

CHAPITRE III

**INFLUENCE DE LA PRESSION
PARTIELLE DES REACTIFS**

-

**OXYDATION DE MELANGES :
PHENOMENES D'INHIBITION**

<i>I. Introduction :</i>	130
<i>II. Conditions expérimentales :</i>	131
<i>II.A. Catalyseur utilisé :</i>	131
<i>II.B. Conditions opératoires :</i>	131
<i>III. Influence des conditions expérimentales sur la conversion de deux hydrocarbures : le n-décane et le 1 méthylnaphtalène.</i>	132
<i>III.A. Influence de la nature du montage :</i>	132
<i>III.B Influence des conditions de tests sur la courbe de conversion du 1-méthylnaphtalène :</i>	133
<i>IV. Oxydation du 1-méthylnaphtalène :</i>	135
<i>V. Oxydation de la tétraline :</i>	139
<i>VI. Oxydation du benzène et du tertiobutylbenzène :</i>	140
<i>VII. Oxydation de mélanges binaires d'hydrocarbures :</i>	144
<i>VIII. Conclusions :</i>	146

I. Introduction :

Compte-tenu des résultats exposés dans le chapitre I, il nous a paru intéressant de vérifier le comportement potentiellement réfractaire à l'oxydation de certains hydrocarbures, en particulier, les composés polycycliques. Un moyen intéressant d'y parvenir est de montrer que l'oxydation d'un hydrocarbure, facile à éliminer lorsqu'il est seul, peut être considérablement modifiée lorsque celle-ci s'effectue en mélange avec au moins un autre hydrocarbure. Ce type de comparaison a déjà fait l'objet de quelques publications. Cependant, elles ne traitent pas du comportement en mélange d'hydrocarbures lourds, en particulier polycycliques [1-11].

Par ailleurs, d'un point de vue expérimental, le montage utilisé dans le chapitre I ne permet pas l'obtention d'un mélange gazeux d'hydrocarbures à pression partielle contrôlable pour chacun des hydrocarbures du mélange (la vaporisation d'un mélange dépendant de la volatilité des hydrocarbures composant ce mélange). Nous avons donc choisi d'utiliser un autre bâti de test. Il s'agit d'une micro-unité de test catalytique permettant d'injecter en phase liquide un mélange d'hydrocarbures et de travailler avec des gaz tels que le monoxyde et le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau ou le monoxyde d'azote (description du montage dans la partie expérimentale). De plus, ce bâti permet de travailler en montée ou descente de température programmée, ce qui présente l'avantage de mettre facilement en évidence les propriétés de forte adsorption de certains composés.

De façon plus précise, nous avons cherché à faire apparaître le caractère inhibiteur, à forte concentration, de certains hydrocarbures lourds, insaturés, non seulement sur **leur propre oxydation** mais également sur celle d'un :

- second hydrocarbure, s'adsorbant plus difficilement, tel que le décane.
- composé gazeux oxydable, tel que CO, s'adsorbant très facilement et fortement sur le platine.

Une approche cinétique au moyen de la détermination d'ordres réactionnels permettra de quantifier le caractère de forte adsorption de certains hydrocarbures.

Par ailleurs la possibilité offerte de travailler avec d'autres gaz présents dans le mélange en concentrations représentatives de ce qu'elles sont dans un gaz Diesel réel permettra de montrer que ces gaz s'adsorbent de façon compétitive avec l'hydrocarbure et l'oxygène à la surface du catalyseur et modifient la courbe de conversion d'un hydrocarbure même fortement adsorbé.

II. Conditions expérimentales :

II.A. Catalyseur utilisé :

Le catalyseur utilisé se présente sous la forme d'une carotte de 10 cm de longueur, taillée dans un monolithe cylindrique de cordiérite. La charge en alumine sur le monolithe est de 116g/l et le dépôt de platine est de 1% poids par rapport à l'alumine.

II.B. Conditions opératoires :

Les conditions de test sont précisées dans le tableau 1. Les concentrations correspondent à des valeurs proches de celles que l'on rencontre dans un gaz d'échappement Diesel. Avant de subir une série de tests, le monolithe subit un prétraitement d'activation (2h, 600°C, rampe 5°C/min) sous un mélange réactionnel dont les caractéristiques sont proches de celles du test d'activité (tableau 1).

Tableau 1 : Conditions de prétraitement et de test standard sur micro-unité :

<i>Composé</i>	<i>Test d'activation Concentration volumique</i>	<i>Test d'activité Concentration volumique</i>
Hydrocarbure(s)	1500 ppmC propane	15 à 1500 ppmC HC lourd
CO	500 ppm	500 ppm
NO	900 ppm	non
CO ₂	5%	5%
H ₂ O	6%	6%
O ₂	11%	11%
N ₂	78%	78%
Vitesse de montée et palier de température	120-600°C, 10°C/min, palier 2h A 600°C arrêt four et HC puis descente en température sous débit N ₂ jusque 120°C	120-400°C, 5°C/min, pas de palier A 400°C arrêt four et HC puis descente en température sous débit N ₂ jusque 120°C

L'objectif de ce prétraitement est de faire travailler le catalyseur dans des conditions plus sévères de température que par la suite. De la sorte on est assuré que le frittage de la phase active qui en découle n'évoluera plus par la suite lors des tests en présence d'hydrocarbure(s) lourd(s).

III. Influence des conditions expérimentales sur la conversion de deux hydrocarbures : le n-décane et le 1 méthylnaphtalène.

III.A. Influence de la nature du montage :

Afin de situer les résultats obtenus avec cette micro-unité de test catalytique par rapport à ceux présentés dans le chapitre I, il nous a semblé nécessaire de comparer la conversion de deux hydrocarbures, le n-décane et le 1-méthylnaphtalène, dans des conditions expérimentales (pression partielle, VVH, prétraitement du catalyseur) les plus proches possibles de celles utilisées dans le chapitre I. Il apparaît que les températures de light-off de ces deux hydrocarbures sont assez proches de celles présentées dans le chapitre I. Ainsi dans le chapitre I, les T_{10} du n-décane et du 1-méthylnaphtalène ont été trouvées égales respectivement à 168 et 238°C. Dans le cas du test effectué sur monolithe, ces valeurs sont respectivement égales à 150 et 229°C. On constate un léger décalage vers le bas dans les valeurs absolues des T_{10} , mais l'écart de T_{10} entre le décane et le 1-méthylnaphtalène est presque identique (70°C précédemment contre 79°C ici).

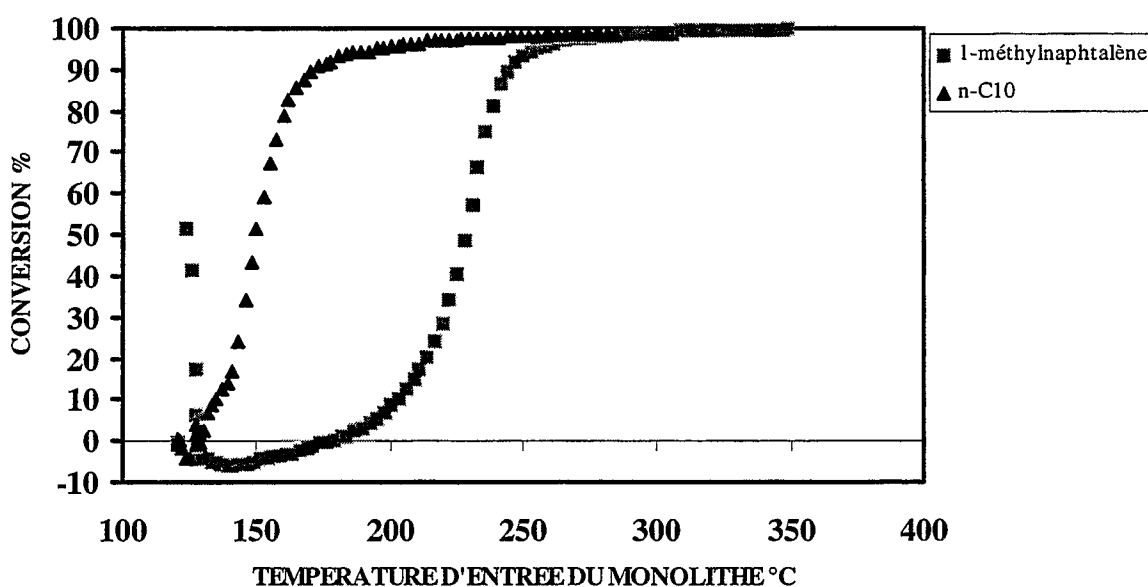


Figure 1 : Oxydation du n-décane et du 1-méthylnaphtalène sur monolithe préréduit ex situ sous H_2 pur à 500 °C (HC=1500 ppmC, $O_2=11,3\%$; 0.25% Pt/alumine , VVH=50000 h^{-1}).

On peut donc considérer que les essais menés sur cette micro-unité de test catalytique ne sont pas très éloignés des précédents (chapitre I) et que la réactivité des molécules hydrocarbonées est peu sensible au changement de conditions expérimentales.

III.B Influence des conditions de tests sur la courbe de conversion du 1-méthylnaphtalène :

Afin de simuler au mieux le comportement catalytique des hydrocarbures lourds à basse température nous avons opté, dans cette étude, pour une description de la courbe de conversion en *montée* de température programmée. Ainsi, dans le cas du 1-méthylnaphtalène, comme l'illustre la figure 2, la courbe de conversion présente aux basses températures ($T < 180^{\circ}\text{C}$) un phénomène combiné de forte adsorption, de condensation capillaire dans la porosité du support et/ou absorption de l'hydrocarbure sur le catalyseur (ce qui correspond au pic de « conversion » basse température). Ce phénomène se produit juste après le basculement du mélange gazeux de la ligne de by-pass vers le réacteur. Par la suite, au fur et à mesure de l'augmentation de température le phénomène de condensation/absorption du 1-méthylnaphtalène devient de plus en plus limité puis on assiste alors à sa désorption massive. On pourra remarquer que ce phénomène reste *très limité* avec le n-décane (voir figure 1) du fait de sa plus grande volatilité mais et de sa force d'adsorption plus faible.

Ce test semble donc confirmer que le 1-méthylnaphtalène et le n-décane, dans nos conditions, ont des propriétés d'adsorption qualitativement mais significativement très différente mais surtout que la volatilité de l'hydrocarbure donc sa capacité à s'absorber et/ou à se condenser dans la porosité du support joue également un rôle important.

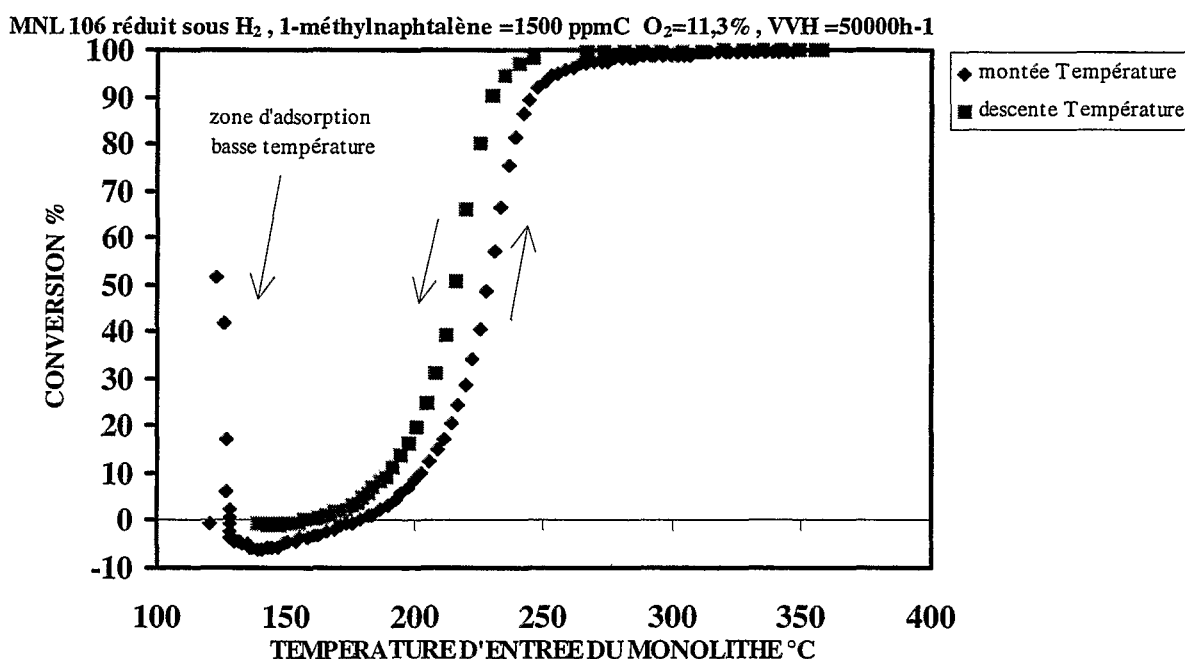


Figure 2 : Phénomène d'hystérésis dans la conversion du 1-méthylnaphtalène (test en montée puis en descente de température).

On constate également qu'en terme de T_{10} l'écart de température entre le test en montée et le test en descente de température reste faible (environ 15°C) et que le phénomène d'«adsorption/absorption» à basse température est limité dans le test en descente de température mais ceci s'explique sans doute par la température moyenne plus élevée, dans ce cas, du monolithe par rapport au test en montée du température.

Dans la suite de ce chapitre, la conversion des hydrocarbures se déroulera en présence de différents composés gazeux, non hydrocarbonés (*ie.* CO , CO_2 , H_2O). Il est donc intéressant de regarder quel est l'impact de leur présence sur la conversion de l'hydrocarbure. Dans le cas du 1-méthylnaphtalène, voir figure 3, on constate que l'existence de ces composés dans la phase gazeuse entraîne une translation assez faible de la courbe de conversion vers les températures plus élevées. L'allure des courbes suggère que le 1-méthylnaphtalène est toujours fortement adsorbé et ne subit probablement qu'une faible influence en terme de compétition d'adsorption.

En revanche il apparaît très vraisemblable que les composés gazeux entrent en compétition beaucoup plus forte avec l'oxygène, ce qui aurait pour effet d'en réduire la concentration de surface et donc retarderait l'oxydation de l'hydrocarbure, d'autant plus qu'une grande partie de la surface active du catalyseur est recouverte par l'hydrocarbure. Même si ce type de comparaison est toujours délicat, on peut en première approximation considérer que l'effet de la présence de 500 ppm de CO ou 900 ppm NO est comparable à celui de 6% H_2O . Ceci illustre le fait que ces molécules sont très facilement adsorbées et rentrent facilement, sur les sites laissés libres par l'hydrocarbure, en compétition avec l'oxygène sur les sites actifs de platine. Une étude moins qualitative aurait certainement apporter des éléments de réponse supplémentaires (effet de teneur en CO ou NO sur la conversion en hydrocarbure, détermination d'ordres réactionnels) mais le propos de ce travail a impliqué une focalisation sur le comportement des hydrocarbures. C'est l'objet des paragraphes suivants.

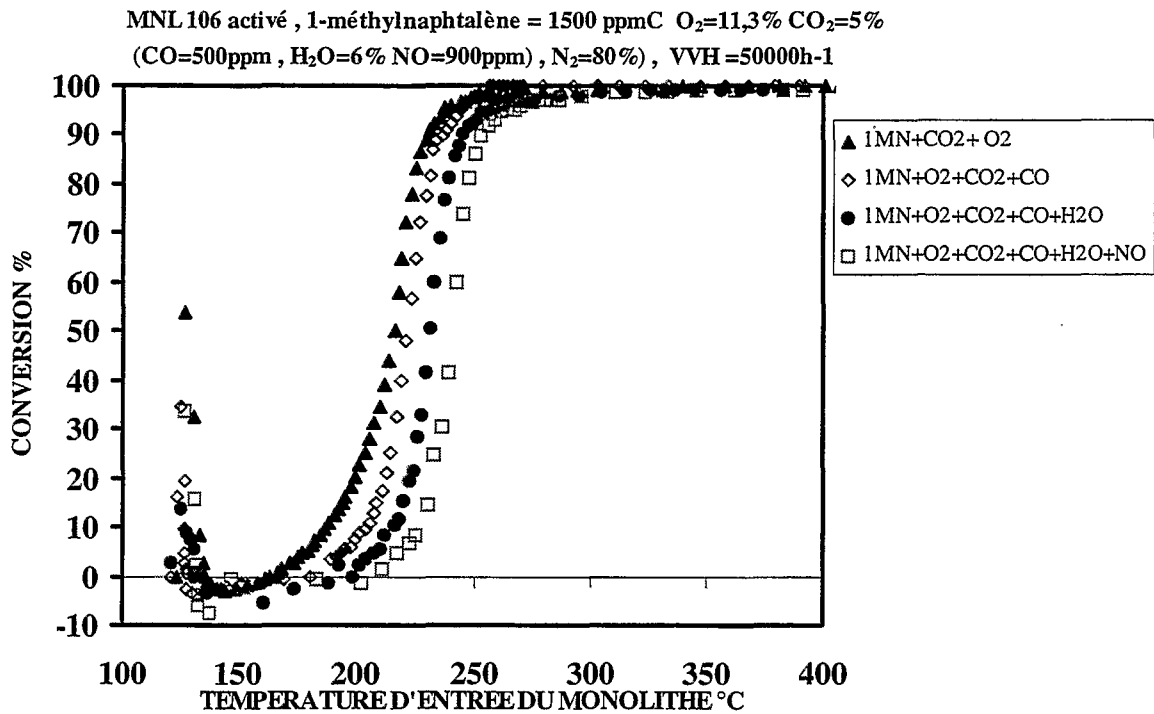


Figure 3 : Influence de la composition du mélange gazeux sur l'oxydation du 1-méthylnaphtalène (1-méthylnaphtalène=1500ppmC, O₂=11.3%, CO=500ppm, CO₂=5%, H₂O=6%, NO=900ppm, VVH=50000h⁻¹, 1%Pt/alumine).

IV. Oxydation du 1-méthylnaphtalène :

Dans ce paragraphe nous nous efforcerons de démontrer que le 1-méthylnaphtalène possède un comportement particulièrement réfractaire à l'oxydation en raison de propriétés de très forte adsorption, que l'on s'attachera à mieux quantifier. On étudiera particulièrement l'influence de sa concentration sur sa conversion et celle de CO ce qui permettra la détermination de l'ordre cinétique réactionnel du 1-méthylnaphtalène et de CO par rapport à la concentration en 1-méthylnaphtalène (dans la phase gaz).

Les figures 4 et 5 présentent les courbes de conversion du 1-méthylnaphtalène et du CO en fonction de la concentration en 1-méthylnaphtalène, dans le mélange, entre 16 et 1500ppmC.

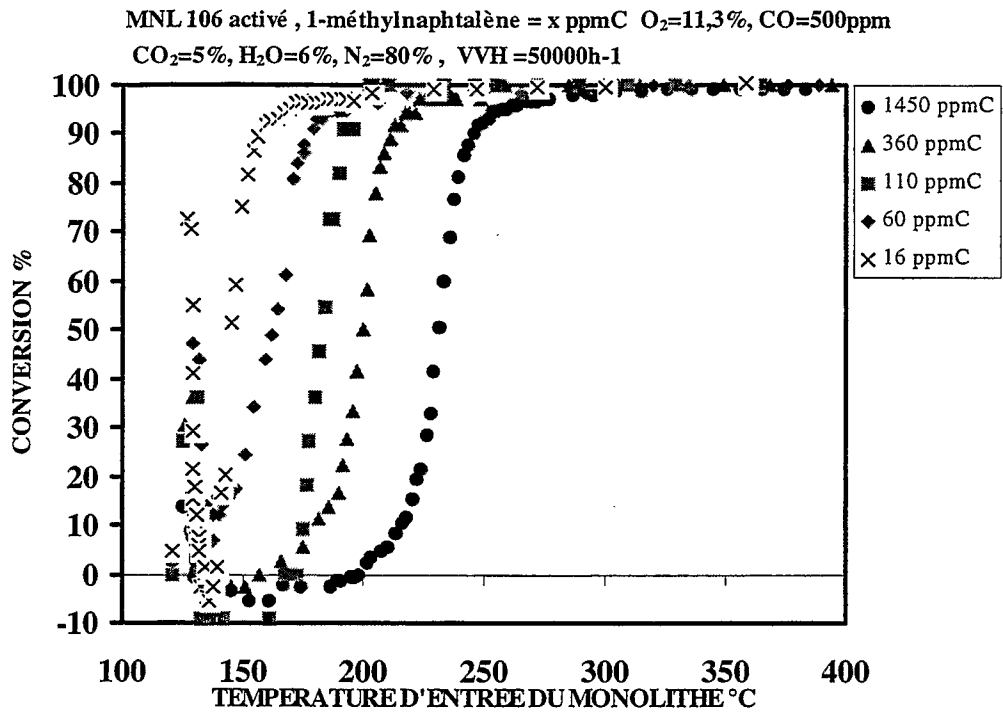


Figure 4 : Conversion du 1-méthylnaphtalène en fonction de sa concentration

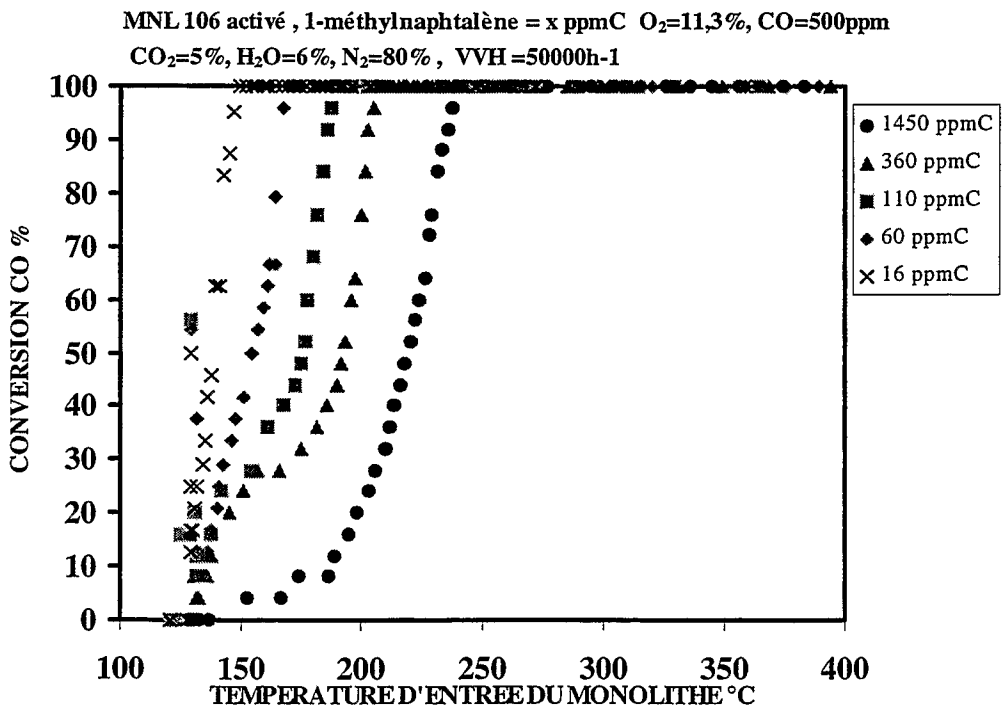


Figure 5 : Conversion du CO en fonction de la concentration en 1-méthylnaphtalène .

L'allure du faisceau de courbes de conversion du 1-méthylnaphtalène de la figure 4 illustre bien la nature réfractaire à l'oxydation de cet hydrocarbure.

Lors du basculement de la ligne de by-pass vers le catalyseur, qui correspond au début du test, on remarque que le pic d'adsorption de l'hydrocarbure à basse température est d'autant plus prononcé que la concentration est faible, ce qui correspond bien au comportement d'un composé s'adsorbant très fortement. Ensuite, selon la concentration, l'oxydation de l'hydrocarbure est plus ou moins facile. Aux très faibles pressions partielles (16 et 60 ppmC), on peut considérer que cette oxydation est assez facile (T_{10} inférieure ou égale à 150°C). Au plus fortes pressions partielles, la difficulté de conversion augmente fortement et une T_{10} de l'ordre de 250°C est finalement obtenue avec 1500 ppmC de 1-méthylnaphtalène ce qui correspond à une augmentation considérable en regard de la pression partielle en hydrocarbure (150ppm). La figure 5 permet de visualiser l'effet de cette pression partielle en hydrocarbure sur la conversion de CO. On constate que les courbes de conversions de CO présentent presque toutes une inflexion, particulièrement nette aux teneurs en méthylnaphtalène de 110 et 360 ppmC. La pente des courbes est relativement élevée à basse température ($T < 150^\circ\text{C}$) puis s'infléchit plus ou moins brutalement selon la teneur en méthylnaphtalène lorsqu'on augmente la température avant de retrouver ensuite une allure de type sigmoïde à plus haute température correspondant aux forts taux de conversions. A noter qu'en présence de 1500 ppmC d'hydrocarbure, on n'observe pas d'inflexion dans la courbe de conversion de CO. Si compare ces courbes avec celles de conversion du 1-méthylnaphtalène de la figure 4, on constatera que la conversion de CO après la zone du point d'inflexion se superpose quasiment à celle du 1-méthylnaphtalène mais qu'avant la conversion de CO apparaît légèrement plus tôt que celle du 1-méthylnaphtalène.

L'interprétation que l'on peut donner à ce phénomène est très liée à la manière dont les tests sont réalisés. En effet lors du basculement de la ligne de by-pass vers le réacteur, la surface du catalyseur est « propre ». L'adsorption de la molécule de CO se fait alors très rapidement sur les sites actifs ainsi que celle de l'oxygène. La température du catalyseur étant de 120°C, l'oxydation de CO s'effectue très rapidement, ce qui explique qu'il n'est pas possible de déterminer l'allure de la courbe aux faibles conversions et pour les faibles teneurs en méthylnaphtalène. Par la suite, lors de la montée en température, une quantité de plus en plus importante d'hydrocarbure s'accumule à la surface du catalyseur (car son oxydabilité est limitée aux faibles températures) ce qui a pour effet de limiter non seulement l'adsorption compétitive de CO mais surtout celle de l'oxygène. L'oxydation de CO devient donc plus difficile, d'où l'apparition du point d'inflexion dans la courbe. Lorsqu'on continue d'augmenter la température, on favorise ensuite l'oxydation de l'hydrocarbure, ce qui permet de réduire la compétition avec l'oxygène. L'oxydation de CO est donc très dépendante de la quantité d'hydrocarbure présente à la surface.

L'absence de point d'inflexion dans la conversion de CO lorsque la teneur en hydrocarbure est de 1500 ppmC, s'explique sans doute par le fait que la concentration en méthylnaphtalène est dès le départ suffisante pour inhiber totalement l'oxydation de CO.

Une illustration de l'effet inhibiteur du méthylnaphtalène sur son oxydation et celle de CO est donnée dans la figure 6 et se trouve résumée dans le tableau 2. Les ordres réactionnels trouvés sont nettement négatifs et sont donc tout à fait à même d'expliquer le comportement en oxydation de ces deux composés en mélange. Le caractère très inhibiteur du méthylnaphtalène sur lui même et CO est particulièrement bien mis en évidence.

A noter que les ordres sont **tous** déterminés à **T=144°C**, et que dans le cas où la concentration des réactifs ou l'allure de la courbe de conversion n'ont pas permis de déterminer l'activité catalytique de façon précise ou quantifiable, celle-ci a été extrapolée à partir de la loi d'Arrhénius reliant l'activité à la température. Il en sera de même avec les autres hydrocarbures faisant l'objet des paragraphes suivants. Par ailleurs le calcul de l'ordre réactionnel de CO est effectué en utilisant uniquement les points de la courbe de conversion situés à gauche du point d'inflexion, ce qui correspond aux plus faibles températures.

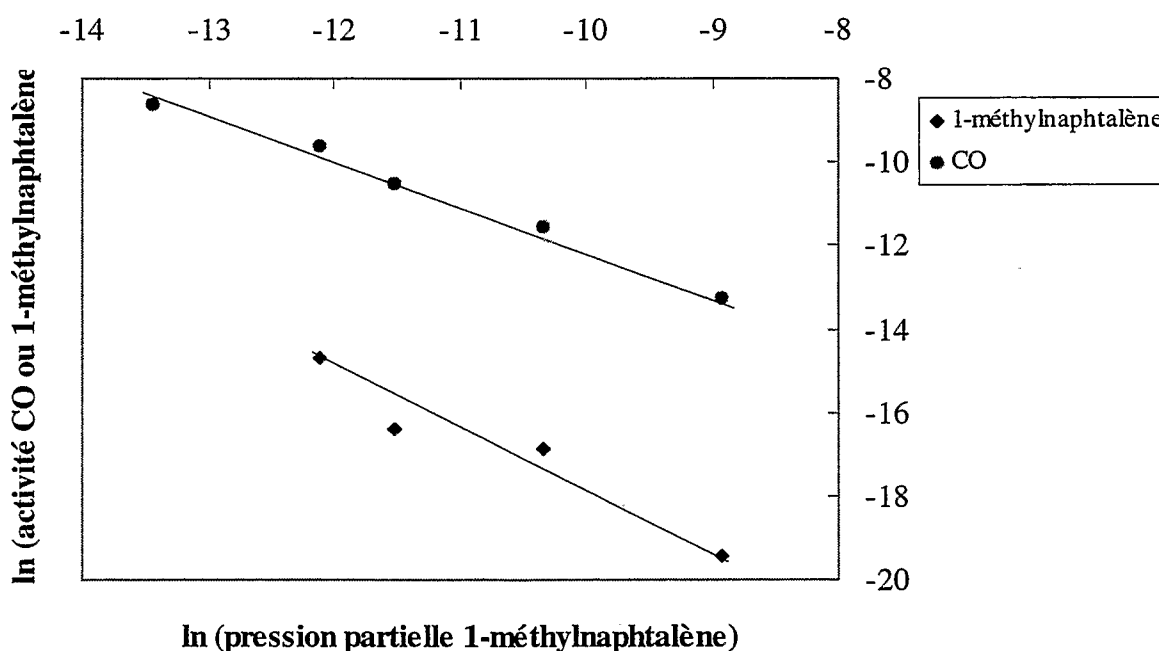


Figure 6 : Détermination des ordres réactionnels d'oxydation du 1-méthylnaphtalène et de CO par rapport à la concentration en 1-méthylnaphtalène (T=144°C)

V. Oxydation de la tétraline :

Comme on l'a vu dans le chapitre I et II, le comportement de la tétraline se rapprochait plus de celui du méthylnaphtalène que de la décaline. Il nous a donc semblé intéressant de valider les hypothèses émises pour expliquer le comportement singulier de cette molécule par rapport aux autres molécules monoaromatiques substituées (forte adsorption et formation de naphthalène comme intermédiaire d'oxydation).

Nous avons procédé avec la même logique qu'avec le 1-méthylnaphtalène. Les résultats sont présentés en figure 7, 8 et 13.

La figure 7 montre un léger effet faiblement inhibiteur de la tétraline sur son oxydation. Globalement sa T_{10} varie de 130 à 160 °C lorsque sa concentration passe de 65 à 1500 ppmC. Sur CO, l'effet est quasi-nul et correspond au domaine d'incertitude expérimentale. Les ordres réactionnels de la tétraline sur son oxydation et celle de CO sont déterminés à l'aide de la figure 13 et sont résumés dans le tableau 2. L'ordre est très légèrement négatif pour la tétraline, ce qui confirme l'hypothèse d'une forte adsorption de cette molécule, mais l'ordre sur CO étant nul montre que cette adsorption est cependant beaucoup moins forte qu'avec le méthylnaphtalène. Par ailleurs la figure 8 met en évidence le même type d'inflexion dans la courbe de conversion de CO qu'avec le méthylnaphtalène. Ici aussi et pour les mêmes raisons que précédemment., il n'est pas possible de déterminer le début de conversion y compris à la plus forte pression partielle en tétraline.

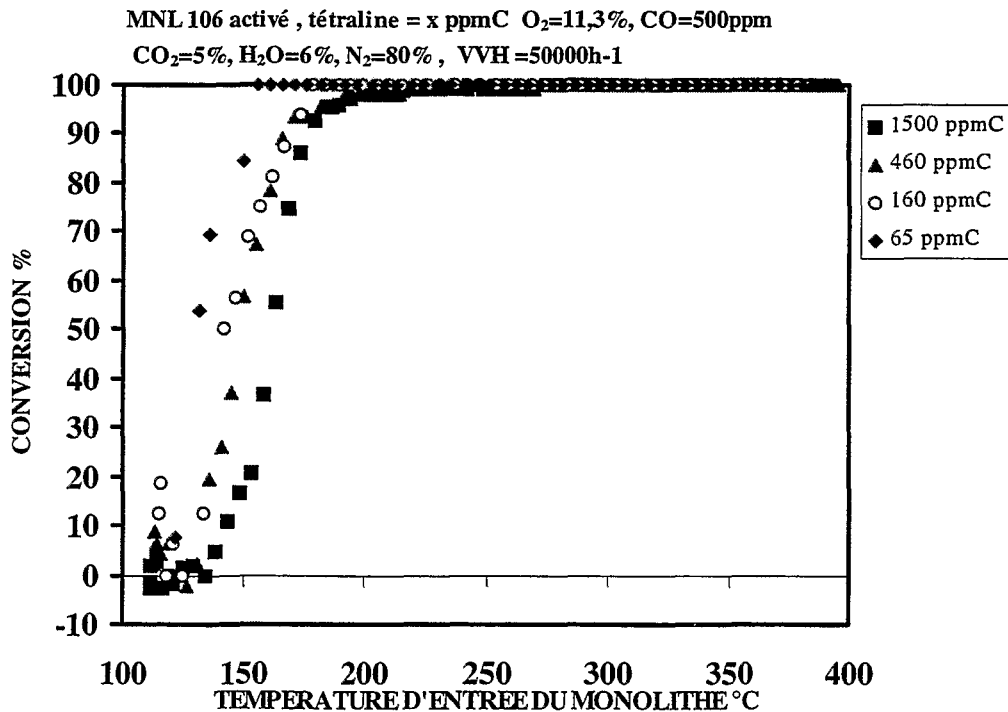


Figure 7 : Influence de la concentration en tétraline sur sa conversion

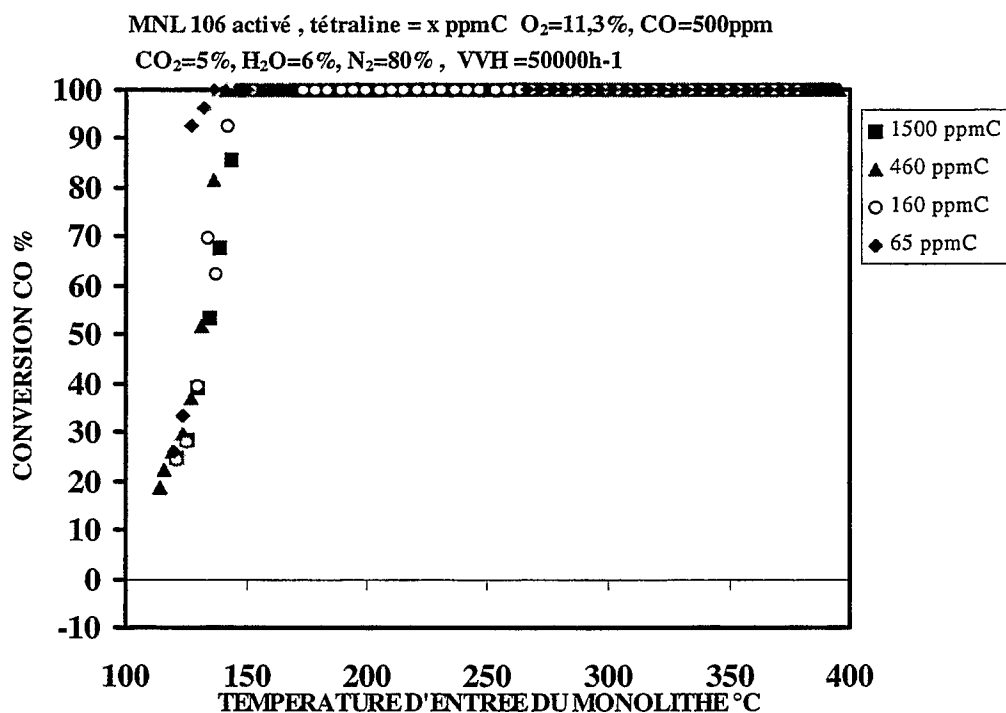


Figure 8 : Influence de la concentration en tétraline sur la conversion de CO

VI. Oxydation du benzène et du tertiobutylbenzène :

Suite aux résultats du chapitre I et de ceux obtenus dans ce chapitre avec la tétraline et le méthylnaphtalène, il est apparu intéressant d'évaluer le comportement de deux autres composés monoaromatiques, en particulier le tertiobutylbenzène dont l'oxydabilité s'est révélée plus élevée que prévue initialement pour une structure monoaromatique substituée et enfin le benzène pour établir un point de référence. L'objectif est d'essayer de montrer si dans les conditions de mélange complexe de ce chapitre on retrouve des niveaux d'activité proches pour ces deux molécules et si l'on observe une différence sur l'oxydation de CO.

Les figures 9 à 12 et 14 à 15 illustrent les résultats obtenus. On constate que comme dans le chapitre I, ces deux molécules ont un comportement très similaire, les courbes de conversion étant presque superposables pour une même concentration. Sur la conversion de CO, on retrouve ici encore la même allure de courbe de conversion qu'avec la tétraline et le méthylnaphtalène.

La détermination des ordres réactionnels ne montre pas de différence significativement importante entre ces deux molécules. Leur forte adsorption est confirmée mais aucun effet inhibiteur n'est observé sur l'oxydation de CO.

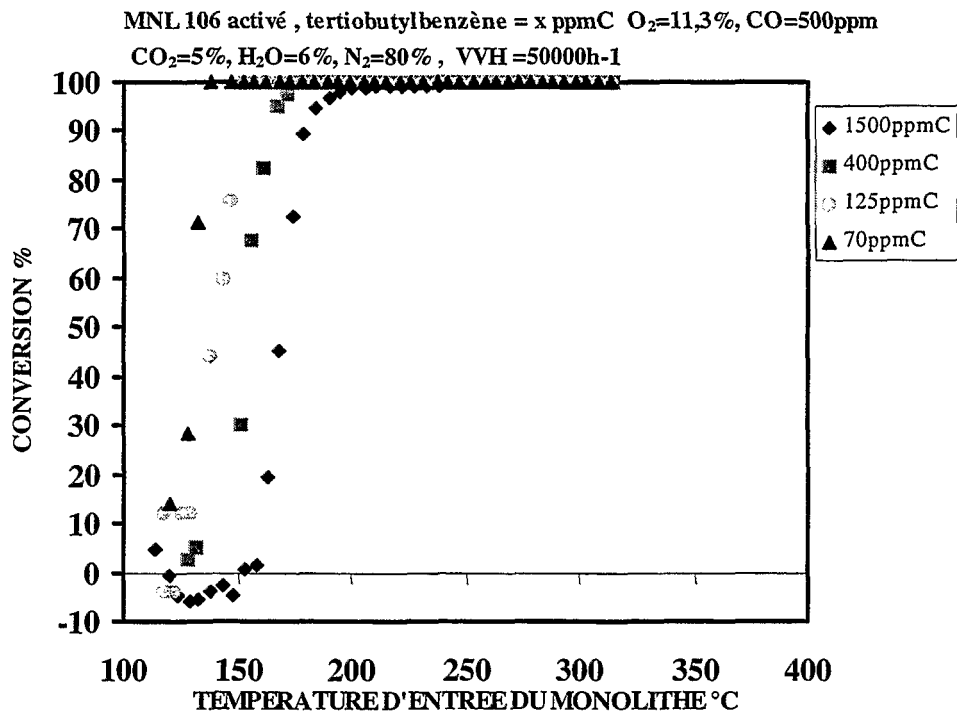


Figure 9 : Influence de la conversion en tertiobutylbenzène sur sa conversion.

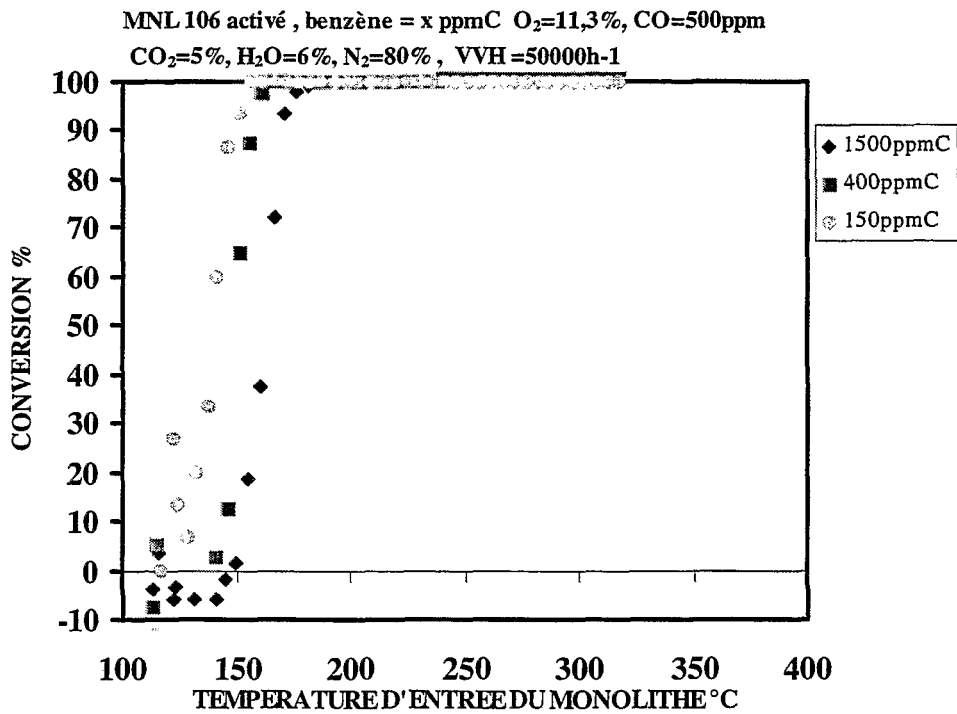


Figure 10 : Influence de la concentration en benzène sur sa conversion

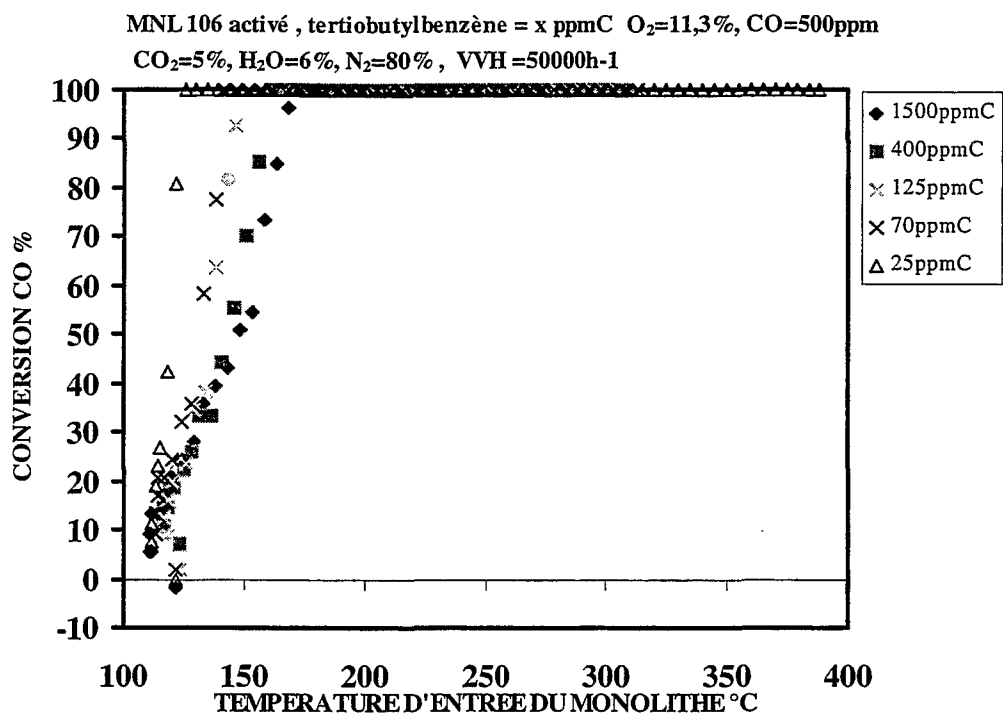


Figure 11 : Influence de la conversion du tertiobutylbenzène sur la conversion de CO.

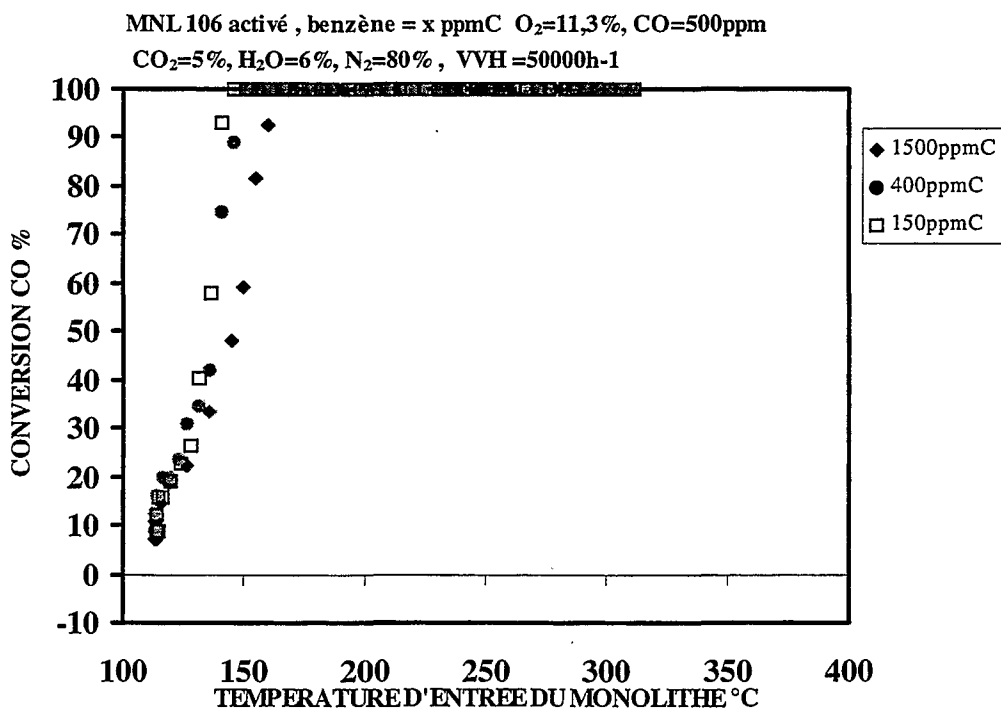


Figure 12 : Influence de la concentration en benzène sur la conversion de CO.

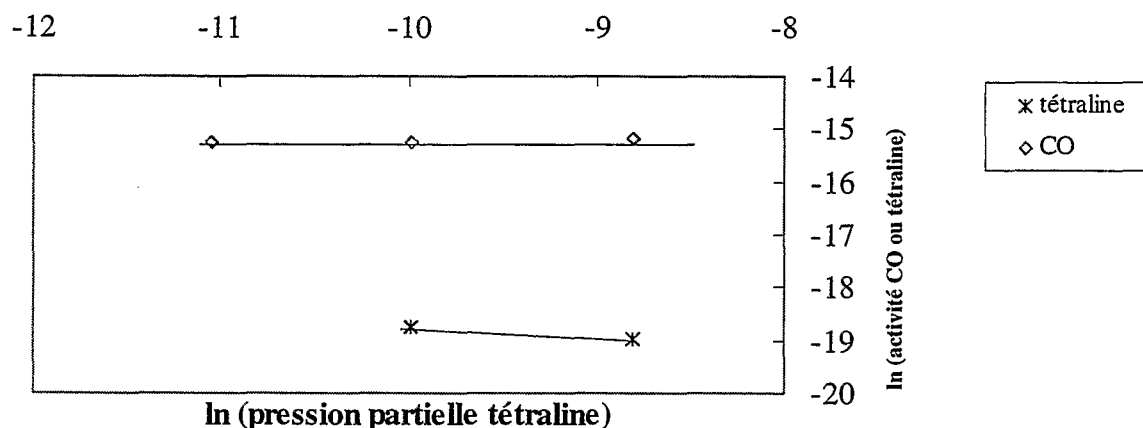


Figure 13 : Détermination des ordres réactionnels de la tétraline et de CO par rapport à la concentration en tétraline (T=144°C).

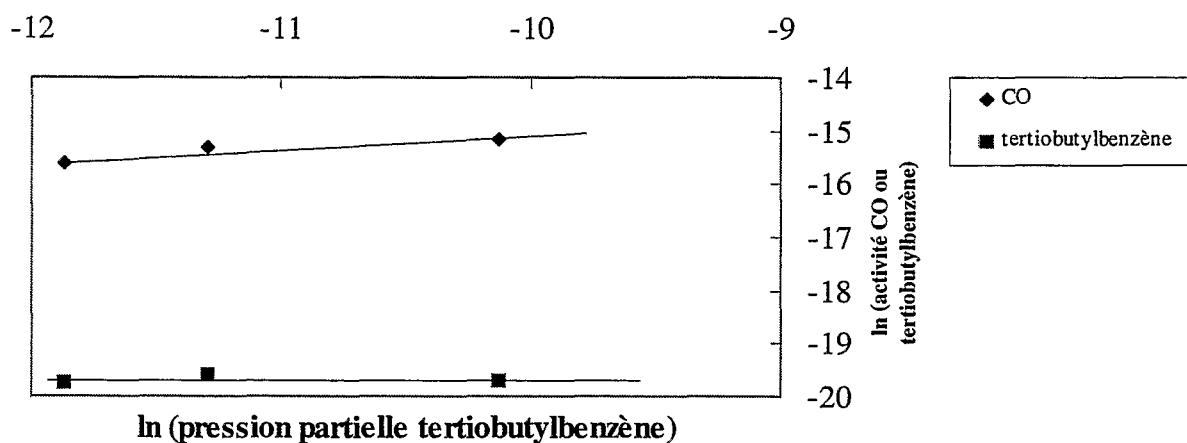


Figure 14 : Détermination des ordres réactionnels du tertibutylbenzène et de CO par rapport à la concentration en tertibutylbenzène (T=144°C).

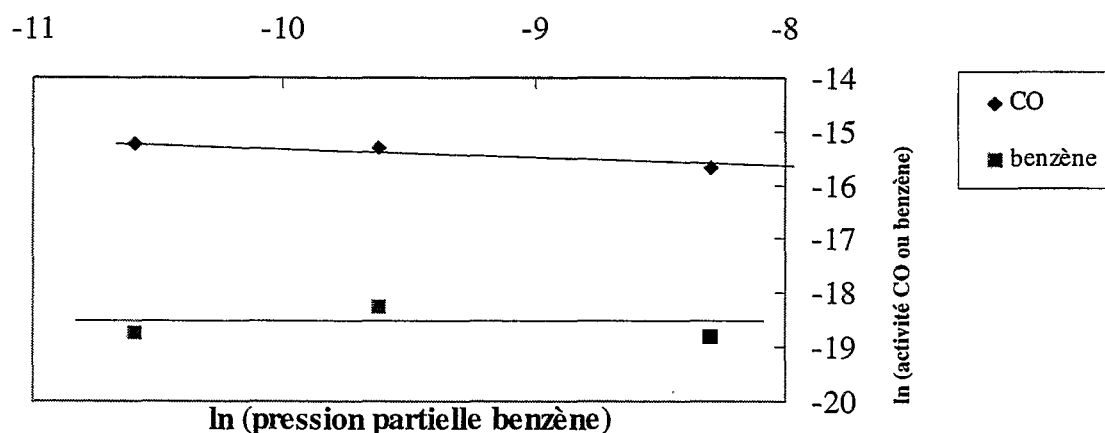


Figure 15 : Détermination des ordres réactionnels du benzène et de CO par rapport à la concentration en benzène (T=144°C).

Tableau 2 : Ordres réactionnels en hydrocarbure et CO par rapport à la concentration en hydrocarbure dans la plage 50-1500ppmC (T=144°C) obtenus à partir des fig. 6 et 13 à 15.

	Ordre hydrocarbure	Ordre CO
1-méthylnaphtalène	-1.3 ± 0.2	-1 ± 0.2
tétraline	-0.2 ± 0.2	0 ± 0.2
tertiobutylbenzène	0 ± 0.2	0.2 ± 0.2
benzène	0 ± 0.2	-0.2 ± 0.2

VII. Oxydation de mélanges binaires d'hydrocarbures :

Les résultats obtenus dans les paragraphes III à VI montrent que même en mélange complexe on observe des différences de réactivité importantes entre divers hydrocarbures. Par ailleurs, les molécules étudiées présentent toutes un caractère de forte adsorption, très bien illustré par un ordre réactionnel en hydrocarbure nul ou négatif. Le cas du méthylnaphtalène est particulièrement remarquable par ses propriétés fortement inhibitrices tant sur son oxydation que sur celle de CO.

Une autre approche possible pour illustrer le comportement plus ou moins réfractaire à l'oxydation d'un hydrocarbure est de l'étudier en présence d'une forte proportion d'un autre hydrocarbure connu pour être plus facilement oxydable mais également supposé moins fortement adsorbé ce qui permet de limiter l'effet de compétition entre les deux hydrocarbures. Ces effets ont été particulièrement bien mis en évidence avec le mélange benzène/n-hexane par Gangwal et al [1]. Dans le cadre de l'étude de mélanges binaires d'hydrocarbures, plus lourds que ceux étudiés dans la littérature, le choix du n-décane comme deuxième hydrocarbure nous est paru assez naturel. Nous avons donc évalué l'activité des mélanges suivants (le rapport indiqué est le rapport de concentration des deux hydrocarbures exprimé en poids) :

- 1-méthylnaphtalène / n-décane 10 : 90 et 2 : 98
- décaline / n-décane 10 : 90
- tertio-butylbenzène / n-décane 10 : 90

Les résultats de conversion en hydrocarbure et CO se trouvent en figures 16 et 17. On peut observer que seul le 1-méthylnaphtalène influence fortement l'oxydation du n-décane. En effet la T_{10} du n-décane passe de 143°C lorsqu'il est seul à 154°C en présence de 2% poids de méthylnaphtalène et à 184°C en présence de 10% poids de ce dernier composé. Avec la décaline et le tertio-butylbenzène l'écart de réactivité est respectivement seulement de 12 et 3°C. Néanmoins dans tous les cas l'oxydation est rendue plus difficile par la présence d'un second hydrocarbure.

MNL 106 activé , mélange HC = 1500 ppmC O₂=11,3%, CO=500ppm
 CO₂=5%, H₂O=6%, N₂=80% , VVH =50000h-1

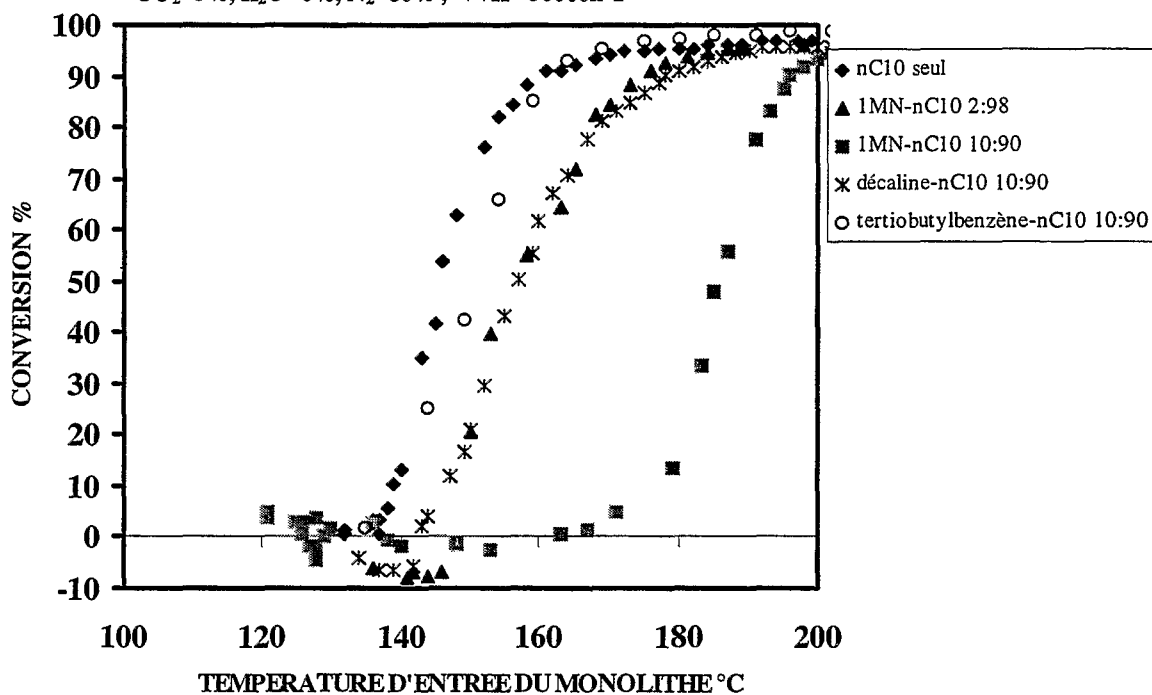


Figure 16 : Influence d'un second hydrocarbure sur la conversion du n-décane.

MNL 106 activé , mélange HC = 1500 ppmC O₂=11,3%, CO=500ppm
 CO₂=5%, H₂O=6%, N₂=80% , VVH =50000h-1

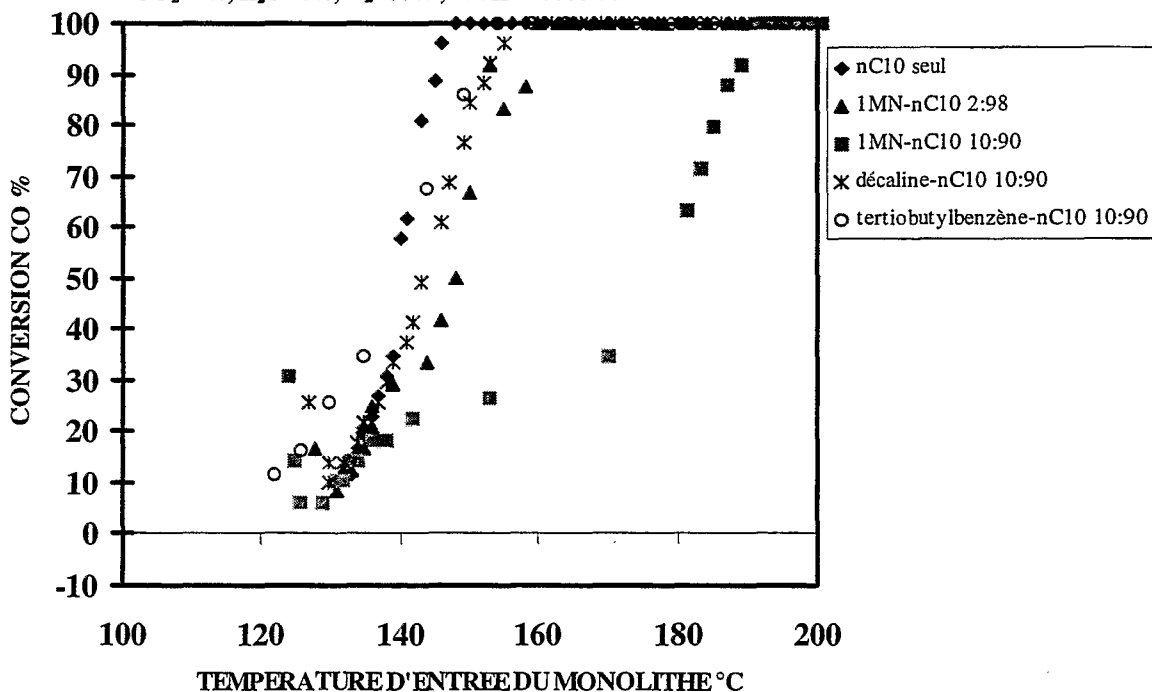


Figure 17 : Influence d'un second hydrocarbure sur la conversion de CO lors de l'oxydation de mélanges binaires d'hydrocarbures

Sur la conversion de CO, on observe les mêmes tendances que sur la conversion du n-décane.

VIII. Conclusions :

Nous avons bien illustré dans ce chapitre le caractère très inhibiteur sur son oxydation mais aussi sur celui de CO ou du n-décane du méthylnaphtalène. Avec d'autres hydrocarbures tels que la tétraline, le tertiobutylbenzène ou le benzène, on a pu vérifier que leurs ordres d'oxydation sont nuls ou légèrement négatifs ce qui confirme leur forte adsorption. Ils sont suffisamment adsorbés pour inhiber la conversion de CO, ce qui n'est en général pas du tout observé avec l'oxydation des hydrocarbures légers habituellement étudiés dans la littérature (méthane, propane).

Par ailleurs, l'influence des propriétés physiques des hydrocarbures est particulièrement bien mis en évidence puisqu'on observe des quantités importantes d'hydrocarbures se condensant sans être oxydés à basse température. La condensation est d'autant plus importante que l'hydrocarbure est lourd. Elle a un effet direct sur la conversion de CO. Elle illustre assez bien les phénomènes qui peuvent exister au démarrage d'un pot catalytique en fonctionnement réel et qui ont été rappelés dans la partie bibliographique.