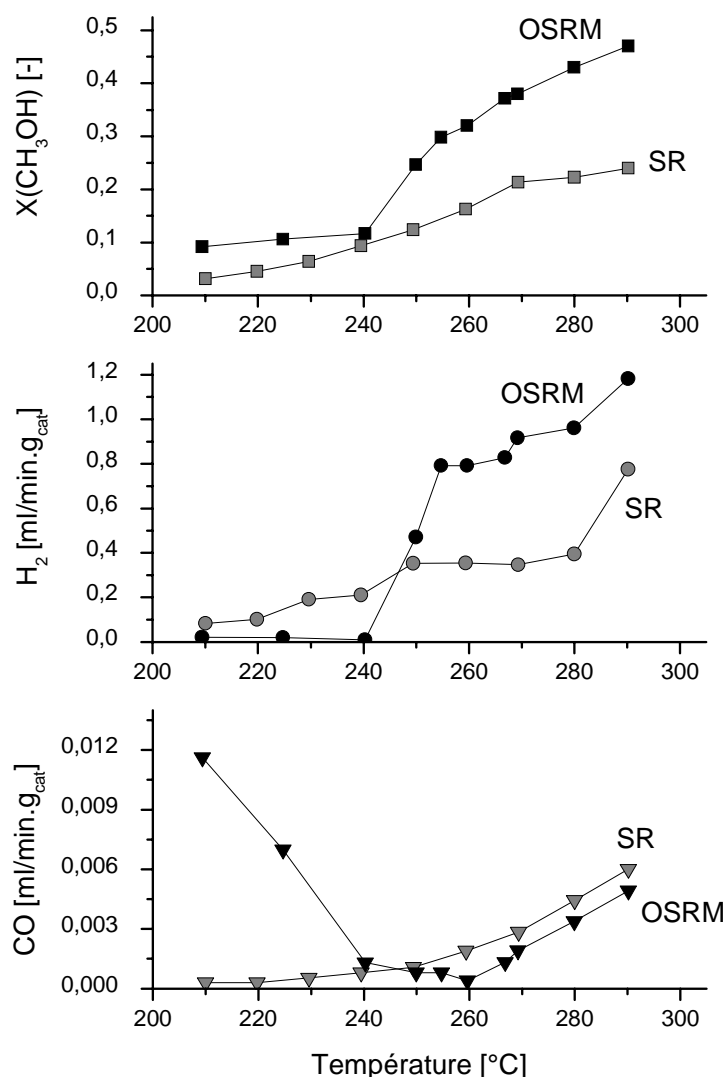


Figure 7.3 : Taux de conversion du méthanol, production d'hydrogène et de monoxyde de carbone pour les réactions d'OSRM ( $\alpha = 0.12$ ) et de SR ( $\alpha = 0$ ) sur CZACr en fonction de la température.  $W/F = 1.6 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s} / \text{mmol}$ ,  $Me = 1.0$ , flux total =  $100 \text{ NmL} / \text{min}$ ,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

La présence de formaldéhyde a été détectée durant la réaction de SR. Sa production augmente avec la température (entre  $3 \cdot 10^{-3}$  et  $2 \cdot 10^{-2} \text{ mL} / \text{min.g}_{\text{cat}}$ ) mais ne présente pas de pic comme dans le cas de l'OSRM.

Il est par ailleurs intéressant de noter que la réaction de steam-reforming oxydatif permet d'obtenir une production en hydrogène plus que doublée par rapport à celle du steam-reforming (dans le domaine de température où l'OSRM est active). De plus, la formation des produits secondaires (monoxyde de carbone et formaldéhyde) est amoindrie.

#### 7.1.1.4. Proposition de mécanisme

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'activité catalytique sur CZACr sont les suivants :

- la production d'hydrogène par la réaction de steam-reforming oxydatif du méthanol nécessite une température d'allumage de la réaction de 240-250°C. Cet allumage de l'OSRM a déjà été observé lors de l'étude de cette réaction sur le catalyseur à base de grilles et de fils de laiton non dopé (cf. figure 6.11).
- en présence de méthanol et d'eau uniquement (SR), de l'hydrogène est produit à des températures inférieures.

De plus, dans le cadre de l'étude de l'oxydation partielle du méthanol sur le catalyseur CZA non dopé (cf. chapitre 6.2.1), en présence de méthanol et d'oxygène, un allumage de la réaction n'a pas été observé.

Par conséquent, il s'agit de la présence simultanée d'eau et d'oxygène dans le mélange réactionnel qui est à l'origine de l'inertie de la production d'hydrogène de la réaction d'OSRM aux basses températures.

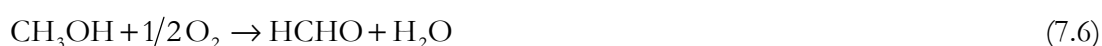
Cette absence de production d'hydrogène à une température inférieure à la température d'initiation est compensée par la production de formaldéhyde, comme l'indiquent les figures 7.1 et 7.2. La formation de ce produit est associée à celle du monoxyde de carbone, formé en quantité non négligeable dans ce domaine de température.

Il faut effectivement préciser qu'en présence d'oxygène, H<sub>2</sub> et CO sont respectivement oxydés en H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> (éq. 7.2 et 7.3).



Cependant, une oxydation préférentielle de l'hydrogène face au monoxyde de carbone a été mise en évidence [101, 122], ce qui confirme les faibles sélectivités obtenues pour l'hydrogène (S(H<sub>2</sub>) = 0.04 - 0.10) et la production importante de monoxyde de carbone.

Le formaldéhyde est un intermédiaire de réaction de la décomposition du méthanol (éq. 7.4 et 7.5), mais il est aussi produit par l'oxydation partielle du méthanol (éq. 7.6), comme nous l'avons déjà observé lors de l'étude de l'oxydation du méthanol sur CZA (chapitre 6.2.1).





Fierro et al. ont constaté, lors du steam-reforming oxydatif de l'éthanol, la formation d'acétaldéhyde à basse température suivie de l'initiation de la production de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> lorsque la température augmente [172]. Ce comportement n'a malheureusement pas été analysé.

En ce qui concerne le steam-reforming oxydatif du méthanol, le phénomène d'allumage est également cité dans la littérature [86, 87, 102], mais diffère par la production de dioxyde de carbone au lieu de l'aldéhyde. L'allumage est alors expliqué par une oxydation du catalyseur par l'oxygène initialement présent dans le mélange réactionnel. Le catalyseur oxydé promeut la combustion du méthanol, produisant ainsi de l'eau et du dioxyde de carbone et empêchant par conséquent la formation d'hydrogène. Lorsque tout l'oxygène est consommé, c'est-à-dire lorsqu'une température suffisamment élevée est atteinte, le catalyseur se trouve sous forme réduite et est alors actif pour la production d'hydrogène.

Dans notre cas, sur CZACr, il s'agit du formaldéhyde au lieu du dioxyde de carbone qui est produit en dessous de la température d'initiation. Nous pouvons donc conclure que la réaction d'oxydation totale n'a pas lieu et est remplacée par la production de formaldéhyde, soit par oxydation partielle (éq. 7.6) soit par décomposition du méthanol (éq. 7.4).

Ainsi, à basse température ( $T < 245^{\circ}\text{C}$ ), le méthanol produit principalement du formaldéhyde et à haute température ( $T > 245^{\circ}\text{C}$ ) du dioxyde de carbone.

Cette sélectivité peut être expliquée par le potentiel de réduction du cuivre comme dans le cas de la synthèse du méthanol. Il a été mentionné (paragraphe 2.3.2.3) que l'hydrogénation du formate ne peut se faire que lorsque ce dernier est coordonné au zinc et non au cuivre car le zinc peut atteindre de plus hautes températures sans se réduire alors que le formate de cuivre se décompose en acide formique car le cuivre se réduit à de faibles températures [80]. Un mécanisme semblable est applicable pour la production de formaldéhyde ou de dioxyde de carbone.

Le degré d'oxydation du carbone lors de l'oxydation du méthanol en dioxyde de carbone passe de -II à +IV, et lors de l'oxydation en formaldéhyde de -II à 0. Ainsi, la formation de formaldéhyde nécessite une moindre réduction du cuivre.

Il a été montré par exemple que les suboxydes de cuivre Cu<sub>x≥10</sub>O favorisent la production de formaldéhyde par rapport à celle du dioxyde de carbone [102].

Il est connu que le formaldéhyde réagit différemment selon son mode d'adsorption : lorsqu'il est bidenté, il se décompose ou se désorbe alors que le formaldéhyde unidenté s'hydrolyse en formate produisant ensuite les produits désirés [61]. Il est probable que les modes d'adsorption de chacun de ces sites soient reliés au potentiel de réduction.

Ainsi, le méthanol adsorbé sur un site se réduisant aisément produit du formaldéhyde puisque la formation de ce composé nécessite une moindre réduction que celle pour produire du CO<sub>2</sub>. Il y a alors, déjà à basse température, désorption ou décomposition du formaldéhyde.

La production de dioxyde de carbone nécessitant un transfert électronique plus important, celle-ci se fait sur des sites actifs dont la réduction se déroule à de plus hautes températures, via l'hydrolyse du formaldéhyde [35, 58, 164].



\* signifie que les espèces sont adsorbées.

De plus, l'hydrolyse nécessite la présence de groupes OH adsorbés sur les sites actifs et donc l'adsorption d'eau. Or il a déjà été mentionné que l'adsorption d'eau est en compétition avec celle de l'oxygène. Ainsi, une certaine température doit être atteinte pour qu'une partie de l'oxygène soit consommée, permettant alors à l'eau de s'adsorber et à l'hydrolyse d'avoir lieu.

Cette proposition de mécanisme permet aussi d'expliquer la production de formaldéhyde favorisée sur CZACr par rapport à CZA. Ce catalyseur non dopé se trouve essentiellement sous forme d'oxyde de cuivre ou de cuivre métallique, très peu de spinelles avec des ligands de chrome ou d'aluminium sont présentes à la surface, ne permettant pas alors les transferts de charge favorisant un faible degré d'oxydation du cuivre et donc la production de formaldéhyde (cf. spectres XPS de la figure 6.23).

### 7.1.2. Sélectivité pour le CO<sub>2</sub>

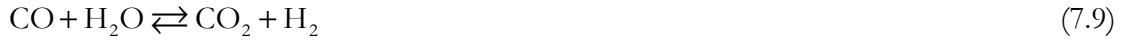
La sélectivité pour le dioxyde de carbone est un paramètre important à prendre en compte. Comme nous l'avons déjà mentionné au chapitre 1.2, le monoxyde de carbone est un poison pour la pile à combustible PEMFC. Pour assurer une durée de vie satisfaisante à la pile, la concentration de CO doit être comprise entre 10 et 100 ppm [8-10].

Il est donc utile de connaître le mécanisme responsable de la formation de CO.

Le monoxyde de carbone peut être produit, comme déjà indiqué au chapitre 2.3.6.1, soit par la décomposition du méthanol, soit selon la réaction de RWGS (le catalyseur CZA étant actif pour cette réaction [125-127]).

La sélectivité théorique pour le CO<sub>2</sub> lors de la réaction de steam-reforming oxydatif peut alors être calculée en considérant l'équilibre de la réaction de water-gas shift. Afin de vérifier que celle-ci intervient bien dans le mécanisme réactionnel, la sélectivité théorique est ensuite comparée aux valeurs expérimentales.

Le calcul de la sélectivité théorique implique que l'hydrogène, le dioxyde de carbone et l'eau provenant de la réaction d'OSRM sont à l'équilibre selon l'équation (7.9).



Les concentrations en dioxyde de carbone, hydrogène et eau sont déterminées en fonction du taux de conversion du méthanol en tenant compte de l'expansion volumique  $\alpha$ . Les équations suivantes sont obtenues.

$$[\text{CO}_2] = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]_0 \cdot X}{(1 + \alpha X)} - [\text{CO}] \quad (7.10)$$

$$[\text{H}_2] = \frac{(3 - 2a) \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]_0 \cdot X}{(1 + \alpha X)} - [\text{CO}] \quad (7.11)$$

$$[\text{H}_2\text{O}] = \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]_0 \cdot (\text{Me} - X + 2a \cdot X)}{(1 + \alpha X)} + [\text{CO}] \quad (7.12)$$

$$\alpha = \frac{2 - a}{1 + \text{Mi} + \text{Me} + a} \quad (7.13)$$

La constante d'équilibre de la réaction de WGS permet alors de déterminer la concentration théorique de monoxyde de carbone.

$$K = \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2]}{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad (7.14)$$

Celle-ci est calculée avec les données thermodynamiques issues de [173].

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{R \cdot T}\right) \quad (7.15)$$

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ(T) - T \cdot \Delta_r S^\circ(T) \quad (7.16)$$

$$\Delta_r H^\circ(T) = \sum_i v_i \cdot \Delta_f H_i^\circ(T) \quad (7.17)$$

$$\Delta_r S^\circ(T) = \sum_i v_i \cdot \Delta_f S_i^\circ(T) \quad (7.18)$$

$$\Delta_f H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(T = 298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \Delta C_p dT \quad (7.19)$$

$$\Delta_f S^\circ(T) = \Delta_f S^\circ(T = 298\text{K}) + \int_{298\text{K}}^T \Delta C_p d \ln T \quad (7.20)$$

Ainsi la sélectivité théorique pour le CO<sub>2</sub> (éq. 7.21) peut être calculée, à une température fixée, en fonction du taux de conversion.

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}_2] + [\text{CO}]} \quad (7.21)$$

Quant aux valeurs expérimentales de la sélectivité, celles-ci sont déterminées à partir de mesures de variation du temps de passage modifié à 265 et 275°C. Ces températures ont été choisies car elles se situent au dessus de la température d'initiation. Ainsi, le formaldéhyde n'étant pas formé à cette température, la sélectivité pour le CO<sub>2</sub> peut être calculé par l'équation (7.21). Les résultats obtenus sont indiqués sur le graphique de la figure 7.4.

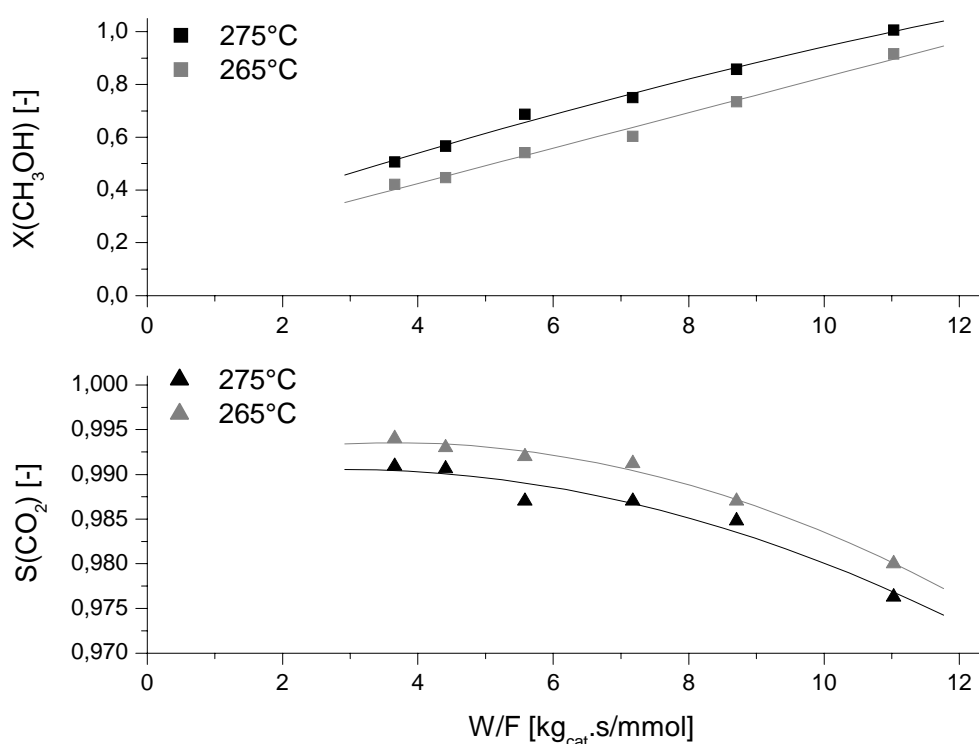


Figure 7.4 : Taux de conversion du méthanol et sélectivités pour le dioxyde de carbone pour la réaction d'OSRM sur CZACr en fonction du temps de passage modifié à 265 et 275°C.

$$a = 0.12, Me = 1.0, x(\text{CH}_3\text{OH})_0 = 0.13, p = 1.3\text{bar}.$$

Aux faibles conversions du méthanol, la sélectivité pour le dioxyde de carbone est élevée (environ 0.99), puis elle diminue avec le taux de conversion (jusqu'à 0.976 pour une conversion complète du méthanol à 275°C).

Un comportement similaire, lors la réaction de SR, a déjà été reporté sur le catalyseur industriel CZA (chapitre 5.1.1) ainsi que dans la littérature [108, 112].

Les sélectivités théoriques et expérimentales pour le dioxyde de carbone peuvent alors être comparées (cf. figure 7.5).

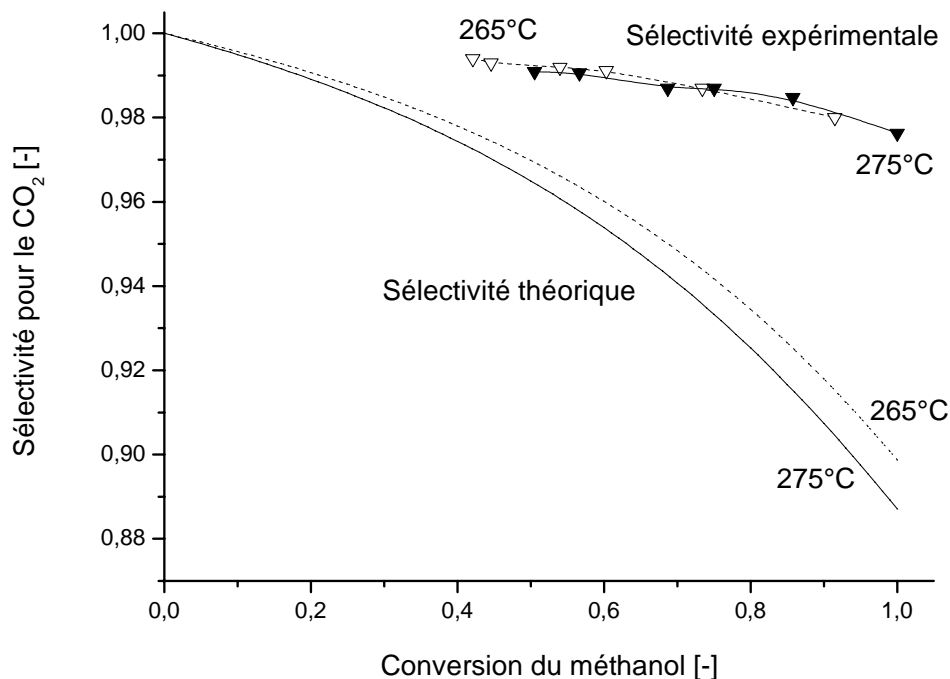


Figure 7.5 : Sélectivités expérimentales et théoriques pour le  $\text{CO}_2$  en fonction de la conversion du méthanol pour la réaction d'OSRM sur CZACr à 265 et 275°C.  $a = 0.12$ ,  $Me = 1.0$ ,  $x(\text{CH}_3\text{OH})_0 = 0.13$ ,  $p = 1.3\text{bar}$ .

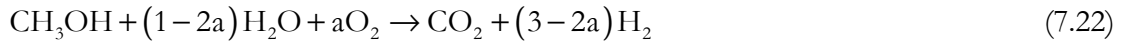
Les valeurs mesurées sont supérieures à celles calculées en tenant compte de l'équilibre de la réaction de WGS, et ce, quels que soient le taux de conversion atteint et la température de réaction.

Ainsi, la réaction de WGS n'est pas déterminante pour la production de monoxyde de carbone comme Peppley et al. l'ont pourtant suggéré [58, 106].

Jiang et al. [108], ayant également observé que la concentration de CO est inférieure à celle prédite par l'équilibre de la WGS, expliquent l'absence de la réaction de WGS par un blocage des sites actifs par des espèces s'adsorbant plus fortement que le monoxyde de carbone comme le méthanol ou le méthylformate. Par conséquent, tant que la quasi-totalité du méthanol n'est pas convertie, la réaction de WGS ne peut se dérouler.

La présence de CO lors de la réaction d'OSRM est ainsi due à la réaction de décomposition du méthanol ou du méthylformate et à la réaction de RWGS uniquement à hautes conversions en méthanol, lorsque les sites actifs pour cette réaction sont disponibles.

Ces expériences ont été réalisées avec un excès d'eau : le rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  est de 1.0. Cette valeur est en effet supérieure au rapport stoechiométrique, puisque, si l'on considère l'équation générale de la réaction d'OSRM (éq 7.22), un rapport  $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  ( $= a$ ) de 0.12 implique un rapport stoechiométrique  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$  de 0.76. La valeur utilisée de 1.0 représente ainsi un excès d'eau de 30% environ.



L'excès d'eau est bénéfique car il devrait permettre de diminuer la production de monoxyde de carbone en déplaçant l'équilibre de la réaction de water-gas shift vers la droite. Cet effet a été vérifié expérimentalement lors de l'étude de la réaction de SR (chapitre 5.3). Il est également présent lors de la réaction d'OSRM selon de nombreux auteurs [102, 110, 122]. La figure 7.6 compare la sélectivité théorique pour différents rapports  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH}$ .

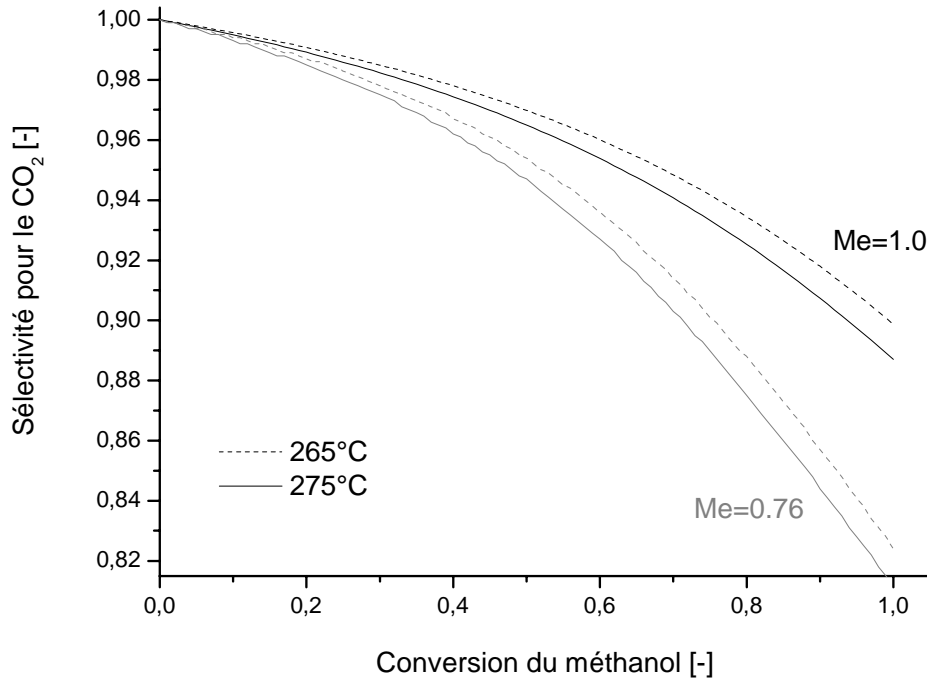


Figure 7.6: Sélectivités théoriques pour le  $\text{CO}_2$  en fonction de la conversion du méthanol pour la réaction d'OSRM à 265 et 275°C, avec  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{OH} = \text{Me} = 0.76$  et 1.0.  $a = 0.12$ ,  $x(\text{CH}_3\text{OH})_0 = 0.13$ ,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

Cette figure présente l'influence de la concentration en eau sur la sélectivité pour le  $\text{CO}_2$ . L'effet de la température sur l'équilibre de la WGS est également mis en évidence sur ce graphique: cette réaction est déplacé vers la gauche, c'est-à-dire vers la production de monoxyde de carbone si la température augmente. Le calcul de la constante d'équilibre indique les valeurs de 69.2 à 265°C, et de 58.9 à 275°C.

La concentration de CO dans le mélange réactionnel est calculée par l'équation 7.23.

$$x_{\text{CO}} = Y_{\text{CO}} \cdot x_{(\text{CH}_3\text{OH})_0} = \frac{x_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot (1 - S_{\text{CO}_2})}{(1 + \alpha X)} \cdot x_{(\text{CH}_3\text{OH})_0} \quad (7.23)$$

Si l'on considère le cas extrême - à haute température ( $275^{\circ}\text{C}$ ) et conversion complète du méthanol ( $X_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1$ ) - nous déterminons une concentration en monoxyde de carbone de 2.5‰, soit 2500ppm ( $M_i = 5.46$ ,  $M_e = 1.0$ ,  $a = 0.12$ ,  $x_{(\text{CH}_3\text{OH})_0} = 0.132$ ,  $S_{\text{CO}_2} = 0.976$ ).

Cette valeur est supérieure à la norme (comprise entre 10 et 100ppm, cf. paragraphe 1.2) permettant de diriger le flux directement sur la pile à combustible. Cependant, un module d'élimination de l'excès de CO peut être implémentée à la sortie du réacteur, avant la pile à combustible. Ce module consiste généralement en une membrane perméable à l'hydrogène ou en un réacteur dans lequel se déroulent les réactions de WGS ou d'oxydation préférentielle (PrOx) du CO en  $\text{CO}_2$  [18, 19, 24, 25]. Toutefois, une concentration d'entrée de CO inférieure à  $\sim 3\%$  est requise [11, 18, 25].

La concentration de monoxyde de carbone ayant été évaluée à 2.5 ‰, il est possible de diriger le flux réactionnel vers le module d'élimination du CO, qui serait certainement dans notre cas le module de réaction PrOx adaptée aux faibles teneurs en CO.

### 7.1.3. Stabilité de l'activité catalytique

La réaction d'OSRM est effectuée sur une durée de 5 heures. Les résultats de l'activité catalytique en fonction du temps sont indiqués sur le graphique de la figure 7.7.

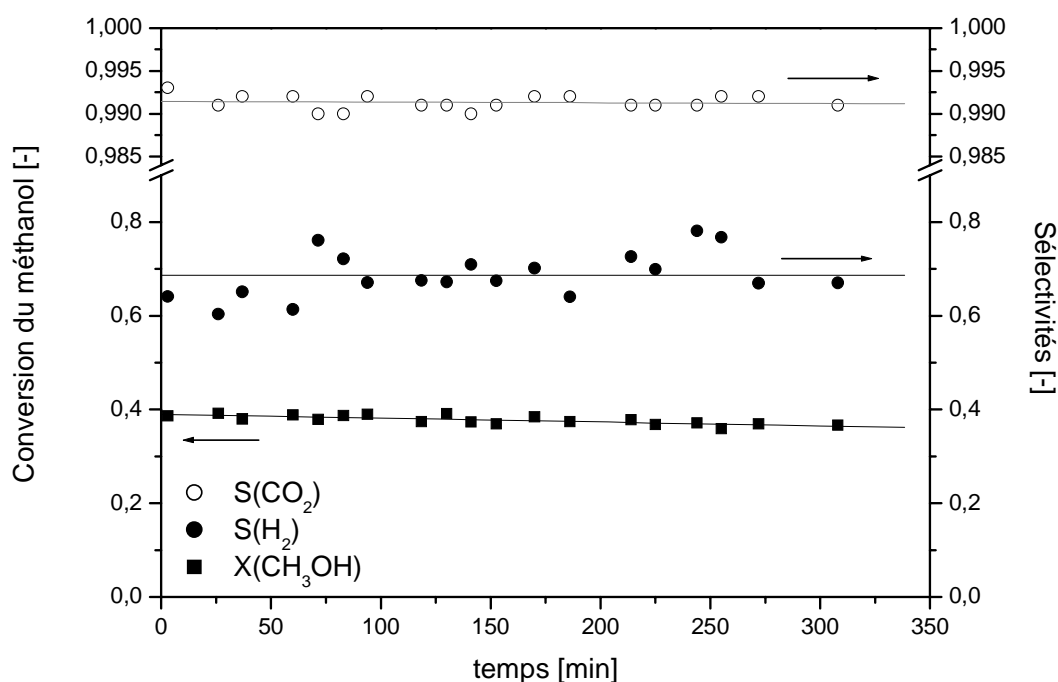


Figure 7.7 : Taux de conversion du méthanol et sélectivités pour l'hydrogène et le dioxyde de carbone pour la réaction d'OSRM sur CZACr.  $a = 0.12$ ,  $v(\text{H}_2) = 2.76$ ,  $M_e = 1.0$ ,  $T = 263^{\circ}\text{C}$ ,  $W/F = 3.5 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s} / \text{mmol}$ , flux total = 100 NmL/min,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

Sur 5 heures de réaction, nous pouvons observer que l'activité catalytique est stable. Une légère diminution de la conversion du méthanol est enregistrée. Les valeurs moyennes sont de 0.38 pour le taux de conversion du méthanol, et de 0.69 et 0.991 pour les sélectivités pour H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> respectivement. Aucune trace de formaldéhyde ou de tout autre produit secondaire n'a été détectée.

Les sélectivités pour l'hydrogène durant la première heure de réaction sont inférieures à celles mesurées par la suite. Une heure environ est donc nécessaire pour obtenir un état stationnaire.

La température est un paramètre important pour la stabilité catalytique.

La figure 7.8 présente une diminution exponentielle du taux de conversion du méthanol en fonction du temps d'autant plus forte que la température est élevée.

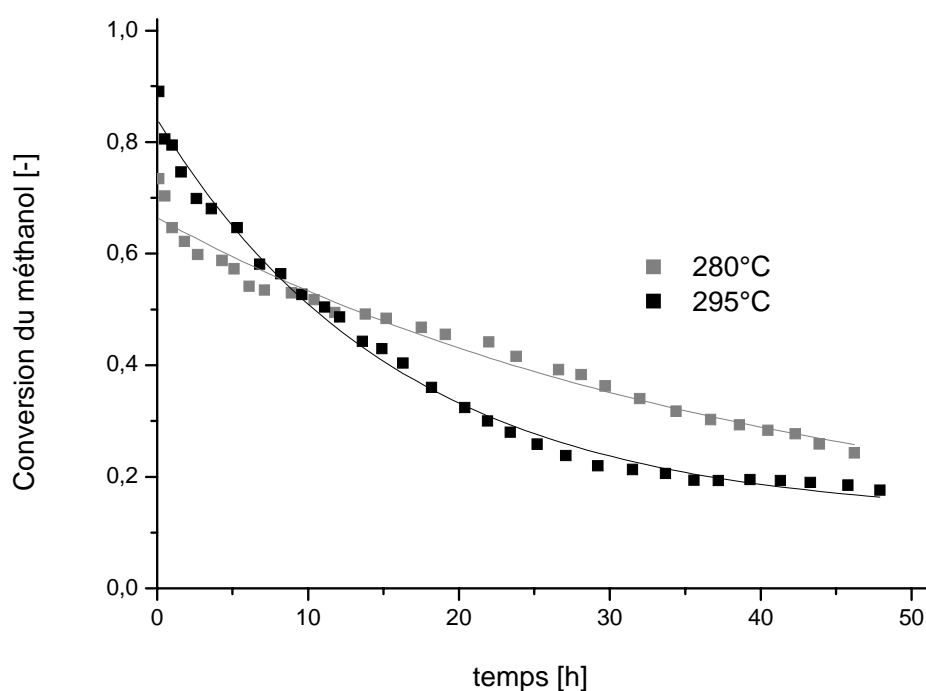


Figure 7.8 : Conversion du méthanol en fonction du temps à 280 et 295°C pour l'OSRM sur CZACr.  $a = 0.12$ ,  $v(H_2) = 2.76$ ,  $Me = 1.0$ ,  $W/F = 3.5 \text{ kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s} / \text{mmol}$ , flux total = 100 NmL/min,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

Le phénomène de sintering des particules de cuivre, déjà été mentionné au paragraphe 6.2.2.2, est une des raisons de la désactivation. Ce phénomène répondant à la loi d'Arrhenius [133], une augmentation de la température accélère le processus d'agglomération et le taux de conversion décroît d'autant plus, ce qui est expérimentalement observé ici.

Le catalyseur CZA non dopé est sujet au sintering à de plus faibles températures:  $\sim 260^\circ\text{C}$  (cf. paragraphe 6.2.2.2). Ce phénomène a été évité par une modification de la surface suite à l'incorporation de chrome: la présence de spinelles  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$  à la surface du catalyseur empêche le sintering des particules de cuivre grâce aux éléments stabilisateurs. L'activité catalytique à  $260^\circ\text{C}$  est donc stable comme le montre la figure 7.7. Cependant, la



présence des spinelles ne permet que de retarder - en température - le phénomène de sintering et non pas, malheureusement, de le supprimer totalement.

Il est donc plus que nécessaire d'éviter la présence de hot-spot qui peut très rapidement nuire à l'activité catalytique de la réaction d'OSRM.

## **7.2. Analyse du transfert thermique**

Le réacteur C muni d'un double manteau sous vide (spécifications géométriques indiquées au paragraphe 3.1.2.) est utilisé pour caractériser le transfert de chaleur lors de la réaction d'OSRM. Ce réacteur est structuré avec des fils de laiton traités de 11cm de longueur, la masse de catalyseur est de 39.4g.

Suite à l'étude de l'influence de la température (figures 7.1 à 7.3), une température moyenne de  $\sim 260^{\circ}\text{C}$  est choisie afin d'obtenir un taux de conversion et une production d'hydrogène suffisamment élevés sans pour autant former de produits secondaires.

Tout d'abord, les températures en 4 positions distinctes le long du réacteur sont mesurées en fonction du temps, lors du démarrage et de l'arrêt de la réaction. Ces expériences définissent ainsi la dynamique du réacteur pour la réaction d'OSRM.

Un profil axial plus précis de la température est ensuite mesuré et comparé à celui obtenu pour des réactions où le rapport oxygène/méthanol est varié de  $a = 0.12$  (OSRM) à  $a = 0$  (SR).

L'influence du taux de conversion sur le profil thermique est également étudiée en variant la température de réaction ainsi que le temps de passage modifié.

Finalement, la réaction d'OSRM est effectuée sur un réacteur en lit fixe. Le profil axial de température est mesuré et comparé à celui d'un réacteur microstructuré à multicanaux.

### 7.2.1. Dynamique du réacteur

Le comportement thermique du réacteur en réponse à la réaction de steam-reforming oxydatif du méthanol a été analysé.

Les températures en quatre positions axiales à  $z = 0.8, 3.1, 6.2$  et  $10.5$  cm ont été mesurées lors du démarrage de la réaction en fonction du temps et sont représentées sur la figure 7.9.

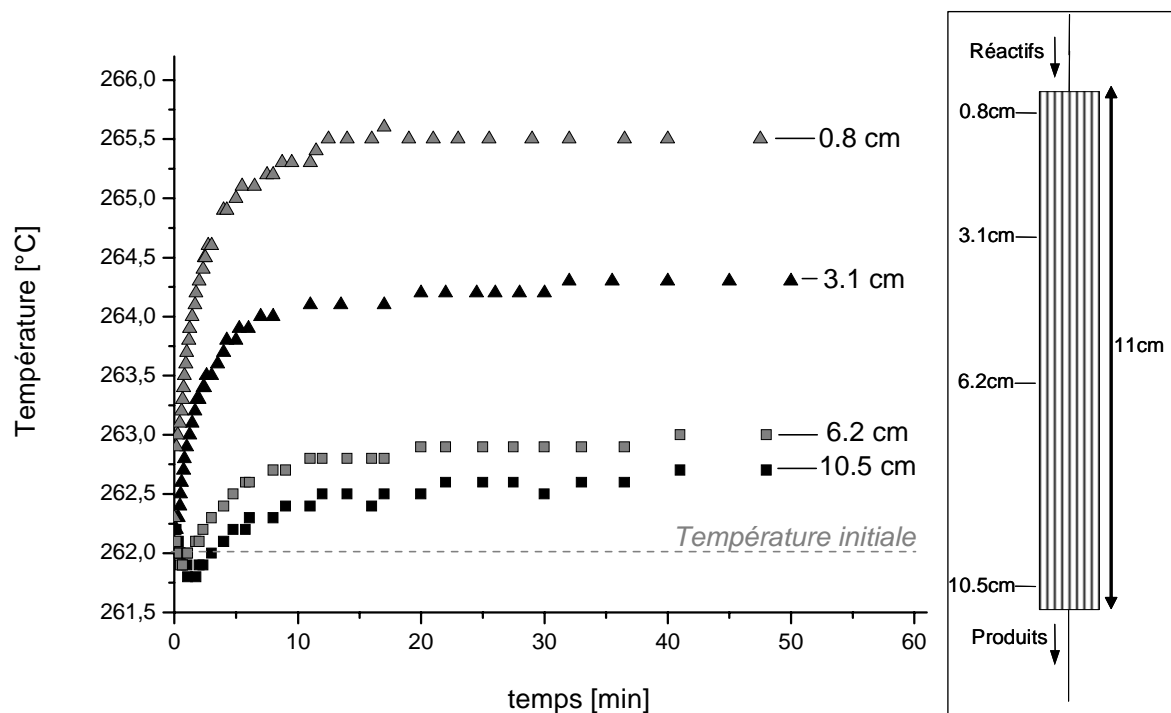


Figure 7.9 : Variation de la température en fonction du temps lors du démarrage de la réaction d'OSRM aux positions axiales  $z = 0.8, 3.1, 6.2$  et  $10.5$  cm (indiquées sur le schéma de droite).

$$a = 0.12, Me = 1.0, T_0 = 262^\circ\text{C}, W/F = 3.5 \text{ kg}_{\text{cat}} \text{ s} / \text{mmol}, \text{flux total} = 100 \text{ NmL} / \text{min}, \\ p = 1.3 \text{ bar}. X(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.43, S(\text{H}_2) = 0.92, v(\text{H}_2) = 2.76, S(\text{CO}_2) = 0.991.$$

La température initiale du réacteur est de  $262^\circ\text{C}$ . Lorsque les réactifs sont introduits, la température à l'entrée du réacteur ( $z = 0.8$  et  $3.1$  cm) augmente très rapidement et atteint un état stationnaire en 20 à 30 minutes.

Pour  $z = 6.2$  et  $10.5$  cm, une chute de la température est observée les deux premières minutes, suivie d'une augmentation. L'état stationnaire est cette fois atteint après  $\sim 40$  minutes. La diminution de température est davantage prononcée à la sortie du réacteur qu'à  $z = 6.2$  cm.

L'augmentation de température en fonction du temps pour  $z = 0.8$  cm est due à l'exothermicité de la réaction d'oxydation. Plus  $z$  augmente, c'est-à-dire plus l'on se dirige vers la sortie du réacteur, moins l'accroissement de température est important, indiquant une contribution de la réaction endothermique du steam-reforming du méthanol.

Les variations thermiques en fonction du temps à  $z = 6.2$  et  $10.5$  cm représentent l'effet du transfert de chaleur dans la direction axiale : l'énergie dégagée par les réactions exothermiques est transportée le long du réacteur pour être consommée par la réaction endothermique. Plus la température à  $z = 0.8$  cm augmente, plus d'énergie est dégagée et transportée vers la sortie du réacteur, permettant de contrebalancer l'endothermicité de la réaction de SR, ce qui engendre finalement une montée en température, près de la sortie.

Il est intéressant de noter que l'état stationnaire se situe à une température supérieure à la température initiale.

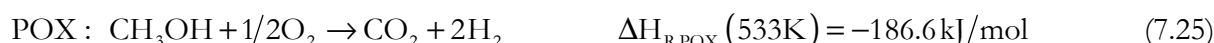
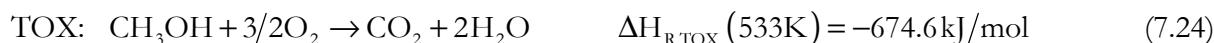
Le rapport molaire entre l'oxygène et le méthanol de 0.12 est choisi de manière à ce que :  $\Delta H_R (260^\circ\text{C}) = 0 \text{ kJ/mol}$ , c'est à dire en considérant que toute la chaleur dégagée par l'oxydation est consommée par le SR si la totalité du méthanol est convertie. L'exothermie observée est donc explicable puisque le taux de conversion du méthanol est de 0.43 pour cette expérience : la conversion est totale selon l'oxydation du méthanol mais partielle selon le SR.

Le tableau 7.1 permet de se représenter, dans le cas d'une séquence TOX-SR ou POX-SR, les valeurs des enthalpies mises en jeu en considérant un rapport  $\text{O}_2/\text{CH}_3\text{OH}$  de 0.12 et un taux de conversion du méthanol de 0.43.

Le taux de conversion du méthanol -  $X_1$  - pour une conversion complète de l'oxygène selon TOX ou POX est d'abord calculé, permettant ainsi de déterminer la chaleur libérée par les réactions d'oxydation :  $\Delta H_{\text{OX}}$ .

Le méthanol converti selon le steam-reforming -  $X_2$  - est calculé par différence entre le taux de conversion du méthanol mesuré (0.43) et celui consommé par l'oxydation partielle ou totale,  $X_1$ . Ce taux de conversion permet d'évaluer la chaleur consommée par la réaction de SR -  $\Delta H_{\text{SR}}$  - et donc de déterminer l'enthalpie globale  $\Delta H_{\text{rx}}$ .

Les réactions présentes ainsi que leurs enthalpies de réaction à  $260^\circ\text{C}$  sont les suivantes :



*Tableau 7.1 : Calcul des taux de conversion du méthanol et des enthalpies correspondantes selon les séquences TOX-SR et POX-SR.*

Séquence	$X_1^{(1)}$	$\Delta H_{\text{OX}}^{(2)}$	$X_2^{(3)}$	$\Delta H_{\text{SR}}(533\text{K})^{(4)}$	$\Delta H_{\text{rx}}(533\text{K})^{(5)}$
TOX-SR	0.08	-54.0 kJ/mol	0.35	20.1 kJ/mol	-33.9 kJ/mol
POX-SR	0.24	-44.8 kJ/mol	0.19	10.9 kJ/mol	-33.9 kJ/mol

$$^{(1)} X_1 = X(\text{CH}_3\text{OH}) \text{ pour } X(\text{O}_2)=1.0$$

$$^{(2)} \Delta H_{\text{OX}} (533\text{K}) = X_1 \cdot \Delta H_{\text{R,OX}} (533\text{K})$$

$$^{(3)} X_2 = X_{\text{mesuré}} - X_1$$

$$^{(4)} \Delta H_{\text{SR}} (533\text{K}) = X_2 \cdot \Delta H_{\text{R,SR}} (533\text{K})$$

$$^{(5)} \Delta H_{\text{rx}} (533\text{K}) = \Delta H_{\text{OX}} (533\text{K}) + \Delta H_{\text{SR}} (533\text{K})$$

Dans les deux cas, une exothermie est présente et confirme l'augmentation de température observée. Cependant, la séquence réelle est certainement un cas intermédiaire : TOX-POX-SR.

La dynamique du réacteur est cette fois analysée durant l'arrêt de la réaction. La variation des températures en fonction du temps à  $z = 0.8$  et  $10.5\text{cm}$  est représentée sur la figure 7.10.

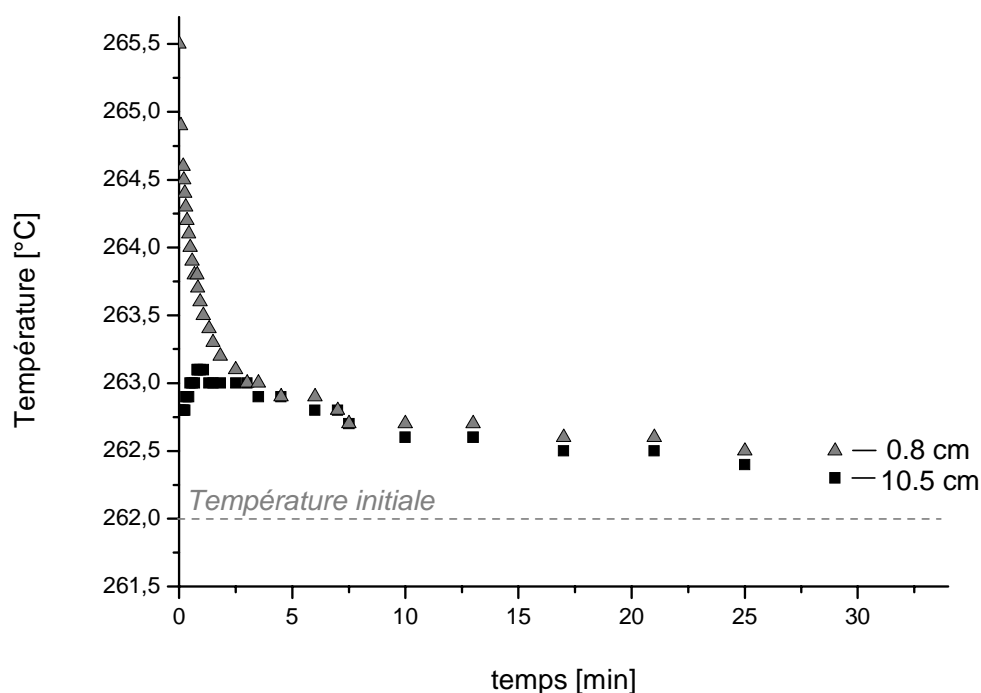


Figure 7.10 : Variation de la température en fonction du temps lors de l'arrêt de la réaction d'OSRM à  $z=0.8$  et  $10.5\text{cm}$ .  $a = 0.12$ ,  $Me = 1.0$ ,  $T_0 = 262^\circ\text{C}$ ,  $W/F=3.5\text{kg}_{\text{cat}}\text{ s}/\text{mmol}$ , flux total=100NmL/min,  $p = 1.3\text{bar}$ .

Lorsque les réactifs ne sont plus introduits dans le réacteur, la température à l'entrée ( $z = 0.8\text{cm}$ ) chute exponentiellement pour tendre vers la valeur initiale sans réaction ( $262^\circ\text{C}$ ).

Par contre, à la sortie du réacteur, une augmentation de la température est mesurée durant la première minute suivant l'arrêt de la réaction, puis la température diminue et suit celle à  $z = 0.8\text{cm}$ .

La montée en température pour  $z = 10.5\text{cm}$  s'explique de la manière suivante. A la sortie du réacteur, la réaction principale est le SR qui est endothermique. Ainsi, si le réacteur n'est plus alimenté en réactifs, la réaction s'arrête ne provoquant par conséquent aucune consommation énergétique. La température à  $z = 10.5\text{cm}$  augmente alors pour égaler celle de l'entrée du réacteur et tendre vers un comportement isotherme sur l'ensemble du réacteur.

### 7.2.2. Profils thermiques axiaux

Un profil axial de la température est mesuré et reporté sur le graphique de la figure 7.11.

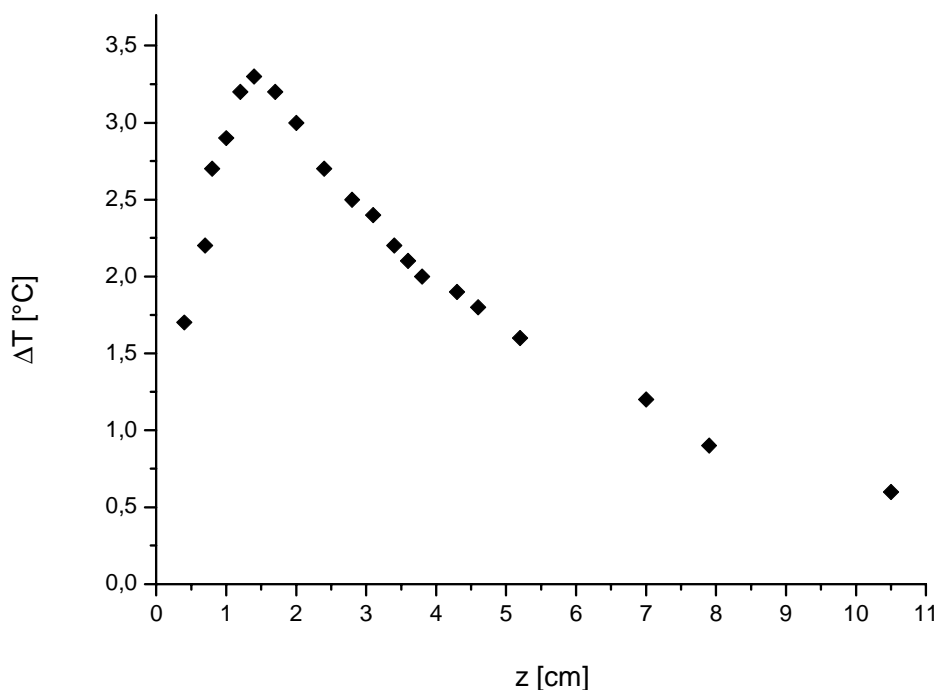


Figure 7.11 : Profil axial de température mesuré lors de la réaction d'OSRM.  $a = 0.12$ ,  $Me = 1.0$ ,  $T_0 = 262^\circ\text{C}$ ,  $W/F = 3.5 \text{ kg}_{\text{cat}}/\text{s}/\text{mmol}$ , flux total =  $100 \text{ NmL}/\text{min}$ ,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .  
 $X(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.43$ ,  $S(\text{H}_2) = 0.92$ ,  $v(\text{H}_2) = 2.76$ ,  $S(\text{CO}_2) = 0.991$ .

A l'entrée du réacteur, la température augmente fortement : un hot-spot de  $3.3^\circ\text{C}$  par rapport à la température initiale est présent à  $z \sim 1.5 \text{ cm}$ . Puis, la température diminue mais ne se trouve jamais inférieure à la valeur de consigne :  $\Delta T$  est toujours positif.

La montée en température est causée par l'exothermicité des réactions d'oxydation. En se déplaçant vers la sortie du réacteur, davantage de méthanol est converti selon le SR endothermique, ce qui implique une diminution de la température.

L'absence de point froid signifie que le transfert de chaleur est effectif dans la direction axiale. Si ce n'était pas le cas, l'endothermicité de la réaction de SR ferait chuter la température sous la consigne ( $\Delta T < 0$ ).

Sur toute la longueur du réacteur, le profil de température est relativement constant : la différence maximale de température entre le hot-spot et la sortie du réacteur est de  $2.6^\circ\text{C}$  seulement. Cet écart est très acceptable, le réacteur microstructuré à multicanaux peut être considéré comme isotherme.

### 7.2.2.1. Influence du taux de conversion

#### Variation de la température initiale

Le taux de conversion du méthanol a été varié en modifiant la température initiale  $T_0$ . Les profils thermiques axiaux ont été mesurés pour chacune de ces expériences et sont représentés sur la figure 7.12.

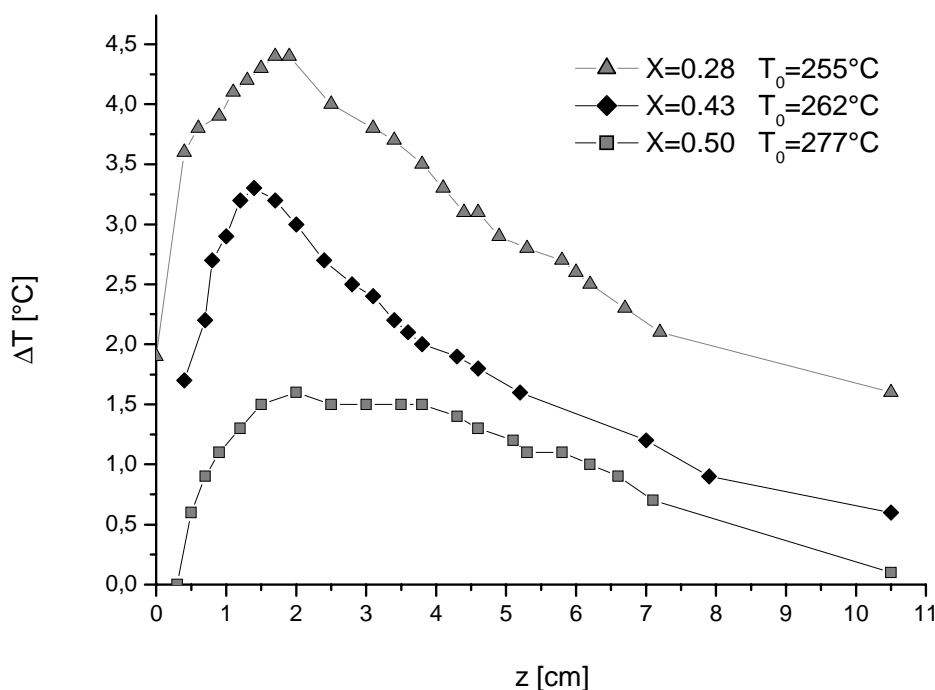


Figure 7.12 : Profils axiaux de température mesurés lors de la réaction d'OSRM selon différents taux de conversion du méthanol.  $a = 0.12$ ,  $Me = 1.0$ ,  $W/F = 3.5 \text{ kg}_{\text{cat}}/\text{s}/\text{mmol}$ ,  
 $\text{flux total} = 100 \text{ NmL}/\text{min}$ ,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

Le profil thermique axial s'aplatit avec l'augmentation du taux de conversion du méthanol. Il s'agit de l'effet de l'augmentation de la contribution du steam-reforming avec la conversion en méthanol.

Si l'on considère les réactions d'oxydation et de steam-reforming comme étant consécutives, un taux de conversion supérieur à celui correspondant à la conversion complète de l'oxygène - nommé  $X_1$  - indique une contribution du steam-reforming du méthanol. Ainsi, avec l'augmentation du taux de conversion du méthanol au-delà de  $X_1$ , davantage de chaleur est consommée, ce qui provoque grâce à un transfert de chaleur axial efficace un aplatissement du profil thermique selon  $z$ .

## Variation du temps de passage

Le taux de conversion du méthanol a été cette fois changé en variant le temps de passage modifié - W/F - pour quatre températures comme le présente la partie supérieure de la figure 7.13.

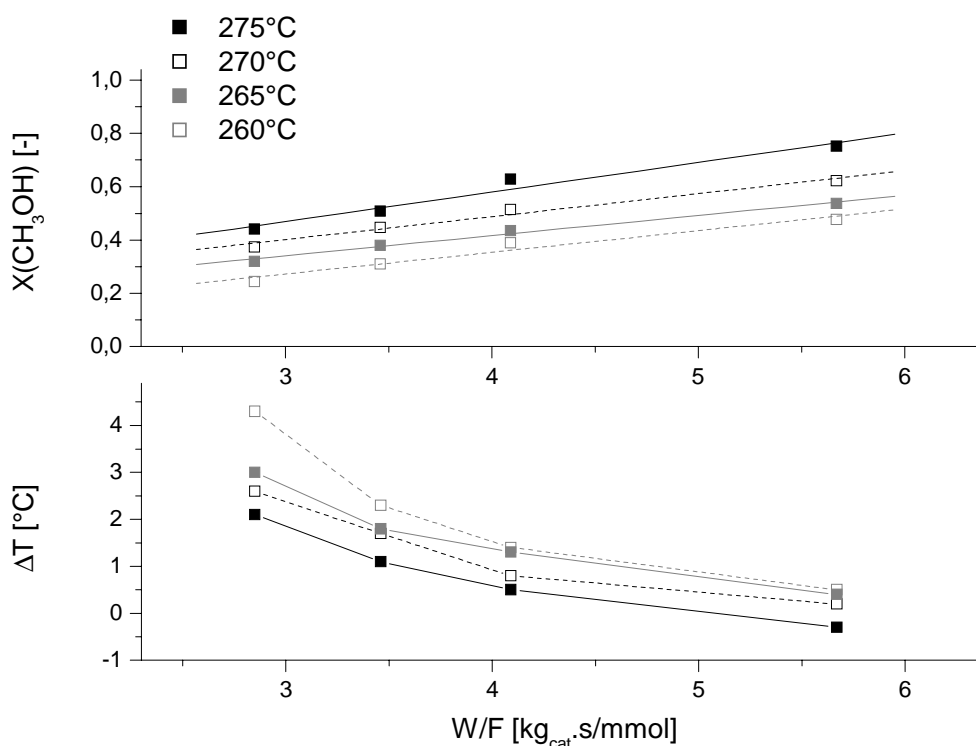


Figure 7.13 : Taux de conversion du méthanol et variation de la température à  $z = 4.3$  cm lors de la réaction d'OSRM sur CZACr en fonction du temps de passage modifié à  $T = 260, 265, 270$  et  $275^{\circ}\text{C}$ .  
 $a = 0.12$ ,  $Me = 1.0$ ,  $x(\text{CH}_3\text{OH})_0 = 0.17$ ,  $p = 1.3\text{bar}$ .

La température à  $z = 4.3\text{cm}$  a été mesurée pour chacune de ces expériences. Cette position axiale a été choisie car elle est relativement centrale et donc bien représentative des variations de température dans le réacteur ; elle se situe dans une zone où l'augmentation de température est davantage régulière, uniforme, que celle du hot-spot variant trop fortement avec la conversion.

Il est alors possible de représenter la variation de température correspondant à la différence entre la température de réaction à l'état stationnaire et la température initiale sans réaction, à la même position axiale  $z$ , en fonction du temps de passage. Ceci est indiqué sur la partie inférieure de la figure 7.13.

Ce graphique montre que la variation de température diminue en augmentant le temps de passage et ceci est valable pour toutes les températures. En effet, plus le temps de passage augmente, plus la conversion en méthanol est élevée. Ainsi davantage de méthanol est converti selon la réaction de steam-reforming, plus de chaleur est consommée, la température diminue.

De même, pour chaque temps de passage, la variation de température maximale est obtenue pour la température la plus basse, correspondant au taux de conversion le plus faible.

Ce comportement confirme les résultats obtenus au paragraphe précédent (figure 7.12).

Le graphique de la figure 7.14 présente cette fois la variation de température en fonction du taux de conversion du méthanol pour chaque temps de passage.

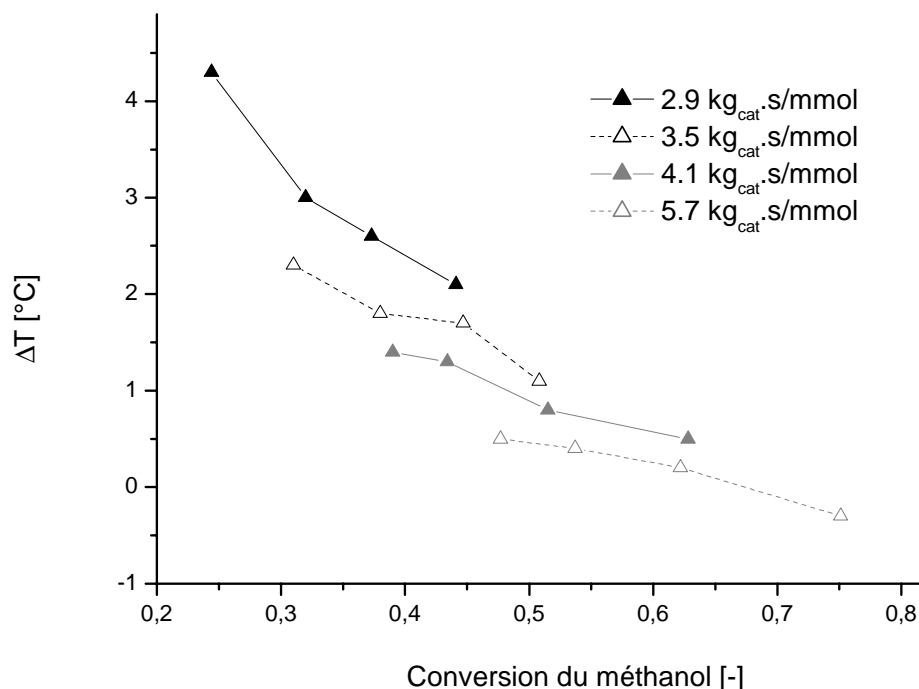


Figure 7.14 : Variation de la température à  $z = 4.3$  cm en fonction du temps de passage modifié de la réaction d'OSRM sur CZACr.  $a = 0.12$ ,  $Me = 1.0$ ,  $x(\text{CH}_3\text{OH})_0 = 0.17$ ,  $p = 1.3\text{bar}$ .

Ce graphique a l'avantage de regrouper toutes les données (temps de passage, conversion, variation de température) : il permet alors de visualiser que, pour un taux de conversion constant, l'augmentation de température mesurée diminue avec l'augmentation du temps de passage.

En effet, la variation de température dépend non seulement du taux de conversion, mais aussi, bien évidemment, de la quantité de méthanol introduite dans le flux réactionnel.

Par exemple, le flux initial de méthanol pour un temps de passage modifié de  $2.9\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{mmol}$  est le double de celui pour un temps de passage de  $5.7\text{kg}_{\text{cat}}\cdot\text{s}/\text{mmol}$ . Par conséquent, aux faibles temps de passage, davantage de chaleur est générée par les réactions d'oxydation et, bien que davantage de chaleur soit consommée par la réaction de SR, le solde reste supérieur à celui correspondant à un temps de passage plus élevé.

Le schéma de la figure 7.15 permet de visualiser l'influence de la quantité de méthanol initiale - et donc du temps de passage - sur la chaleur générée, à taux de conversion identique, en supposant les réactions consécutives TOX-SR.



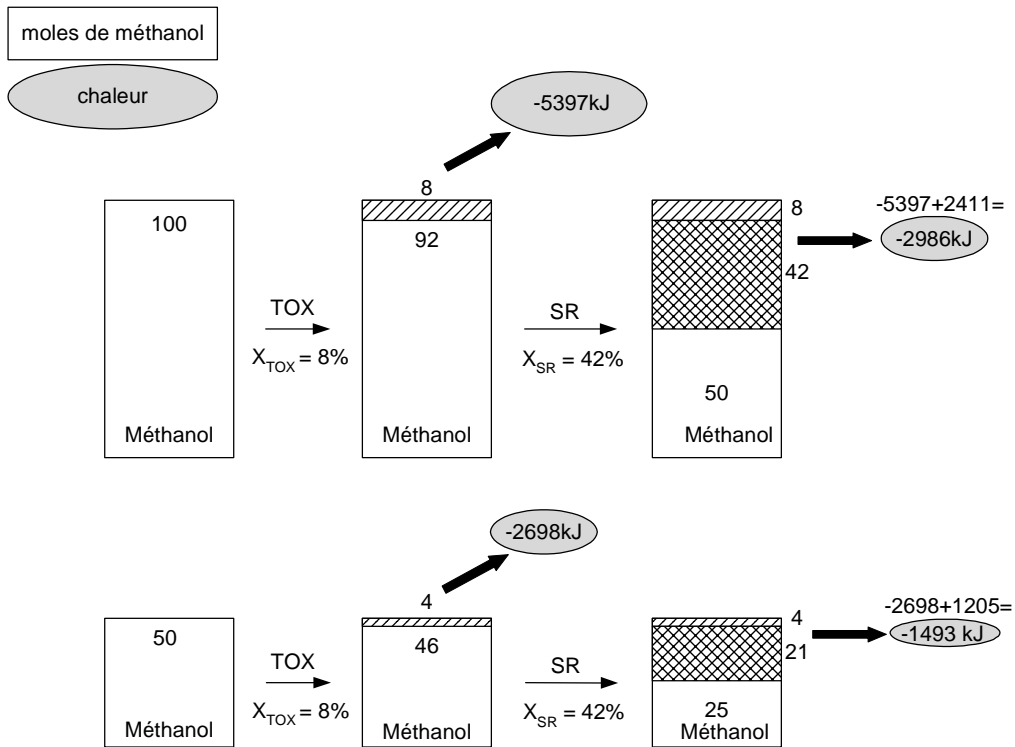


Figure 7.15 : Influence de la quantité de méthanol sur la chaleur évacuée lors de la réaction d'OSRM selon la séquence TOX-SR avec  $a = 0.12$ ,  $n(\text{CH}_3\text{OH})_0 = 100$  ou  $50\text{mol}$ ,  $X(\text{CH}_3\text{OH}) = 50\%$ .

Il est clair qu'une quantité double de chaleur est générée par les réactions d'oxydation et consommée par le SR lorsque le double de moles de méthanol est introduit ; le solde de chaleur est donc lui aussi doublé, l'augmentation de température est alors supérieure.

Par conséquent, la diminution de température avec le taux de conversion est plus raide si le temps de passage modifié est petit. Un incrément du taux de conversion implique une quantité de méthanol consommée plus importante si la concentration initiale est supérieure. Dans ce cas, la température diminue plus rapidement selon  $X$ .

Ce comportement est en effet visible sur la figure 7.14 : la chute de la variation de température avec  $X$  à  $W/F = 2.9\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}/\text{mmol}$  est plus brutale que celle mesurée à  $W/F = 5.7\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}/\text{mmol}$ .

### 7.2.2.2. Influence du rapport oxygène/méthanol

La quantité d'oxygène introduite dans le mélange réactionnel est variée selon les rapports oxygène/méthanol  $a = 0, 0.03, 0.06, 0.09, 0.12$ , ce dernier étant celui de l'OSRM. Le profil de température axial est mesuré pour chacun de ces rapports et représenté sur la figure 7.16.

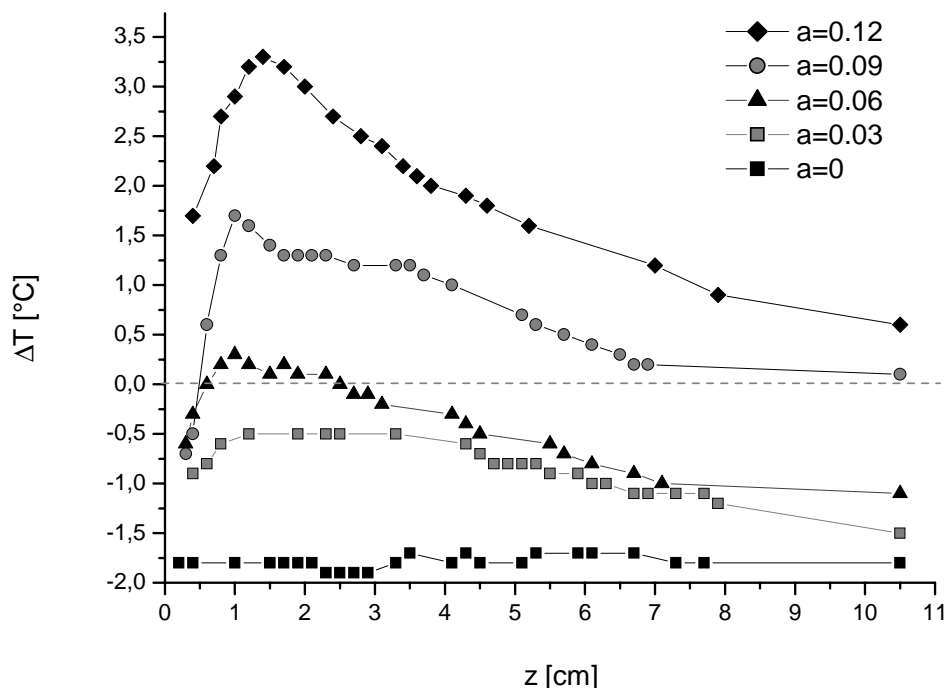


Figure 7.16 : Profils axiaux de température mesurés lors de la réaction d'OSRM pour différents rapports oxygène/méthanol ( $a$ ).  $Me = 1$ ,  $T_0 = 262^\circ\text{C}$ ,  $W/F = 3.5 \text{ kg}_{\text{scat}}/\text{s}/\text{mmol}$ , flux total =  $100 \text{ NmL}/\text{min}$ ,  $p = 1.3 \text{ bar}$ .

Lorsque  $a = 0$ , seule la réaction de SR a lieu. Grâce au transfert de chaleur axial efficace, le réacteur est isotherme et se situe à une température inférieure de  $-1.8^\circ\text{C}$  par rapport à la valeur initiale, de par l'endothermie de cette réaction.

En augmentant la quantité d'oxygène, l'oxydation du méthanol implique un apport de chaleur, ce qui engendre un profil thermique axial plus prononcé.

Ce comportement correspond parfaitement à nos attentes : l'ajout d'oxygène à la réaction de steam-reforming du méthanol permet d'augmenter la température de travail. Il est alors possible de réguler la température dans le réacteur en variant la quantité d'oxygène à ajouter dans le mélange réactionnel. De plus, quel que soit le rapport oxygène/méthanol, la température est relativement uniforme sur la totalité du réacteur.

### 7.2.2.3. Comparaison avec un lit fixe

Le profil axial de température est mesuré dans le cas d'un réacteur en lit fixe et comparé à celui obtenu dans le cas d'un réacteur microstructuré.

Le lit fixe consiste en des particules catalytiques de  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  d'un diamètre moyen de 0.48mm diluées avec des billes de quartz de taille identique. La masse de catalyseur est de 0.7g, la porosité de 0.5, ce qui est supérieur à celle du réacteur microstructuré. Ce catalyseur étant bien plus actif que les fils de laiton, la température de la réaction d'OSRM effectuée en lit fixe a été abaissée à 208°C de manière à comparer des profils thermiques axiaux à des taux de conversion du méthanol identiques, de 0.43.

Les différences impliquées par ces deux types de réacteur sont indiquées dans le tableau 7.2 et les profils mesurés pour chacun des cas sur la figure 7.17.

Tableau 7.2 : Paramètres expérimentaux de la réaction d'OSRM en réacteur microstructuré et en lit fixe.

	Réacteur microstructuré	Réacteur en lit fixe
$T_0, ^\circ\text{C}$	262	208
$W/F, \text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}/\text{mmol}$	3.5	0.06
$X(\text{CH}_3\text{OH})$	0.43	0.43
$S(\text{H}_2)$	0.92	0.96
$S(\text{CO}_2)$	0.991	0.964

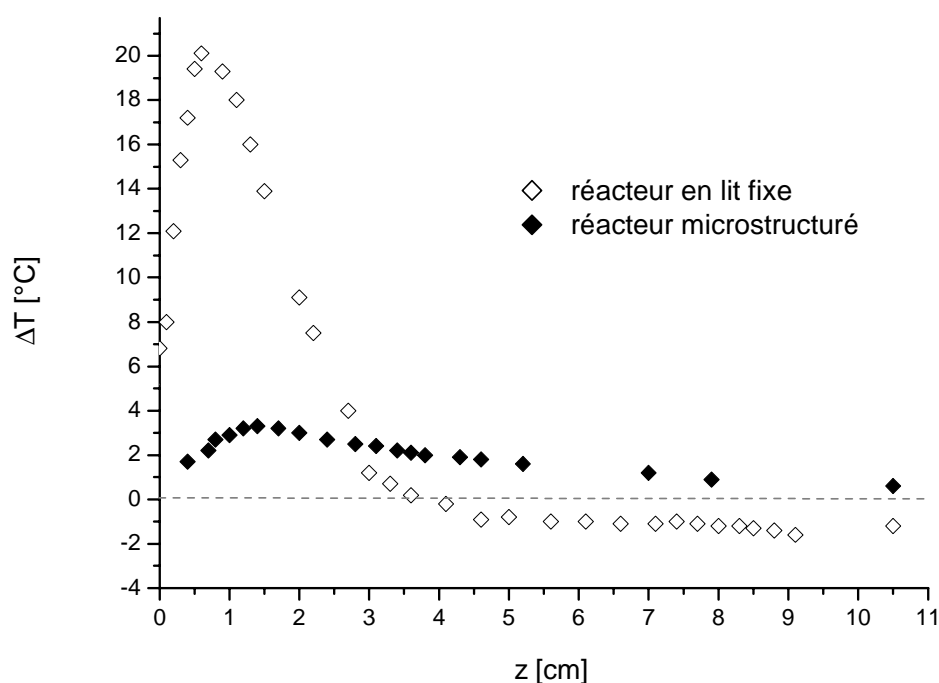


Figure 7.17 : Profils axiaux de température mesurés lors de la réaction d'OSRM pour un lit fixe et pour le réacteur microstructuré.  $a = 0.12$ ,  $Me = 1.0$ , flux total = 100NmL/min,  $p = 1.3\text{bar}$ ,  $X(\text{CH}_3\text{OH}) = 0.43$ .

Le catalyseur en lit fixe développe un profil de température axial très prononcé. Le hot-spot à l'entrée du réacteur s'élève à 20°C, alors que la température dans la seconde moitié du réacteur se situe à plus de 2°C sous la valeur de consigne. Le transfert de chaleur entre les deux zones de réaction n'a donc pas lieu. L'utilisation des fils métalliques offre, par contre, un comportement isotherme sur l'ensemble du réacteur.

Cependant, il est important de préciser que les porosités diffèrent: elle est de 0.5 dans le cat du lit fixe et de 0.33 pour le réacteur microstructuré.

### **7.3. Simulation du couplage thermique**

La réaction de steam-reforming oxydatif du méthanol est simulée à l'aide du logiciel Berkeley Madonna™. Les conditions expérimentales sont reproduites de manière à valider les comportements observés concernant le profil thermique axial et sa réponse face aux variations de température de réaction et de conductivité thermique.

Les résultats présentés sont cependant d'ordre semi-quantitatif, la programmation du couplage thermique nécessitant l'utilisation de nombreux paramètres dont la plupart sont méconnus et ont alors été estimés.

#### 7.3.1. Modèle

Le modèle utilisé pour la simulation du couplage thermique est donné dans l'annexe 2.

Le transfert thermique est décrit par un bilan de chaleur tenant compte de la conductivité thermique dans la partie « solide ».

Diverses suppositions ont été réalisées et concernent d'une part la modification de la capacité calorifique du réacteur. Celle-ci est de 400J/kg.K pour le laiton [155]. Cette valeur étant très élevée, le temps de simulation est considérable pour atteindre l'état stationnaire. Par conséquent, la capacité calorifique du réacteur a été considérée comme unitaire, les résultats à l'état stationnaire ont été comparés et ne sont pas modifiés.

D'autre part, les cinétiques des réactions sont supposées comme expliqué au paragraphe suivant.

#### **Cinétique**

Pour programmer le couplage de l'OSRM, il est nécessaire de préciser la loi de vitesse de chacune des réactions (SR, TOX et POX) : les ordres partiels, l'énergie d'activation et la constante de vitesse sont donc à spécifier.

##### *Steam-reforming du méthanol*

La détermination expérimentale de la cinétique de la réaction de steam-reforming du méthanol sur un catalyseur CZACr a été réalisée dans le cadre d'un travail de diplôme [167]. Cette dernière a été effectuée à l'aide du réacteur B rempli de 5.17g de catalyseur CZACr (fils de laiton CuZn37 de 480µm de diamètre). Les mesures ont été réalisées à 260°C, avec un rapport eau/méthanol de 1.2 et un flux total de 100NmL/min.

Les ordres partiels ont été déterminés par la méthode différentielle qui considère qu'aux faibles conversions des composants clés (le méthanol dans notre cas), la vitesse de réaction n'est pas fonction de la conversion. Ainsi, l'équation du bilan d'un réacteur tubulaire idéal (éq. 7.27) peut être linéarisée selon l'équation (7.28).

$$\frac{W}{F_{0,\text{CH}_3\text{OH}}} = \frac{W \cdot \tau}{V_R \cdot C_{0,\text{CH}_3\text{OH}}} = \int \frac{dX}{-R_{\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (7.27)$$

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{(-R_{\text{CH}_3\text{OH}}) \cdot W}{V_R \cdot C_{0,\text{CH}_3\text{OH}}} \quad (7.28)$$

Les conditions différentielles ont été vérifiées en observant l'influence du temps de passage sur le taux de conversion : une relation linéaire étant établie, celles-ci sont donc respectées.

La loi de vitesse formelle est considérée comme étant :

$$-R_{\text{CH}_3\text{OH}} = k \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]^{n_{\text{CH}_3\text{OH}}} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{n_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot [\text{H}_2]^{n_{\text{H}_2}} \cdot [\text{CO}_2]^{n_{\text{CO}_2}} \quad (7.29)$$

L'hypothèse des conditions différentielles permet d'évaluer chacun des ordres partiels selon l'équation (7.30) développée pour la détermination de l'ordre partiel du méthanol.

$$\ln(-R_{\text{CH}_3\text{OH}}) = \ln(k \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{n_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot [\text{H}_2]^{n_{\text{H}_2}} \cdot [\text{CO}_2]^{n_{\text{CO}_2}}) + n_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \ln([\text{CH}_3\text{OH}]) \quad (7.30)$$

Dans ce cas, si toutes les concentrations autres que celle du méthanol sont gardées constantes, l'ordre partiel du méthanol peut être déterminé en calculant la pente  $n_1$  de la droite  $\ln(-R_{\text{CH}_3\text{OH}})$  en fonction de  $\ln(C_{\text{CH}_3\text{OH}})$ . Le même principe est réalisé pour les autres composés.

La loi de vitesse formelle suivante a ainsi été déterminée:

$$-R_{\text{CH}_3\text{OH}} = k \cdot [\text{CH}_3\text{OH}]^{0.7} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{-0.43} \cdot [\text{H}_2]^{-0.26} \cdot [\text{CO}_2]^0 \quad (7.31)$$

Les valeurs des ordres partiels du méthanol, de l'hydrogène et du dioxyde de carbone correspondent à celles citées dans la littérature et mentionnées dans le tableau 2.2.

Cependant une inhibition par l'eau a été reportée :  $n_{\text{H}_2\text{O}} = -0.43$ . Ce comportement est malvenu puisqu'un excès d'eau est utilisé afin de déplacer l'équilibre de la réaction de WGS pour minimiser la production de monoxyde de carbone.

L'énergie d'activation du SR sur le catalyseur CZACr a également été déterminée dans un domaine de températures compris entre 210 et 290°C. Une valeur de  $E_A = 63.6\text{kJ/mol}$  a été calculée.

### *Oxydation du méthanol*

La détermination de la cinétique des réactions d'oxydation n'est pas réalisable expérimentalement car le phénomène d'allumage du réacteur ne permet pas de travailler dans des conditions différentielles, c'est-à-dire dans un domaine de température où le taux de conversion est suffisamment bas. Des données de la littérature sont alors utilisées. Cependant celles-ci divergent entre elles considérablement.

En ce qui concerne l'oxydation totale, nous nous sommes basés sur les valeurs de Reitz et al. [87] dont les conditions sont les plus proches des nôtres, avec un catalyseur industriel à base de cuivre. Les ordres partiels pour le méthanol et l'oxygène sont égaux et équivalents à 0.2, l'énergie d'activation a été déterminée à 115kJ/mol.

Cette dernière valeur est corrigée pour tenir compte de l'influence du catalyseur. En effet, la valeur de l'énergie d'activation du SR a été évaluée tant sur un catalyseur industriel (section 5.2.2) que sur le catalyseur CZACr et cette dernière s'avère être de 25% inférieure à celle mesurée sur le catalyseur industriel. Par conséquent, la valeur de l'énergie d'activation de l'oxydation du méthanol est corrigée par ce même facteur.

Au vu du manque d'information sur l'oxydation partielle du méthanol et de la disparité des valeurs obtenues et des catalyseurs utilisés [174-176], les estimations suivantes ont été réalisées :

$$\begin{aligned}n_{\text{CH}_3\text{OH}} &= 1 \\n_{\text{O}_2} &= 0.5 \\E_A &= 88\text{kJ/mol}\end{aligned}$$

De plus, les valeurs des constantes de vitesses ou les facteurs préexponentiels n'étant pas accessibles ou comparables (selon le catalyseur, les conditions réactionnelles), un rapport de vitesse entre chacune des réactions est utilisé :  $k_{\text{TOX}}/k_{\text{POX}}/k_{\text{SR}} = 1/0.75/0.425$ .

### *Modification des ordres partiels*

Le logiciel de simulation ayant un problème de convergence avec des valeurs négatives des ordres de réaction, les inhibitions de l'hydrogène et de l'eau ont été négligées.

### 7.3.2. Résultats et discussion

La réaction d'OSRM a été simulée dans des conditions correspondantes aux expériences. Les profils axiaux de température, de conversion du méthanol et de concentration des espèces considérées sont indiqués sur les figures 7.18 et 7.19 pour une température réactionnelle de 262°C. Pour la cinétique supposée, un taux de conversion à la sortie du réacteur de 0.76 est obtenu. Cette valeur est supérieure à celle mesurée lors de l'expérience à la même température ( $X = 0.43$ ). Les raisons de cette différence tiennent dans le fait que, d'une part de nombreux paramètres cinétiques ont été supposés ou modifiés, et d'autre part que l'inhibition par l'hydrogène et l'eau a été négligée. Malgré tout, le profil axial thermique correspond à celui obtenu expérimentalement : un léger hot-spot est présent à l'entrée du réacteur (+5.5°C) et la différence de température sur la totalité du réacteur avoisine les 2.3°C, ce qui coïncide avec les résultats obtenus et présentés sur la figure 7.11. Le profil axial de conversion indique une

augmentation brutale à l'entrée du réacteur, puis celle-ci se stabilise. Cette forte variation est due à l'oxydation du méthanol qui se déroule dans la première zone réactionnelle, où la totalité de l'oxygène est convertie et de l'eau est produite par la TOX, comme l'indiquent les profils de concentration de l'oxygène et de l'eau.

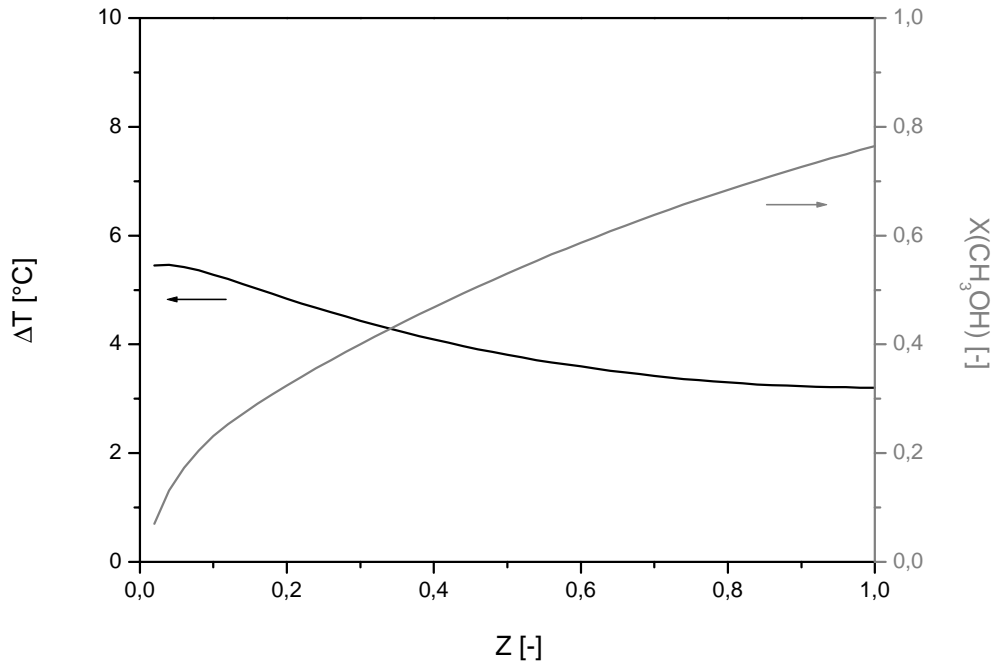


Figure 7.18 : Simulation des profils axiaux de température et conversion du méthanol pour la réaction d'OSRM.  
 $a = 0.12$ ,  $Me = 1.0$ ,  $T_0 = 262^\circ\text{C}$ ,  $x(\text{CH}_3\text{OH})_0 = 0.17$ , flux total = 100NmL/min,  $p = 1.3\text{bar}$ .

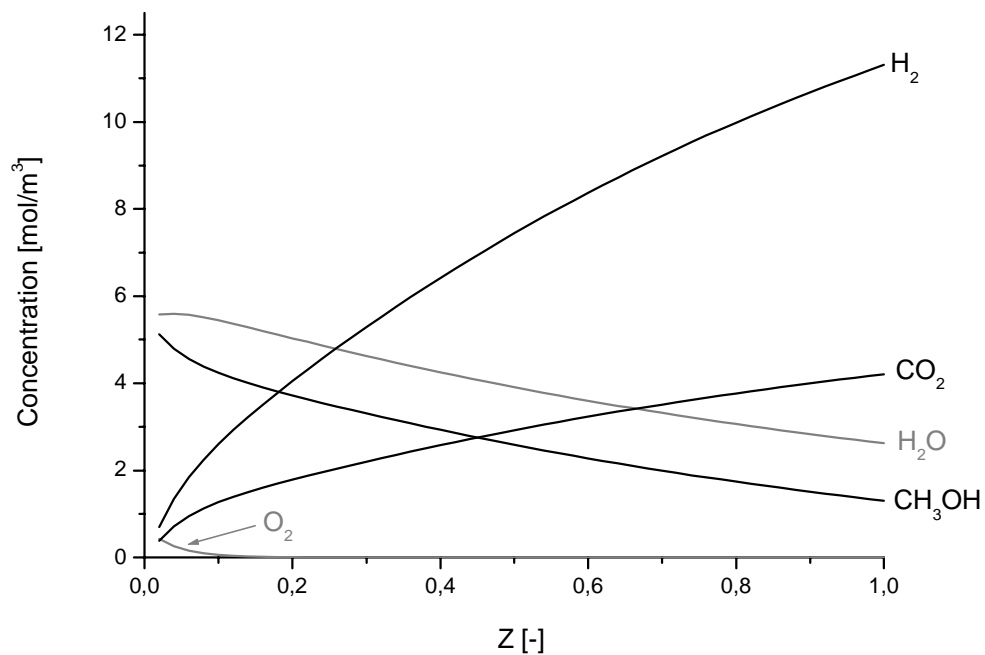


Figure 7.19 : Simulation des profils axiaux de concentration pour la réaction d'OSRM.  
 $a = 0.12$ ,  $Me = 1.0$ ,  $T_0 = 262^\circ\text{C}$ ,  $W/F = 3.5\text{kg}_{\text{cat}}/\text{s}/\text{mmol}$ , flux total = 100NmL/min,  $p = 1.3\text{bar}$ .

La validation de la modification du profil thermique axial avec le taux de conversion du méthanol est effectuée en variant la température réactionnelle de manière identique aux expériences effectuées, soit 255-262-277°C. Les résultats sont indiqués sur le graphique de la figure 7.20.

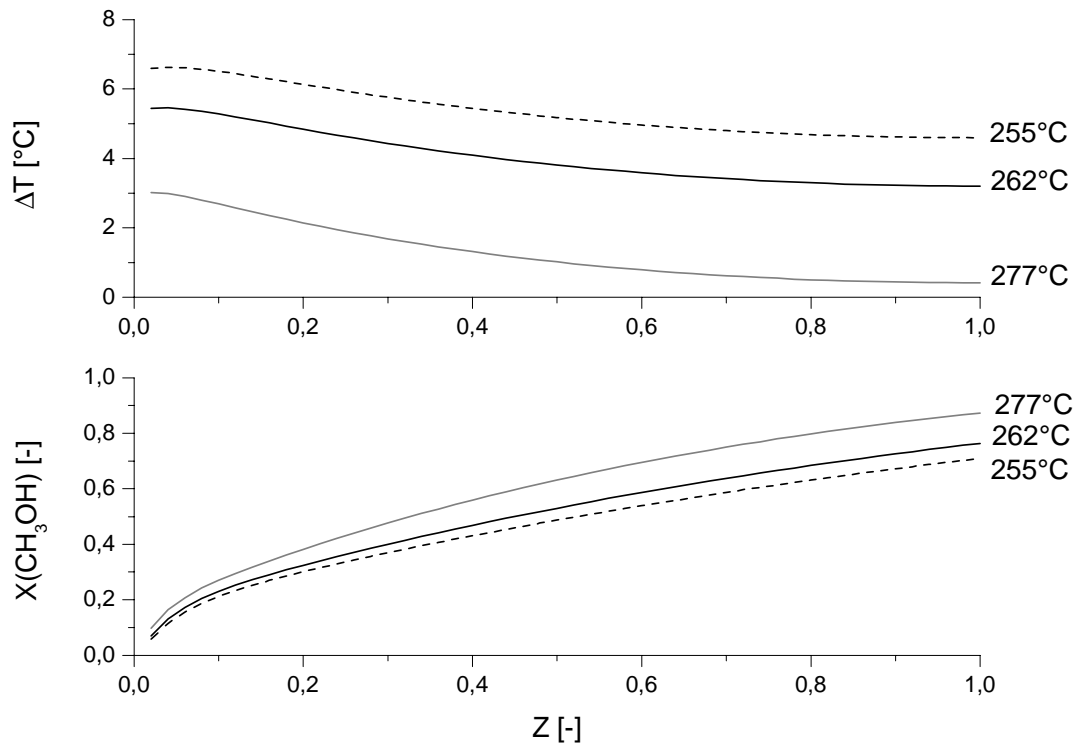


Figure 7.20 : Simulation des profils axiaux de température et de conversion du méthanol développés lors de la réaction d'OSRM en fonction de la température.

$a = 0.12$ ,  $Me = 1.0$ ,  $x(\text{CH}_3\text{OH})_0 = 0.17$ , flux total = 100NmL/min,  $p = 1.3\text{bar}$ .

De manière similaire aux mesures, le profil thermique axial est amoindri lorsque la température réactionnelle est augmentée provoquant un accroissement du taux de conversion du méthanol.



Finalement, la conductivité thermique de la phase solide a été modifiée afin de représenter le comportement thermique d'un lit fixe. Ce dernier (cas (1a)) a été simulé en considérant une conductivité thermique de  $8\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  et une porosité de 0.5. Le réacteur microstructuré à multicanaux (cas (2)) est par contre doté d'une conductivité thermique de  $118\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  pour une porosité de 0.33.

Afin de comparer uniquement l'effet de la conductivité thermique, une simulation de la réaction d'OSRM avec  $\lambda = 8\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$  et  $\varepsilon = 0.33$  a été réalisée (cas (1b)). Les résultats des simulations sont représentés sur la figure 7.21.

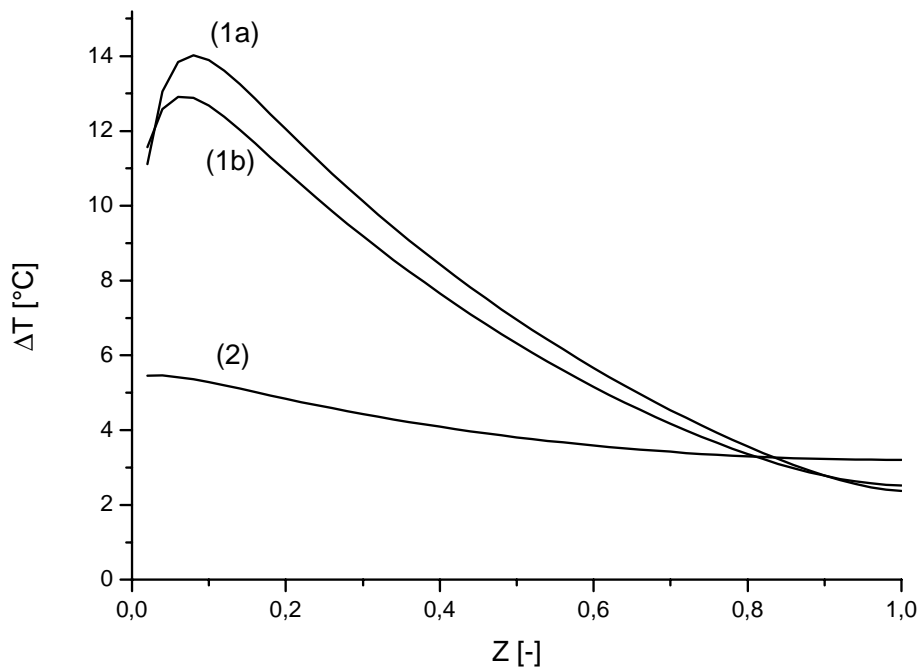


Figure 7.21 : Simulation des profils axiaux de température développés lors de la réaction d'OSRM.  
 $T_0 = 262^\circ\text{C}$ ,  $a = 0.12$ ,  $Me = 1.0$ ,  $x(\text{CH}_3\text{OH})_0 = 0.17$ , flux total =  $100\text{NmL}/\text{min}$ ,  $p = 1.3\text{bar}$ .  
 (1a)  $\lambda = 8\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,  $\varepsilon = 0.5$ ; (1b)  $\lambda = 8\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,  $\varepsilon = 0.33$  (2)  $\lambda = 118\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ,  $\varepsilon = 0.33$ .

Dans le cas de la simulation représentative du lit fixe (cas (1a)), un hot-spot de  $\sim 14^\circ\text{C}$  est visible. Cette augmentation est largement supérieure à celle observée dans le cas de la simulation du réacteur microstructuré ( $+5.5^\circ\text{C}$ ). De plus, la valeur de la température à  $Z = 1$  est inférieure. Ainsi, le profil thermique axial simulé pour un réacteur de type lit fixe (cas (1a)) est davantage prononcé que celui pour un réacteur de type multicanaux (cas (2)).

De plus, la simulation du réacteur doté d'une faible conductivité thermique et d'une porosité identique à celle du réacteur microstructuré (cas (1b)) indique qu'il ne s'agit pas uniquement de l'augmentation de porosité qui est à l'origine du hot-spot. Certes, la porosité modifie le profil thermique axial, mais son effet est faible en comparaison de l'influence de la conductivité thermique.

Cependant, l'augmentation de température déterminée par la simulation d'un réacteur à faible conductivité thermique est inférieure à la mesure (+20°C, cf. figure 7.17). Les résultats expérimentaux indiquent aussi la présence d'un cold-spot absent dans le cas de la simulation.

Toutefois, le profil thermique axial issu de l'expérience réalisée sur un catalyseur industriel en lit fixe ne peut être strictement comparé avec la simulation du réacteur (1a). En effet, les paramètres cinétiques et par conséquent l'activité catalytique du catalyseur industriel sont différents de ceux du laiton traité : nous avons observé que, pour obtenir le même taux de conversion du méthanol, la température réactionnelle initiale doit être de 208°C au lieu de 262°C dans le cas du réacteur à multicanaux. Il faudrait par conséquent modifier les paramètres cinétiques afin de pouvoir simuler une activité similaire à plus faible température.

La simulation de la réaction d'OSRM permet de valider les comportements thermiques observés lors des expériences : profil axial, influence de la température, de la conductivité thermique. Bien que le manque d'information sur les paramètres cinétiques ne permette pas d'analyse quantitative, l'utilisation d'un programme de simulation est utile pour observer l'influence de certains paramètres qui ne sont pas aisés à modifier expérimentalement, comme la porosité, le rapport eau/méthanol, la conductivité thermique, la section ou le volume du réacteur.

## 8. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le couplage thermique du steam-reforming oxydatif du méthanol pour la production d'hydrogène a été réalisé dans un réacteur microstructuré à multicanaux à base de filaments de laiton.

L'hydrodynamique de ce réacteur a été caractérisée par des mesures de distribution de temps de séjour qui ont permis de déterminer un écoulement de type piston : selon le flux et le diamètre des filaments, un nombre de Bodenstein compris entre 50 et 100 a été calculé. De plus, il a été montré que le traitement catalytique n'altère pas l'écoulement du flux. Les pertes de charge ont également été mesurées: celles-ci sont bien inférieures dans le réacteur à multicanaux que dans un réacteur à lit fixe. Ces valeurs ainsi que les distributions de temps de séjour ont été confirmées par une simulation de l'hydrodynamique dans un réacteur dont l'assemblage géométrique des fils est idéal.

Les filaments de laiton ont été spécialement développés pour la réaction de steam-reforming oxydatif. Il s'est avéré que l'incorporation d'aluminium ainsi qu'une haute surface spécifique sont des conditions nécessaires afin d'obtenir une haute activité catalytique. Cependant, le catalyseur développé est sujet au sintering et est, de plus, trop aisément oxydable en présence d'oxygène. Une modification de ce dernier a alors été réalisée en le dopant au chrome selon une méthode d'imprégnation : la présence de spinelles à la surface du catalyseur permet de stabiliser la structure.

Finalement, ces filaments catalytiques ont été assemblés dans un réacteur tubulaire formant les multicanaux dans lesquels se déroule la réaction de steam-reforming oxydatif du méthanol. L'activité et la stabilité catalytiques sont très acceptables : un taux de conversion de 0.38 est maintenu sur plusieurs heures à une température de  $\sim 260^{\circ}\text{C}$  avec des sélectivités pour l'hydrogène et le dioxyde de carbone de 0.69 et 0.991 respectivement. Cependant, à des températures supérieures, la conversion du méthanol diminue exponentiellement en fonction du temps à cause du sintering des particules qui, malgré la présence de spinelles, n'est pas évité à hautes températures.

L'objectif principal de ce travail a finalement été atteint lors des mesures du profil thermique axial : une variation de température de seulement quelques degrés sur toute la longueur du réacteur est enregistrée. En comparaison, ce même réacteur garni de particules catalytiques en lit fixe développe un profil thermique axial très prononcé (la variation de température atteint jusqu'à  $25^{\circ}\text{C}$ ), ce qui signifie qu'aucun échange thermique n'a lieu entre les réactions.

L'utilisation d'un microréacteur à multicanaux offre un excellent transfert de chaleur permettant ainsi de travailler dans des conditions isothermes et, par conséquent, d'éviter d'importantes variations de température risquant de dégrader le catalyseur.

## **Perspectives**

Afin de travailler de manière totalement autotherme (il est nécessaire dans notre cas d'amener initialement le réacteur à la température de travail), la réaction d'oxydation du méthanol devrait être réalisée dans un premier temps dans le réacteur chauffé à la plus basse température à laquelle l'oxydation du méthanol a lieu. La chaleur dégagée par l'exothermie de cette réaction peut alors servir à augmenter la température du réacteur sur toute sa longueur grâce à l'excellent transfert thermique développé dans le réacteur à multicanaux. Une fois le réacteur stabilisé à la température de travail, l'eau est injectée dans le flux de réactifs initiant la réaction de steam-reforming oxydatif et produisant l'hydrogène nécessaire à alimenter la pile à combustible.

Il est aussi observable que la quantité d'hydrogène produite est relativement faible et n'est en aucun cas suffisante pour alimenter une pile à combustible. Nous avons en effet travaillé avec des concentrations comprises entre 5 et 20% de méthanol (flux total : 100mL/min), qui correspondent au domaine de stabilité des flux de liquides dans l'installation.

Cependant, avec deux réservoirs de liquides - l'un pour le méthanol et le second pour l'eau - il serait possible de travailler avec un flux de réactif plus concentré ce qui permettrait de produire davantage d'hydrogène.

D'autre part, afin d'augmenter la productivité du système, un scale-up (ou un numbering-up) du système peut être réalisé en utilisant un réacteur d'un diamètre et/ou d'une longueur supérieurs.

L'amélioration principale à apporter concerne la stabilité thermique du catalyseur. Nous avons vu que le catalyseur CZACr, spécialement développé lors de ce travail, n'est actif que dans un domaine restreint de températures : à basse température, les réactions secondaires prédominent alors qu'à haute température une désactivation liée au sintering a lieu.

Une modification supplémentaire du catalyseur est alors recommandée afin de stabiliser sa structure à plus haute température ou de changer les propriétés électroniques du cuivre pour permettre une production d'hydrogène à plus basse température.

## 9. BIBLIOGRAPHIE

1. *World Energy Outlook 2004. Executive summary.* **2004**: p. 29-38.
2. *Vers des transports durables. La conférence de Vancouver.* Les conférences de l'OCDE, **1996**.
3. Martin-Amouroux J.M., *Traité de Génie Energétique - Ressources et sources d'énergie - Perspectives énergétiques mondiales.* Techniques de l'Ingénieur, **2003**. Ressources et sources d'énergie.
4. Höhle B., Biedermann P., Grube T., and Menzer R., *Fuel cell power trains for road traffic.* Journal of Power Sources, **1999**. 84: p. 203-213.
5. Olliver J.K., *Les piles à combustible.* Ingénieurs de l'automobile, **2000** (avril): p. 34-37.
6. *Fuel cells 2000.* www.fuelcells.org.
7. Bayle M. and Ballay R., *Présentation de la pile à combustible de Chelles.* EDF - Gaz de France, **2000**.
8. Alleau, *Le stockage de l'hydrogène.* Association française de l'hydrogène, **2001**.
9. Ledjeff-Hey K., Formanski V., Kalk T., and Roes J., *Compact hydrogen production systems for solid polymer fuel cells.* Journal of power sources, **1998**. 71: p. 199-207.
10. Rostrup-Nielsen J.R., *Conversion of hydrocarbons and alcohols for fuel cells.* Physical Chemistry Chemical Physics, **2001**. 3: p. 283-288.
11. Brown L.F., *A comparative study of fuels for on-board hydrogen production for fuel-cell-powered automobiles.* International Journal of Hydrogen Energy, **2001**. 26: p. 381-397.
12. Adamson K.-A. and Pearson P., *Hydrogen and methanol: a comparison of safety, economics and efficiencies and emissions.* Journal of Power Sources, **2000**. 86: p. 548-555.
13. Galvita V.V., Semin G.L., Belyaev V.D., Yurieva T.M., and Sobyanin V.A., *Production of hydrogen from dimethyl ether.* Applied Catalysis A: General, **2001**. 216: p. 85-90.
14. Semelsberger T.A., Brown L.F., Borup R.L., and Inbody M.A., *Equilibrium products from autothermal processes for generating hydrogen-rich fuel-cell feeds.* International Journal of Hydrogen Energy, **2004**. 29: p. 1047-1064.
15. Agar D.W., *Multifunctional reactors: old preconceptions and new dimensions.* Chemical Engineering Science, **1999**. 54 (10): p. 1299-1305.
16. Westerterp K.R., *Multifunctional reactors.* Chemical Engineering Science, **1992**. 47 (9-11): p. 2195-2206.
17. Grünewald M. and Agar D.W., *Intensification of regenerative heat exchange in chemical reactors using desorptive cooling.* Industrial & Engineering Chemistry Research, **2004**. 43: p. 4773-4779.
18. Han J., Kim I.S., and Choi K.S., *High purity hydrogen generator for on-site hydrogen production.* International Journal of Hydrogen Energy, **2002**. 27: p. 1043-1047.
19. Lindström B. and Pettersson L.J., *Development of a methanol fuelled reformer for fuel cell applications.* Journal of power sources, **2003**. 118: p. 71-78.
20. Düsterwald H.G., Höhle B., Kraut H., Meusinger J., Peters R., and Stimming U., *Methanol steam-reforming in a catalytic fixed bed reactor.* Chemical Engineering Technology, **1997**. 20: p. 617-623.

21. Höhlein B., Boe M., Bogild-hansen J., Bröckererhoff P., Colman G., Emonts B., Menzer R., and Riedel E., *Hydrogen from methanol for fuel cells in mobile systems: development of a compact reformer*. Journal of Power Sources, **1996**. 61: p. 143-147.
22. Lin Y. and Rei M., *Process development for generating high purity hydrogen by using supported palladium membrane reactor as steam reformer*. International Journal of Hydrogen Energy, **2000**. 25: p. 211-219.
23. Reuse P., Renken A., Haas-Santo K., Görke O., and Schubert K., *Hydrogen production for fuel cell application in an autothermal micro-channel reactor*. Chemical Engineering Journal, **2004**. 101: p. 133-141.
24. Zalc J.M. and Löffler D.G., *Fuel processing for PEM fuel cells: transport and kinetic issues of system design*. Journal of power sources, **2002**. 111: p. 58-64.
25. Edwards N., Ellis S.R., Frost J.C., Golunski S.E., Keulen A.N.J.v., Lindewald N.G., and Reinkingh J.G., *On-board hydrogen generation for transport applications: the HotSpot methanol processor*. Journal of power sources, **1998**. 71: p. 123-1238.
26. Jiang C.J., Trimm D.L., and Wainwright M.S., *New technology for hydrogen production by the catalytic oxidation and steam reforming of methanol at low temperatures*. Chemical Engineering Technology, **1995**. 18: p. 1-6.
27. Tomishige K., Kanazawa S., Suzuki K., Asadullah M., Sato M., Ikushiwa K., and Kunimuri K., *Effective heat supply from combustion to reforming in methane reforming with CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub>: comparison between Ni and Pt catalysts*. Applied Catalysis A: General, **2002**. 233: p. 35-44.
28. Schuessler M., Lamla O., Stefanovski T., Klein C., and Megede D., *Autothermal reforming of methanol in an isothermal reactor, concept and realisation*. Chemical Engineering Technology, **2001**. 24: p. 1141-1145.
29. Agrell J., Germani G., Jaras S.G., and Boutonnet M., *Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over ZnO-supported palladium catalysts prepared by microemulsion technique*. Applied Catalysis A: General, **2003**. 242: p. 233-245.
30. Fichtner M., Mayer J., Wolf D., and Schubert K., *Microstructured rhodium catalysts for the partial oxidation of methane to syngas under pressure*. Industrial & Engineering Chemistry Research, **2001**. 40: p. 3475-3483.
31. Wolfrath O., Kiwi-Minsker L., and Renken A., *Fixed bed which is located in a tubular reactor part*. World Intellectual Property Organization, **2001** (WO 01/96008 A1).
32. Wolfrath O., *Développement de réacteurs microstructurés pour la conversion du propane en produits valorisés*. Thèse n°2384, EPFL, **2001**.
33. Kiwi-Minsker L., Wolfrath O., and Renken A., *Membrane reactor microstructured by filamentous catalyst*. Chemical Engineering Science, **2002**. 57: p. 4947-4953.
34. de Wild P.J. and Verhaak M.J.F.W., *Catalytic production of hydrogen from methanol*. Catalysis Today, **2000**. 60: p. 3-10.
35. Agrell J., Birgersson H., and Boutonnet M., *Steam reforming of methanol over a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: a kinetic analysis and strategies for suppression of CO formation*. Journal of power sources, **2002**. 106: p. 249-257.
36. Karim A., Bravo J., and Datye A., *Nonisothermality in packed bed reactors for steam-reforming of methanol*. Applied Catalysis A: General, **2005, In press**. 282: p. 101-109.

37. Nagano S., Miyagawa H., Azegami O., and Ohsawa K., *Heat transfer enhancement in methanol steam reforming for a fuel cell*. Energy Conversion and Management, **2001**. 42: p. 1817-1829.
38. Hönicke D. and Weissmeier G., *Heterogeneously catalyzed reactions in a microreactor*. DECHEMA Monographs, **1996**. 132.
39. Desmet G., De Greef J., Verelst H., and Baron G.V., *Performance limits of isothermal packed bed and perforated monolithic bed reactors operated under laminar flow conditions. Part I: general optimization analysis*. Chemical Engineering Science, **2003**. 58: p. 3187-3202.
40. Suetsuna T., Suenaga S., and Fukasawa T., *Monolithic Cu-Ni based catalyst for reforming hydrocarbon fuel sources*. Applied Catalysis A: General, **2004**. 276: p. 275-279.
41. Cybulski A. and Moulijn J.A., *Structured catalysts and reactors*. Marcel Dekker, Inc., **1998**.
42. Matatov-Meytal Y. and Sheintuch M., *Catalytic fibers and cloths. Review*. Applied catalysis A: General, **2002**. 231: p. 1-16.
43. Monnerat B., Kiwi-Minsker L., and Renken A., *Hydrogen production by catalytic cracking of methane over nickel gauze under periodic reactor operation*. Chemical Engineering Science, **2001**. 56: p. 633-639.
44. Yuranov I., Dunand N., Kiwi-Minsker L., and Renken A., *Metal grids with high-porous surface as structured catalysts: preparation, characterization and activity in propane total oxidation*. Applied Catalysis B: Environmental, **2002**. 36: p. 183-191.
45. Ehrfeld W., Hessel V., and Löwe H., *Microreactors*. Weinheim: Wiley-VCH, **2000**.
46. Rouge A. and Renken A., *Performance enhancement of a microchannel reactor under periodic operation*. Studies in surface science and catalysis, **2001**. 133: p. 239-246.
47. Ajmera S.K., Delattre C., Schmidt M.A., and Jensen K.F., *Microfabricated cross-flow chemical reactor for catalyst testing*. Sensors and Actuators B, **2002**. 82: p. 297-306.
48. Commenge J.M., Falk L., Corriou J.P., and Matlosz M., *Intensification des procédés par microstructuration*. C.R. Physique, **2004**. 5: p. 597-608.
49. Veser G., Friedrich G., Freygang M., and Zengerle R., *A simple and flexible microreactor for investigations of heterogeneous catalytic gas phase reactions*. Reaction kinetics and the development of catalytic processes, **1999**. p. 237-245.
50. Rouge A., Spoetzl B., Gebauer K., Schenk R., and Renken A., *Microchannel reactors for fast periodic operation: the catalytic dehydration of isopropanol*. Chemical Engineering Science, **2001**. 56: p. 1419-1427.
51. Men Y., Gnaser H., Zapf R., Hessel V., and Ziegler C., *Parallel screening of Cu/CeO<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for steam reforming of methanol in a 10-channel micro-structured reactor*. Catalysis Communications, **2004**. 5: p. 671-675.
52. Park G.-G., Seo D.J., Park S.-H., Yoon Y.-G., Kim C.-S., and Yoon W.-L., *Development of a microchannel methanol steam reformer*. Chemical Engineering Journal, **2004**. 101: p. 87-92.
53. Groppi G., Airolidi G., Cristiani C., and Tronconi E., *Characteristics of metallic structured catalysts with high thermal conductivity*. Catalysis Today, **2000**. 60: p. 57-62.
54. Groppi G. and Tronconi E., *Design of novel monolith catalyst supports for gas/solid reactions with heat exchange*. Chemical engineering science, **2000**. 55: p. 2161-2171.
55. Takezawa N. and Iwasa N., *Steam reforming and dehydrogenation of methanol: Difference in the catalytic functions of copper and group VIII metals*. Catalysis Today, **1997**. 36: p. 45-56.

56. Iwasa N., Masuda S., Ogawa N., and Takezawa N., *Steam reforming of methanol over Pd/ZnO: effect of the formation of Pd/Zn alloys upon the reaction*. Applied Catalysis A: General, **1995**. 125: p. 145-157.
57. Iwasa N., Kudo S., Takahashi H., Masuda S., and Takezawa N., *Highly selective supported Pd catalysts for steam reforming of methanol*. Catalysis Letters, **1993**. 19: p. 211-216.
58. Peppley B.A., J.C. Amphlett, Kearns L.M., and Mann R.F., *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Part 2: A comprehensive kinetic model*. Applied Catalysis A: General, **1999**. 179: p. 31-49.
59. *Société française de chimie*. www.sfc.fr.
60. Chinchen G.C., Denny P.J., Jennings J.R., Spencer M.S., and Waugh K.C., *Synthesis of methanol. Part I. Catalysts and kinetics*. Applied Catalysis, **1988**. 36: p. 1-65.
61. Klier K., *Methanol synthesis*. Advances in Catalysis, **1982**. 31: p. 243-313.
62. *Process Economics Program Report 43*. pep.sric.sri.com.
63. Saito M., Fujitani T., Takeuchi M., and Watanabe T., *Development of copper/zinc oxide-based multicomponent catalysts for methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen*. Applied Catalysis A: General, **1996**. 138: p. 311-318.
64. Bridgewater A.J., Wainwright M.S., Young D.J., and Orchard J.P., *Methanol synthesis over Raney copper zinc catalysts. III Optimization of alloy composition and catalyst preparation*. Applied Catalysis, **1983**. 7: p. 369-382.
65. Curry-Hyde H.E., Wainwright M.S., and Young D.J., *Improvements to Raney copper methanol synthesis catalysts through zinc impregnation. I. Electron microprobe analysis*. Applied Catalysis, **1991**. 77: p. 75-88.
66. Bartley G.J.J. and Burch R., *Support and morphological effects in the synthesis of methanol over Cu/ZnO, Cu/ZrO<sub>2</sub> and Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts*. Applied Catalysis, **1988**. 43 (1): p. 141-153.
67. Szanyi J. and Goodman D.W., *Methanol synthesis on a Cu(100) catalyst*. Catalysis Letters, **1991**. 10: p. 383-390.
68. Fierro J.L.G., Lo Jacono M., Inversi M., Porta P., Cioci F., and Lavecchia R., *Study of the reducibility of copper in CuO-ZnO catalysts by temperature-programmed reduction*. Applied Catalysis A: General, **1996**. 137: p. 327-348.
69. Chinchen G.C., Waugh K.C., and Whan D.A., *The activity and state of the copper surface in methanol synthesis catalysts*. Applied Catalysis, **1986**. 25: p. 101-107.
70. Waugh K.C., *Methanol synthesis*. Catalysis Today, **1992**. 15: p. 51-75.
71. Burch R., Golunski S.E., and Spencer M.S., *The role of copper and zinc oxide in methanol synthesis catalysts*. Journal of Chemical Society, Faraday Transactions, **1990**. 86 (15): p. 2683-2691.
72. Spencer M.S., *The role of zinc oxide in Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis and the water gas shift reaction*. Topics in Catalysis, **1999**. 8: p. 259-266.
73. Spencer M.S., *Role of ZnO in methanol synthesis on copper catalysts*. Catalysis Letters, **1998**. 50: p. 37-40.
74. Kanai Y., Watanabe T., Fujitani T., Saito M., Nakamura J., and Uchijima T., *Evidence for the migration of ZnO<sub>x</sub> in a Cu/ZnO methanol synthesis catalyst*. Catalysis Letters, **1994**. 27: p. 67-78.



75. Fujitani T. and Nakamura J., *The effect of ZnO in methanol synthesis catalysts on Cu dispersion and the specific activity*. Catalysis Letters, **1998**. 56: p. 119-124.
76. Nakamura J., Uchijima T., Kanai Y., and Fujitani T., *The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts*. Catalysis Today, **1996**. 28: p. 223-230.
77. Günter M.M., Ressler T., Bems B., Büscher C., Genger T., Hinrichsen O., Muhler M., and Schlögl R., *Implication of the microstructure of binary Cu/ZnO catalysts for their catalytic activity in methanol synthesis*. Catalysis Letters, **2001**. 71 (1-2): p. 37-44.
78. van Herwijnen T. and De Jong W.A., *Brass formation in a copper/zinc oxide CO shift catalysts*. Journal of Catalysis, **1974**. 34: p. 209-214.
79. Millar G.J., Rochester C.H., and Waugh K.C., *Evidence of the adsorption of molecules at special sites located at copper/zinc oxides interfaces. Part 1,2*. Journal of Chemical Society, Faraday Transactions, **1992**. 88 (7,15): p. 1033-1039, 2257-2261.
80. Joo O.-S., Jung K.-D., Han S.-H., Uhm S.-J., Lee D.-K., and Ihm S.-K., *Migration and reduction of formate to form methanol on Cu/ZnO catalysts*. Applied Catalysis A: General, **1996**. 135: p. 273-286.
81. Fujitani T., Nakamura I., Uchijima T., and Nakamura J., *The kinetics and mechanism of methanol synthesis by hydrogenation of CO<sub>2</sub> over a Zn-deposited Cu (111) surface*. Surface Science, **1997**. 383: p. 285-298.
82. Nakamura J., Nakamura I., Uchijima T., Kanai Y., Watanabe T., Saito M., and Fujitani T., *A surface science investigation of methanol synthesis over a Zn-deposited polycrystalline Cu surface*. Journal of Catalysis, **1996**. 160: p. 65-75.
83. Curtis Conner W. and Falconer J.L., *Spillover in heterogeneous catalysis*. Chemical Review, **1995**. 95: p. 759-788.
84. Günter M.M., Ressler T., Jentoft R.E., and Bems B., *Redox behaviour of copper oxide/zinc oxide catalysts in the steam-reforming of methanol studied by in situ X-ray diffraction and absorption spectroscopy*. Journal of Catalysis, **2001**. 203: p. 133-149.
85. Günter M.M., Bems B., Schlögl R., and Ressler T., *In situ studies on the structure of copper oxide/zinc oxide catalysts*. J. Synchrotron Rad., **2001**. 8: p. 619-621.
86. Reitz T.L., Ahmed S., Krumpelt M., Kumar R., and Kung H.H., *Characterization of CuO/ZnO oxidizing conditions for the oxidative methanol reforming reaction*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2000**. 162: p. 275-285.
87. Reitz T.L., Ahmed S., Krumpelt M., Kumar R., and Kung H.H., *Methanol reforming over CuO/ZnO under oxidizing conditions*. Studies in surface science and catalysis, **2000**. 130: p. 3645-3650.
88. Takezawa N., Kobayashi H., Hirose A., Shimokawabe M., and Takahashi H., *Steam reforming of methanol on copper silica catalysts; effects of copper loading and calcination temperature on the reaction*. Applied Catalysis, **1982**. 4: p. 127-134.
89. Shen G.-C., Fujita S.I., Matsumoto S., and Takezawa N., *Steam reforming of methanol on binary Cu/ZnO catalysts: effects of preparation condition upon precursors, surface structure and catalytic activity*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **1997**. 124: p. 123-136.
90. Agrell J., Boutonnet M., and Fierro J.L.G., *Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts. Part II. Catalytic activity and reactions pathways*. Applied Catalysis A: General, **2003**. 253: p. 213-223.

91. Agaras H., Cerrella G., and Laborde M.A., *Copper catalysts for the steam reforming of methanol. Analysis of the preparation variables*. Applied Catalysis, **1988**. 45: p. 53-60.
92. Choi Y. and Stenger H.G., *Fuel cell grade hydrogen from methanol on a commercial Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, **2002**. 38: p. 259-269.
93. Idem R.O. and Bakhshi N.N., *Kinetic modelling of the production of hydrogen from the methanol-steam reforming process over Mn-promoted coprecipitated Cu-Al catalyst*. Chemical Engineering Science, **1996**. 51 (14): p. 3697-3708.
94. Shishido T., Yamamoto Y., Morioka H., Takaki K., and Takehira K., *Active Cu/ZnO and Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts prepared by homogeneous precipitation method in steam-reforming of methanol*. Applied Catalysis A: General, **2004**. 263: p. 249-253.
95. Sun K., Lu W., Qiu F., Liu S., and Xu X., *Direct synthesis of DME over bifunctional catalyst: surface properties and catalytic performance*. Applied Catalysis A: General, **2003**. 252: p. 243-249.
96. Wang Z., Xi J., Wang W., and Lu G., *Selective production of hydrogen by partial oxidation of methanol over Cu/Cr catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2003**. 191: p. 123-134.
97. Espinosa L.A., Lago R.M., Pena M.A., and Fierro J.L.G., *Mechanistic aspects of hydrogen production by partial oxidation of methanol over Cu/ZnO catalysts*. Topics in Catalysis, **2003**. 22 (3-4): p. 245-251.
98. Xi J., Wang Z., and Lu G., *Improvement of Cu/Zn-based catalyst by nickel additive in methanol decomposition*. Applied Catalysis A: General, **2002**. 225: p. 77-86.
99. Breen J.P. and Ross J.R.H., *Methanol reforming for fuel cell applications: development of zirconia-containing Cu-Zn-Al catalysts*. Catalysis Today, **1999**. 51: p. 521-533.
100. Durga Kumari V., Subrahmanyam M., Ratnamala A., Venugopal D., Srinivas B., Phanikrishna Sharma M.V., Madhavendra S.S., Bikshapathi B., Venkateswarlu K., Krishnudu T., Prasad K.B.S., and Raghavan K.V., *Correlation of activity and stability of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> methanol steam reforming catalysts with Cu/Zn composition obtained by SEM-EDAX analysis*. Catalysis Communications, **2002**. 3: p. 417-424.
101. Shen J.P. and Chunshan S., *Influence of preparation method on performance of Cu/Zn-based catalysts for low-temperature steam reforming and oxidative steam reforming for H<sub>2</sub> production for fuel cells*. Catalysis Today, **2002**. 77: p. 89-98.
102. Agrell J., Birgersson H., Boutonnet M., Melian-Cabrera I., Navarro R.M., and Fierro J.L.G., *Production of hydrogen from methanol over Cu/ZnO catalysts promoted by ZrO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, Journal of Catalysis, **2003**. 219: p. 389-403.
103. Kniep B.L., Ressler T., Rabis A., Girgsdies F., Baenitz M., Steglich F., and Schlögl R., *Rational design of nanostructured copper-zinc oxide catalysts for the steam reforming of methanol*. Angewandte Chemie. International Edition, **2004**. 43: p. 112-115.
104. Santacesaria E. and Carra S., *Kinetics of catalytic steam reforming of methanol in a CSTR reactor*. Applied Catalysis, **1983**. 5: p. 345-358.
105. Amphlett J.C., Mann R.F., and Peppley B.A., *The steam-reforming of methanol: mechanism and kinetics compared to the methanol synthesis process*. Studies in surface science and catalysis, **1994**. 81: p. 409-411.

106. Peppley B.A., J.C. Amplett, Kearns L.M., and Mann R.F., *Methanol-steam reforming on Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Part 1: the reaction network*. Applied Catalysis A: General, **1999**. 179: p. 21-29.
107. Takahashi H., Takezawa N., and Kobayashi H., *The mechanism of steam-reforming of methanol over a copper-silica catalyst*. Applied Catalysis, **1982**. 2: p. 363-366.
108. Jiang C.J., D.L. Trimm, and Wainwright M.S., *Kinetic study of steam reforming of methanol over copper-based catalysts*. Applied Catalysis A: General, **1993**. 93: p. 245-255.
109. Papavasiliou J., Avgouropoulos G., and Ioannides T., *Production of hydrogen via combined steam reforming of methanol over CuO-CeO<sub>2</sub> catalysts*. Catalysis Communications, **2004**. 5: p. 231-235.
110. Murcia-Mascaros S., Navarro R.M., L.Gomez-saneiro, Constantino U., Nocchetti M., and Fierro J.L.G., *Oxidative methanol reforming reactions on CuZnAl catalysts derived from hydrotalcite-like precursors*. Journal of catalysis, **2001**. 198: p. 338-347.
111. Geissler K., Newson E., Vogel F., Truong T.B., Hottinger P., and Wokaun A., *Autothermal methanol reforming for hydrogen production in fuel cell applications*. Physical Chemistry Chemical Physics, **2001**. 3: p. 289-293.
112. Reuse P., *Production d'hydrogène dans un réacteur microstructuré. Couplage thermique entre le steam-reforming et l'oxydation totale du méthanol*. Thèse n°2830, EPFL, **2003**.
113. Purnama H., Ressler T., Jentoft R.E., Soerijanto H., Schlögl R., and Schomäcker R., *CO formation/selectivity for steam-reforming of methanol with a commercial CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Applied Catalysis A: General, **2004**. 259 (1): p. 83-94.
114. Samms S.R. and Savinell R.F., *Kinetics of methanol-steam reformation in an internal reforming fuel cell*. Journal of Power Sources, **2002**. 112: p. 13-29.
115. Jiang C.J., D.L. Trimm, and Wainwright M.S., *Kinetic mechanism for the reaction between methanol and water over a Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Applied Catalysis A: General, **1993**. 97: p. 145-153.
116. Reitz T.L., Lee P.L., Czaplewski K.F., Lang J.C., Popp K.E., and Kung H.H., *Time resolved XANES investigation of CuO/ZnO in the oxidative methanol reforming reaction*. Journal of catalysis, **2001**. 199: p. 193-201.
117. Yong S.T., Hidajat K., and Kawi S., *Reaction study of autothermal steam-reforming of methanol to hydrogen using a novel nano CuZnAl-catalyst*. Journal of power sources, **2004**. 131: p. 91-95.
118. Kudelski A. and Pettinger B., *Raman study on methanol partial oxidation and oxidative steam-reforming over copper*. Surface Science, **2004**. 566-568: p. 1007-1011.
119. Raimondi F., Geissler K., Wambach J., and Wokaun A., *Hydrogen production by methanol reforming: post-reaction characterisation of a Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst by XPS and TPD*. Applied Surface Science, **2002**. 189: p. 59-71.
120. Lindström B., Pettersson L.J., and Govind Menon P., *Activity and characterization of Cu/Zn, Cu/Cr and Cu/Zr on  $\gamma$ -alumina for methanol reforming for fuel cell vehicles*. Applied Catalysis A: General, **2002**. 234: p. 111-125.
121. Lindström B., Agrell J., and Pettersson L.J., *Combined methanol reforming for hydrogen generation over monolithic catalysts*. Chemical Engineering Journal, **2003**. 93: p. 91-101.

122. Velu S., Suzuki K., Kapoor M.P., Ohashi F., and Osaki T., *Selective production of hydrogen for fuel cells via oxidative steam reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts*. Applied Catalysis A: General, **2001**. 213: p. 47-63.
123. Alejo L., Lago R., Pena M.A., and Fierro J.L.G., *Partial oxidation of methanol to produce hydrogen over Cu-Zn-based catalysts*. Applied Catalysis A: General, **1997**. 162: p. 281-297.
124. Velu S., Suzuki K., and Osaki T., *Selective production of hydrogen by partial oxidation of methanol over catalysts derived from CuZnAl-layered double hydroxides*. Catalysis Letters, **1999**. 62: p. 159-167.
125. Ginés M.J.L., Marchi A.J., and Apesteguía C.R., *Kinetic study of the reverse water-gas shift reaction over CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Applied Catalysis A: General, **1997**. 154: p. 155-171.
126. Ovesen C.V., Clausen B.S., Hammershoi B.S., Steffensen G., Askgaard T., Chorkendorff I., Norskov J.K., Rasmussen P.B., Stoltze P., and Taylor P., *A microkinetic analysis of the water-gas shift reaction under industrial conditions*. Journal of catalysis, **1996**. 158: p. 170-180.
127. Salmi T. and Hakkarainen R., *Kinetic study of the low-temperature water-gas shift reaction over a Cu-ZnO catalyst*. Applied Catalysis, **1989**. 49: p. 285-306.
128. Mellor J.R., Coville N.J., Sofianos A.C., and Copperthwaite R.G., *Raney copper catalysts for the water-gas shift reaction: I. Preparation, activity and stability*. Applied Catalysis A: General, **1997**. 164: p. 171-183.
129. Mellor J.R., Coville N.J., Sofianos A.C., and Copperthwaite R.G., *Raney copper catalysts for the water-gas shift reaction. II. Initial catalyst optimisation*. Applied Catalysis A: General, **1997**. 164: p. 185-195.
130. Choi K.S. and Stenger H.G., *Water gas shift reaction kinetics and reactor modeling for fuel cell grade hydrogen*. Journal of power sources, **2003**. 124: p. 432-439.
131. Fisher I.A. and Bell A.T., *A mechanistic study of methanol decomposition over Cu/SiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> and Cu/ZrO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>*. Journal of Catalysis, **1999**. 187: p. 357-376.
132. Cheng W.-H., *Reaction and XRD studies on Cu based methanol decomposition catalysts: role of constituents and development of high activity multicomponent catalysts*. Applied Catalysis A: General, **1995**. 130: p. 13-30.
133. Twigg M.V. and Spencer M.S., *Deactivation of supported copper metal catalysts for hydrogenation reactions*. Applied Catalysis A: General, **2001**. 212: p. 161-174.
134. Werner H., Herein D., Schulz G., Wild U., and Schlögl R., *Reaction pathways in methanol oxidation: kinetic oscillations in the copper/oxygen system*. Catalysis Letters, **1997**. 49: p. 109-119.
135. Thurgood C.P., Amphlett J.C., Mann R.F., and Peppley B.A., *Deactivation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst: evolution of sites concentrations with time*. Topics in Catalysis, **2003**. 22 (3-4): p. 253-259.
136. Lindström B. and Pettersson L.J., *Deactivation of copper-based catalysts for fuel cell applications*. Catalysis Letters, **2001**. 74 (1-2): p. 27-30.
137. Wu J., Saito M., Takeuchi M., and Watanabe T., *The stability of Cu/ZnO-based catalysts in methanol synthesis from a CO<sub>2</sub>-rich feed and from CO-rich feed*. Applied Catalysis A: General, **2001**. 218: p. 235-240.
138. Ma L., Gong B., Tran T., and Wainwright M.S., *Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoted skeletal Cu catalysts for the reactions of methanol steam reforming and water gas shift*. Catalysis Today, **2000**. 63: p. 499-505.

139. Ma L. and Wainwright M.S., *Development of skeletal copper-chromia catalysts. I. Structure and activity promotion of chromia on skeletal copper catalysts for methanol synthesis*. Applied Catalysis A: General, **1999**. 187: p. 89-98.
140. Velu S., Suzuki K., Okazaki M., Kapoor M.P., Osaki T., and Ohashi F., *Oxidative Steam Reforming of methanol over CuZnAl(Zr)-oxide catalysts for the selective production of hydrogen for fuel cells: catalyst characterization and performance evaluation*. Journal of catalysis, **2000**. 194: p. 373-384.
141. Velu S., Suzuki K., Gopinath C.S., Yoshida H., and Hattori T., *XPS, XANES and EXAFS investigations of CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /ZrO<sub>2</sub> mixed oxide catalysts*. Physical Chemistry Chemical Physics, **2002**. 4: p. 1990-1999.
142. Toyir J., Saito M., Yamauchi I., Luo S., Wu J., Takahara I., and Takeuchi M., *Development of high performance Raney Cu-based catalysts for methanol synthesis from CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>*. Catalysis Today, **1998**. 45: p. 245-250.
143. Zhang X., Shi P., Zhao J., Zhao M., and Liu C., *Production of hydrogen for fuel cells by steam reforming of methanol on Cu/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Fuel Processing Technology, **2003**. 83: p. 183-192.
144. Yong-Feng L., Kin-Fa D., and Wei-Ming L., *Effects of ZrO<sub>2</sub>-promoter on catalytic performance of CuZnAlO catalysts for production of hydrogen by steam reforming of methanol*. International Journal of Hydrogen Energy, **2004**. 29: p. 1617-1621.
145. Melian-Cabrera I., Granados M.L., Terreros P., and Fierro J.L.G., *CO<sub>2</sub> hydrogenation over Pd-modified methanol synthesis catalysts*. Catalysis Today, **1998**. 45: p. 251-256.
146. Kappenstein C., Cernak J., Brahmi R., Duprez D., and Chomic J., *Copper-zinc oxide catalysts. Part IV. Thermal treatment in air, argon and hydrogen and XRD study of new bimetallic precursors-direct formation of alloy*. Thermochimica Acta, **1996**. 279: p. 65-76.
147. Agrell J., Boutonnet M., Melian-Cabrera I., and Fierro J.L.G., *Production of hydrogen from methanol over binary Cu/ZnO catalysts. Part I. Catalyst preparation and characterisation*. Applied Catalysis A: General, **2003**. 253: p. 201-211.
148. Fukuhara C., Ohkura H., Kamata Y., Murakami Y., and Igarashi A., *Catalytic properties of plate-type copper-based catalysts, for steam reforming of methanol, on an aluminium plate prepared by electroless plating*. Applied Catalysis A: General, **2004**. 273: p. 125-132.
149. Dunand N., *Développement de catalyseurs supportés par des grilles métalliques à surface développée pour la combustion du propane*. Travail pratique de diplôme, EPFL, **1999**.
150. Burzynska L., *Comparison of the spontaneous and anodic processes during dissolution of brass*. Corrosion Science, **2001**. 43: p. 1053-1069.
151. Janik-Czachor M., Szummer A., Bukowska J., Molnar A., Mack P., Filipek S.M., Kedzierzawski P., Kudelski A., Pisarek M., Dolata M., and Varga M., *Modification of surface activity of Cu-based amorphous alloys by chemical processes of metal degradation*. Applied Catalysis A: General, **2002**. 235: p. 157-170.
152. Ertl G., Knözinger H., and Weitkamp J., *Handbook of heterogeneous catalysis*. VCH, Weinheim, **1997**. 1-2-3.
153. Xiang Z.D., Burnell-Gray J.S., and Datta P.K., *Aluminide coating formation on nickel-base superalloy by pack cementation process*. Journal of Materials Science, **2001**. 36: p. 5673-5682.

154. Devred F., Hoffer B.W., Sloof W.G., Kooyman P.J., van Langeveld A.D., and Zandbergen H.W., *The genesis of the active phase in Raney type catalysts: the role of leaching parameters*. Applied Catalysis A: General, **2003**. 244: p. 291-300.
155. Lide D.R., *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, **2002** (82<sup>nd</sup> Edition).
156. Zhang X. and Shi P., *Production of hydrogen by steam-reforming of methanol on CeO<sub>2</sub> promoted Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, **2003**. 194: p. 99-105.
157. Huang X., Ma L., and Wainwright M.S., *The influence of Cr, Zn and Co additives on the performance of skeletal copper catalysts for methanol synthesis and related reactions*. Applied Catalysis A: General, **2004**. 257: p. 235-243.
158. Perry R.H., Green D.W., and Maloney J.O., *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. McGraw-Hill International Editions, **1997** (7<sup>th</sup> Edition).
159. Rouge A., *Periodic operation of a microreactor for heterogeneously catalyzed reactions: the dehydration of isopropanol*. Thèse n°2400, EPFL, **2001**.
160. Levenspiel O., *Chemical Reaction Engineering*. John Wiley & Sons, **1999** (Third Edition).
161. Taylor G., *Dispersion of soluble matter in solvent flowing slowly through a tube*. Proceedings of the Royal Society of London, **1953**. Series A (A 219): p. 186-203.
162. Aris R., *On the dispersion of a solute in a fluid flowing through a tube*. Proceedings of the Royal Society of London, **1955**. Series A (A 235): p. 67-77.
163. Joannet E., *Travail personnel de collaboration aux modélisations de l'hydrodynamique sur le logiciel Femlab*, **2005**.
164. Breen J.P., Meunier F.C., and Ross J.R.H., *Mechanistic aspects of the steam reforming of methanol over CuO/ZnO/ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst*. Chemical communications, **1999**. p. 2247-2248.
165. Agrell J., Hasselbo K., Jansson K., Jaras S.G., and Boutonnet M., *Production of hydrogen by partial oxidation of methanol over Cu/ZnO catalysts prepared by microemulsion technique*. Applied Catalysis A: General, **2001**. 211: p. 239-250.
166. Fujita S.I., Kanamori Y., Satriyo A.M., and Takezawa N., *Methanol synthesis from CO<sub>2</sub> over Cu/ZnO catalysts prepared from various coprecipitated precursors*. Catalysis Today, **1998**. 45: p. 241-244.
167. Grasemann M., *Microstructured string-reactor for hydrogen production from methanol*. Diploma work, Lehrstuhl Chemische Reaktionstechnik der Brandenburgische Technische Universität Cottbus, **2004**.
168. Ma L., Trimm D.L., and Wainwright M.S., *Structural and catalytic promotion of skeletal copper catalysts by zinc and chromium oxides*. Topics in Catalysis, **1999**. 8: p. 271-277.
169. Idem R.O. and Bakhshi N.N., *Characterization studies of calcined, promoted and non-promoted methanol steam reforming catalysts*. Canadian Journal of Chemical Engineering, **1996**. 74: p. 288-300.
170. Batista J., Pintar A., Mandrino D., Jenko M., and Martin V., *XPS and TPR examinations of  $\gamma$ -alumina-supported Pd-Cu catalysts*. Applied Catalysis A: General, **2001**. 206: p. 113-124.
171. Subbotin A.N., Vorobobeva M.P., Gudkov B.S., Yakerson V.I., and Kustov L.M., *Temperature hysteresis in CO oxidation on copper oxide catalyst applied to a steel gauze*. Russian Journal of Applied Chemistry, **2002**. 75 (4): p. 582-584.

172. Fierro V., Klouz V., Akdim O., and Mirodatos C., *Oxidative reforming of biomass derived ethanol for hydrogen production in fuel cell applications*. Catalysis Today, **2002**. 75: p. 141-144.
173. Reid R.C., Prausnitz J.M., and Poling B.E., *The properties of gases and liquids*. McGraw-Hill International Editions, **1986** (4th Edition).
174. Holstein W.L. and Machiels C.J., *Inhibition of methanol oxidation by water vapor - Effect on measured kinetics and relevance to the mechanism*. Journal of catalysis, **1996**. 162: p. 118-124.
175. Deo G. and Wachs I.E., *Reactivity of supported vanadium oxide catalysts: the partial oxidation of methanol*. Journal of catalysis, **1994**. 146: p. 323-334.
176. Huang T.J. and Chren S.L., *Kinetics of partial oxidation of methanol over a copper-zinc catalyst*. Applied Catalysis, **1988**. 40: p. 43-52.





## 10. ANNEXES

### Annexe 1 - Calculs des propriétés physiques des gaz à 298K

Les propriétés physiques des gaz nécessaires aux calculs sont répertoriées dans le tableau 10.1.

Tableau 10.1 : Propriétés physiques des gaz à 298K.

	$\rho$ , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [155]	$M$ , $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\mu^{**}$ , $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$D_m^{***}$ , $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
Ar	1.63	39.948	$2.3 \cdot 10^{-5}$	
N <sub>2</sub>	1.15	28.013	$1.7 \cdot 10^{-5}$	
Mélange*	1.20	29.207	$1.75 \cdot 10^{-5}$	$1.98 \cdot 10^{-5}$

\* Le mélange de gaz contient 10% d'argon dans l'azote moléculaire.

\*\* La viscosité est obtenue par la formule de l'équation (10.1),  $\sigma$  étant le diamètre de la sphère dure [173].

$$\mu = 26.69 \cdot \frac{\sqrt{M \cdot T}}{\sigma^2} \quad (10.1)$$

Avec:  $M_{\text{Ar}} = 39.948 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   $M_{\text{N}_2} = 28.013 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

$\sigma_{\text{Ar}} = 3.542 \text{ \AA}$   $\sigma_{\text{N}_2} = 3.798 \text{ \AA}$

Pour le mélange de deux gaz A et B, il est nécessaire de passer par la méthode de Wilke [173],  $y_i$  étant la fraction molaire:

$$\mu_M = \frac{y_A \cdot \mu_A}{y_A + y_B \cdot \phi_{AB}} + \frac{y_B \cdot \mu_B}{y_B + y_A \cdot \phi_{BA}} \quad (10.2)$$

$$\phi_{AB} = \frac{\left(1 + \sqrt{\mu_A / \mu_B} \cdot (M_B / M_A)^{1/4}\right)^2}{\left[8 \cdot (1 + M_A / M_B)\right]^{1/2}} \quad (10.3)$$

$$\phi_{BA} = \frac{\mu_B}{\mu_A} \cdot \frac{M_A}{M_B} \cdot \phi_{AB} \quad (10.4)$$

\*\*\* La diffusion moléculaire d'un mélange est obtenue par la formule de Fuller [173].

$$D_M = \frac{0.00143 \cdot T^{1.75}}{P \cdot \sqrt{M_M} \cdot (\Sigma_{v,A}^{1/3} + \Sigma_{v,B}^{1/3})^2} \quad (10.5)$$

$$M_M = 2 \cdot (1/M_A + 1/M_B)^{-1} \quad (10.6)$$

$\Sigma$  est le volume de diffusion :  $\Sigma_{\text{Ar}} = 16.2$ ,  $\Sigma_{\text{N}_2} = 18.5$ .

## Annexe 2 - Programmes de simulation

Convolution d'une fonction de distribution connue avec la réponse à un réacteur tubulaire fermé.

```
METHOD STIFF
STARTTIME = 0
STOPTIME=30
dtmax=10
dtout=0.01
tampon=0.1
cin = delay(#setup(time), tampon)

nelem=50
tau=3
Bo=40
init c[1..nelem]=0
dz=1/nelem
d/dt(c[1])=(-c[1]+cin)/tau/dz+(c[2]-c[1])/tau/Bo/dz^2
d/dt(c[2..nelem-1])=(c[i-1]-c[i])/tau/dz+(c[i+1]+c[i-1]-2*c[i])/tau/Bo/dz^2
dts=(c[nelem-1]-c[nelem])/tau/dz+(c[nelem-1]-c[nelem])/tau/Bo/dz^2
d/dt(c[nelem])=dts

cfin=c[nelem]
```

Evolution des concentrations et de la température lors du couplage thermique des réactions d'oxydation et de steam-reforming du méthanol

METHOD stiff  
STARTTIME = 0  
STOPTIME=10  
DT = 0.02  
nelem=100 {nombre d'éléments finis considérés dans le calcul}

{Fluide entrant}  
Deb = 1.67e-6 {(m3/s)debit total}  
F=16.7 {(mL/min) flux de méthanol entrant}  
Sec = 2.1e-5 {(m2) section vide du réacteur}  
Vol = 2.3e-6 {(m3) volume vide du réacteur}  
tau = vol/deb {(s) temps de séjour}  
v=deb/sec {(m/s) vitesse débitante}  
dx=0.11/nelem  
Cp=1000 {(J/(kg.K)) capacité calorifique}  
rho=1 {(kg/m3) densité}  
P=1.3 {(bar) pression}  
Me = 1 {Rapport Eau / Méthanol}  
Mi=(deb-(F\*1e-6/60)\*(1+Me+Mo))/(F\*1e-6/60) {Rapport Inerte / Méthanol}  
Mo=0.12 {Rapport oxygène / Méthanol}  
Cmetin = 1/8.314/532/(1+Me+Mi+Mo)\*P\*100000 {Concentration initiale en méthanol, mol/m3}  
Ceauin=Me\*Cmetin {Concentration initiale en eau, mol/m3}  
Coxin=Mo\*Cmetin {Concentration initiale en O2, mol/m3}  
Chydin=0 {Concentration initiale en H2, mol/m3}  
Cco2in=0 {Concentration initiale en CO2, mol/m3}  
Tin=532 {(K), température d'entrée des flux de réactifs}  
TC = 262 {(°C), température initiale du réacteur}  
T=TC+273 {(K), température initiale du réacteur}

{Réacteur}  
lam=118 {(W/(m.K)) conductivité thermique}  
rhor=8550 {(kg/m3) densité}  
cpr=400 {(J/(kg.K)) capacité calorifique}  
eps=0.67 {(-) fraction du volume total du microréacteur en matière pleine}  
ctherm=eps\*rhor\*cpr+(1-eps)\*(rho\*cp) {(J/(m3.K)) Capacité thermique moyenne du microréacteur}

{Réaction 1: SR }  
k1200 =0.17 {(1/s) constante de vitesse à 200K}  
ER1=7650 {(K) température d'activation}  
DH1 = 58000 {(J/mol) enthalpie de réaction}  
n11=0.7 {(-) ordre de réaction du méthanol}

{Réaction 2: TOX }  
k2200 =0.4 {(1/s) constante de vitesse à 200K}  
ER2=10560 {(K) température d'activation}  
DH2 = -670000 {(J/mol) enthalpie de réaction}

n21=0.2                    {(-) ordre de réaction du méthanol}  
n22=0.2                    {(-) ordre de réaction de l'oxygène}

{Réaction 3: POX }

k3200 =0.3                {(1/s) constante de vitesse à 200K}  
ER3=10560                {(K) température d'activation}  
DH3 = -186110            {(J/mol) enthalpie de réaction}  
n31=1                     {(-) ordre de réaction du méthanol}  
n32=0.5                   {(-) ordre de réaction de l'oxygène}

init Cmet[1..NELEM]=0  
init Ceau[1..NELEM]=0  
init Chyd[1..NELEM]=0  
init Cco2[1..NELEM]=0  
init Cox [1..NELEM]=0  
init Tr[1..NELEM]=T

{Vitesses de réaction}

r1[1]=k1200\*exp(ER1\*((1/473)-(1/Tin)))\*(cmet[i])^n11  
r1[2..Nelem]=k1200\*exp(ER1\*((1/473)-(1/Tr[i])))\*(cmet[i])^n11  
r2[1]=k2200\*exp(ER2\*((1/473)-(1/Tin)))\*(Cmet[i]^n21)\*(cox[i])^n22  
r2[2..nelem]= k2200\*exp(ER2\*((1/473)-(1/Tr[i])))\*(Cmet[i]^n21)\*(cox[i])^n22  
r3[1]=k3200\*exp(ER3\*((1/473)-(1/Tin)))\*(Cmet[i]^n31)\*(cox[i])^n32  
r3[2..nelem]=k3200\*exp(ER3\*((1/473)-(1/Tr[i])))\*(Cmet[i]^n31)\*(cox[i])^n32

{Chaleur de réaction}

Qr1[1..nelem]=-r1[i]\*DH1 {SR}  
Qr2[1..nelem]=-r2[i]\*DH2 {TOX}  
Qr3[1..nelem]=-r3[i]\*DH3 {POX}

{Evolution des concentrations}

d/dt(Cmet[1])=-r1[1]+(1/tau)\*Nelem\*(cmetin-cmet[1])-r2[1]-r3[1]  
d/dt(Cmet[2..Nelem])=(1/tau)\*Nelem\*(cmet[i-1]-cmet[i])-r1[i]-r2[i]-r3[i]

d/dt(Ceau[1])=-r1[1]+(1/tau)\*Nelem\*(ceauin-ceau[1])+2\*r2[1]  
d/dt(Ceau[2..Nelem])=(1/tau)\*Nelem\*(ceau[i-1]-ceau[i])-r1[i]+2\*r2[i]

d/dt(Chyd[1])=3\*r1[1]+(1/tau)\*Nelem\*(chydin-chyd[1])+2\*r3[1]  
d/dt(Chyd[2..Nelem])=((Nelem\*(chyd[i-1]-chyd[i]))/tau)+3\*r1[i]+2\*r3[i]

d/dt(Cco2[1])=r1[1]+(1/tau)\*Nelem\*(cco2in-cco2[1])+r2[1]+r3[1]  
d/dt(Cco2[2..Nelem])=(1/tau)\*Nelem\*(cco2[i-1]-cco2[i])+r1[i]+r2[i]+r3[i]

d/dt(Cox[1])=(1/tau)\*Nelem\*(coxin-cox[1])-1.5\*r2[1]-0.5\*r3[1]  
d/dt(Cox[2..Nelem])=(1/tau)\*Nelem\*(cox[i-1]-cox[i])-1.5\*r2[i]-0.5\*r3[i]

{Evolution des températures}

$$d/dt(Tr[1])=((Tr[2]-Tr[1])*lam*eps/(dx^2)+(Tin-Tr[1])*v*rho*cp/dx*(1-eps)+(qr1[1]+qr2[1]+qr3[1])*(1-eps))/ctherm$$

$$d/dt(Tr[2..nelem-1])=((Tr[i-1]+Tr[i+1]-2*Tr[i])*lam*eps/(dx^2)+(-Tr[i]+Tr[i-1])*v*rho*cp/dx*(1-eps)+(qr1[i]+qr2[i]+qr3[i])*(1-eps))/ctherm$$

$$d/dt(Tr[nelem])=((Tr[nelem-1]-Tr[nelem])*lam*eps/(dx^2)+(-Tr[nelem]+Tr[nelem-1])*v*rho*cp/dx*(1-eps)+(qr1[nelem]+qr2[nelem]+qr3[nelem])*(1-eps))/ctherm$$

LIMIT Cmet >=0

LIMIT Ceau >=0

LIMIT Chyd >=0

LIMIT Cco2 >=0

LIMIT Cox >=0

$$\text{Bilan\_C}[1..Nelem]=(Cmetin-Cmet[i]-cco2[i])/(Cmetin)$$

$$\text{Bilan\_O}[1..Nelem]=(2*Coxin+ceauin+cmetin-cmet[i]-2*Cox[i]-ceau[i]-2*cco2[i])/(2*Coxin+ceauin+cmetin)$$

$$\text{Cmetsortie}=Cmet[NELEM]$$

$$\text{Chydsortie}=Chyd[NELEM]$$

$$\text{Ceausortie}=Ceau[NELEM]$$

$$\text{Cco2sortie}=Cco2[NELEM]$$

$$\text{Coxsortie}=Cox[NELEM]$$

$$\text{r1sortie}=r1[nelem]$$

$$\text{Trsortie}=Tr[NELEM]$$

$$\text{conv}[1..NELEM]=(cmetin-cmet[i])/cmetin*100$$

### Annexe 3 - Caractérisation des catalyseurs pour le screening.

Tableau 10.2 : Compositions des grilles de laiton CuZn20 et CuZn37 selon leur traitement.

Laiton	Leaching	Durée, min	Cu, %	Zn, %	Al, %
CuZn20	-		76.2	16.6	7.2
	Basique	20	81.6	12.6	5.8
		30	80.8	13.0	6.3
	Acide	20	77.2	18.1	3.5
		30	79.6	17.3	3.1
	CuZn37	-		61.5	35
Basique		20	71.4	27.3	1.3
		30	71.4	27.2	1.4
Acide		20	68.9	30.8	0.4
		30	72.1	27.8	0.1

Tableau 10.3 : Surfaces spécifiques en  $m^2/g$  des grilles de laiton CuZn20 et CuZn37 selon leur traitement.

Laiton	Durée, min	Leaching acide	Leaching basique
CuZn20	10	15	44
	20	15	34
	30	48	20
	40	30	n.d.
	60	14	14
CuZn37	10	27	19
	20	30	40
	30	18	15

## 11. LISTE DES SYMBOLES

A	$m^2$	section vide
a	-	rapport molaire oxygène/méthanol
C	$mol \cdot m^{-3}$	concentration molaire
D	$m^2 \cdot s^{-1}$	coefficient de diffusion
d	m	diamètre
E(t)	$s^{-1}$	distribution de temps de séjour
E( $\theta$ )	-	distribution de temps de séjour adimensionnelle
E <sub>A</sub>	$kJ \cdot mol^{-1}$	énergie d'activation
F	$mol \cdot s^{-1}$	Débit molaire
F(t)	-	réponse à un saut de concentration
f	-	constante d'amplification du facteur de forme
H	$kJ \cdot mol^{-1}$	enthalpie molaire
J	$mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$	densité de flux molaire
K	-	constante d'équilibre
k	$s^{-1}$	constante de vitesse
L	m	longueur caractéristique
M	$g \cdot mol^{-1}$	masse molaire
Me	-	rapport molaire eau/méthanol
Mi	-	rapport molaire inerte/méthanol
n	-	ordre de réaction
p	bar	pression
Q	$ml \cdot min^{-1}$	débit volumique
q	$W \cdot m^{-2}$	flux de chaleur
R	$mol \cdot m^{-3} \cdot s^{-1}$	vitesse de réaction
r	m	rayon
S	-	sélectivité
T	°C	température
t	s ou min	temps
u	$m \cdot s^{-1}$	vitesse débitante
V	$m^3$	volume
W	g	masse de catalyseur
X	-	taux de conversion
x	-	fraction molaire
Y	-	rendement
Z	-	coordonnée adimensionnelle
z	m	coordonnée axiale, position

### Nombres adimensionnels

Bo	nombre de Bodenstein
Re	nombre de Reynolds

## Lettres grecques

$\alpha$	-	coefficient d'expansion volumique
$\varepsilon$	-	porosité
$\theta$	-	temps adimensionnel
$\lambda$	$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$	conductivité thermique
$\mu$	$kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}$	viscosité
$\rho$	$kg \cdot m^{-3}$	masse volumique
$\sigma$	s	variance
$\nu$	-	coefficient stoechiométrique
$\tau$	s	temps de passage
$\chi$	-	facteur de forme

## Indices

ax	axial
cat	catalyseur
D	diffusion
en	entrée
eq	équivalent
f	fil
h	hydraulique
I	installation
i	espèce i
m	moléculaire
p	particules
R	réacteur
t	tube
0	initial

## Abréviations

CEM	mixeur d'évaporation contrôlée
CZA	catalyseur à base de Cu-Zn-Al
CZACr	catalyseur à base de Cu-Zn-Al-Cr
DTS	distribution de temps de séjour
MFC	contrôleur de débit massique
POX	oxydation partielle du méthanol
OSRM	steam-reforming oxydatif du méthanol
SR	steam-reforming du méthanol
TPO	oxydation par programmation de température
TPR	réduction par programmation de température
WGS	water-gas shift



## **Chrystèle Horny**

Date de naissance : 13 décembre 1978

Etat civil : célibataire

Nationalité : française

Email : chrystele.horny@a3.epfl.ch



## **Formation**

---

- |           |   |
|-----------|---|
| 2001-2005 | Doctorat en sciences et ingénierie chimiques à l'EPFL au Laboratoire de Génie de la Réaction Chimique |
| 2003-2004 | Cours de comptabilité et finances (EPFL)  |
| 1996-2001 | Diplôme d'ingénieure chimiste à l'EPFL. Spécialisations en chimie physique et biotechnologie          |
| 1993-1996 | Baccalauréat scientifique français, spécialité chimie. Mention bien                                   |

## **Expérience professionnelle**

---

- |           |  |
|-----------|--|
| 2001-2005 | Assistante doctorante au Laboratoire de Génie de la Réaction Chimique, EPFL <ul style="list-style-type: none"><li>- Assistante du cours, Technique de réaction, Prof. A. Renken</li><li>- Encadrement d'étudiants lors des travaux pratiques de génie chimique</li><li>- Supervision de stagiaires et d'un diplômant</li></ul> |
| 1999      | Stagiaire au Laboratoire d'Electrochimie à l'EPFL (1 mois)   |
| 1998      | Stagiaire au Laboratoire de Polymères à l'EPFL (1 mois)  |

## **Connaissances linguistiques**

---

- |          |                       |
|----------|-----------------------|
| Français | langue maternelle     |
| Anglais  | bonnes connaissances  |
| Allemand | connaissances de base |

## Articles publiés

---

Joannet, E., C. Horny, L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, *Palladium supported on filamentous active carbon as effective catalyst for liquid-phase hydrogenation of 2-butyne-1,4-diol to 2-butene-1,4-diol*. Chemical Engineering Science, 2002. **57**: p. 3453-3460.

Horny, C., L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, *Micro-structured string reactor for autothermal production of hydrogen*. Chemical Engineering Journal, 2004. **101**: p. 3-9.

Horny, C., L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, *Multichannel micro-structured reactor for hydrogen production based on filamentous catalyst*. Proceedings of the 8<sup>th</sup> International Conference on Microreaction Technology (IMRET 8), 2005, Atlanta, GA, USA.

## Présentations orales

---

Horny, C., L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, *Autothermal micro-structured reactor based on filamentous catalysts*. 3<sup>rd</sup> International Symposium on Multifunctional Reactors (ISMR 3), 18<sup>th</sup> Colloquium on Chemical Reaction Engineering (CCRE 18), 27-30 août 2003, Bath, Royaume-Uni.

Horny, C., L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, *Micro-structured string reactor for autothermal production of hydrogen*. 7<sup>th</sup> International Conference on Microreaction Technology (IMRET 7), 7-10 septembre 2003, Lausanne, Suisse.

Horny, C., L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, *Multichannel micro-structured reactor for hydrogen production based on filamentous catalyst*. 8<sup>th</sup> International Conference on Microreaction Technology (IMRET 8), 10-14 avril 2005, Atlanta, GA, USA.

## Présentations de poster

---

Horny, C., L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, *Micro-structured string reactor for hydrogen production from methanol*. Rhodia International Conference, 3<sup>rd</sup> Edition, Chemical Engineering for «Sustainable Chemistry», 15-17 juillet 2003, Lyon, France.

Horny, C., L. Kiwi-Minsker, and A. Renken, *Micro-structured string reactor for hydrogen production from methanol*. Conférence Universitaire de Suisse Occidentale, Séminaire hors-ville en chimie inorganique et génie chimique, « Frontiers in Catalysis », 28 septembre-2 octobre 2003, Champéry, Suisse.