

Conversion de CO en hydrocarbures sur catalyseur bifonctionnel :

Effet de la densité de contact entre Cu-ZnO-Al₂O₃ et SAPO-34

Valentin L'hospital,¹ Christophe Coudercy², Ludovic Pinard¹, Thomas Belin¹, Yannick Pouilloux¹, Pascal Fongarland³, Stéphane Loridant² and Anthony Le Valant^{1*}

¹ IC2MP, UMR 7285 CNRS, Univ. de Poitiers, 4 Rue Michel Brunet, 86022 Poitiers cedex.

² IRCELYON, UMR 5256, Univ. Claude Bernard-Lyon 1, 2 Av. A. Einstein, 69626 Villeurbanne cedex.

³ LGPC, UMR 5285 CNRS, Univ. Claude Bernard Lyon 1, 3 Rue Victor Grignard, 69626 Villeurbanne cedex.

Le gaz de synthèse (H₂ et CO) peut être converti en hydrocarbures par l'intermédiaire du méthanol sur un catalyseur bifonctionnel, composé d'un catalyseur pour la synthèse de méthanol (Cu-ZnO-Al₂O₃, noté M1) et d'une zéolithe acide (SAPO-34, noté M2) pour la conversion du méthanol en hydrocarbures (MTG ou MTO [1]). Le principal avantage de la voie directe est l'élimination des limites thermodynamiques de la synthèse du méthanol. On peut supposer que l'étape de diffusion du méthanol entre les sites métalliques (M1) et acides (M2) des catalyseurs bifonctionnels joue un rôle important dans la conversion du CO et dans la sélectivité en hydrocarbures. Afin d'évaluer l'effet de la proximité entre M1 et M2 sur la conversion du CO en hydrocarbures, différents agencements de lits catalytiques (lit en couches, noté ML et mélange aléatoire simple, noté MAS) ont été adoptés.

La performance des différents agencements de lits catalytiques est illustrée dans la Fig. 1a (T=400°C, P=30 bar et H₂/CO/Ar=2,5/1/1,2). Lorsque le catalyseur M2 est associé au catalyseur M1 (disposition ML), sans contact, la conversion de CO n'a pas changé par rapport au M1 seul. Cependant, la disparition du méthanol et du DME a été observée en faveur des hydrocarbures

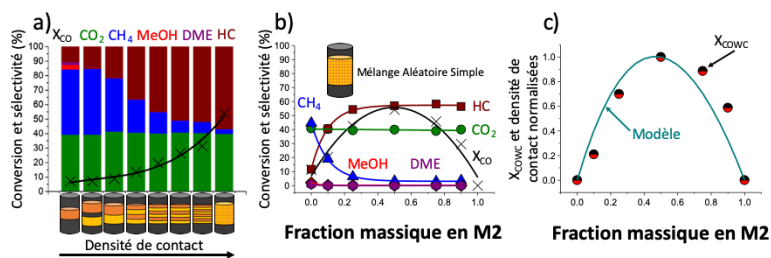


Figure 1. (a) Conversion de CO et sélectivités en fonction des différents agencements de lits catalytiques et (b) en fonction de la composition du catalyseur MAS, (c) gain de conversion de CO ($X_{CO,COWC}$) et concentration de contact calculée en fonction de la composition du catalyseur MAS (M1: orange et M2: jaune; $X_{CO,COWC}$ représente le gain de conversion de CO avec les contacts).

(avec une sélectivité significative en CH₄ et en CO₂). Lorsque les deux catalyseurs sont en contact, une augmentation de la conversion de CO et de la sélectivité en hydrocarbures ainsi qu'une diminution de la sélectivité en CH₄ ont été observées. Ce phénomène est amplifié avec l'augmentation de la densité de contact. La meilleure performance a été obtenue avec le catalyseur MAS.

L'impact de la composition du catalyseur MAS est illustré dans la Fig. 1b. La conversion de CO en fonction de la teneur en M2 présente un profil de type volcan. Aucune activité n'est observée pour M2 et peu pour M1, alors que leur combinaison met en évidence une synergie, avec un maximum de conversion de CO situé à 50 % de M2.

Pour élucider l'effet de la composition sur la conversion de CO, un modèle mathématique, permettant la quantification des contacts au sein d'un milieu polydisperse aléatoire, a été développé [2]. Les résultats expérimentaux ont été comparés aux calculs théoriques (Fig.1c). Une corrélation directe a été trouvée entre théorie et expérimentale. La densité de contact entre M1 et M2 a été identifiée comme le facteur clé des performances catalytiques.

[1] Kirilin, A.V., Dewilde, J.F. Santos, V., Chojecki, A., Scieranka, K. and Malek, A. *Ind. Eng. Chem. Res.* 56, 45 (2017).

[2] Tisseraud, C., Comminges, C., Belin, T., Ahouari, H., Soualah, A., Pouilloux, Y. and Le Valant, A. *J. Catal.* 330 (2015).