

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université MUSTAPHA Stambouli
Mascara



جامعة مصطفى إسمبولي
معسكر

Faculté des Sciences Exactes

Département de Chimie

Laboratoire de **Matériaux**, **Applications** et **Environnement**

THESE de DOCTORAT en SCIENCES

Spécialité: Chimie Appliquée

Intitulée

Elaboration et caractérisation de nouveaux matériaux et leur impact sur l'environnement

Présentée par: M^{me} Koubra ARIBI

Le 23/04/2018

Devant le jury:

Président	SAHNOUN Mohammed	Professeur	Université M. Stambouli, Mascara
Examineur	KACIMI Soufi	Professeur	Centre Universitaire, Ain-Témouchent
Examineur	BENGHALEM Abderrazak	Professeur	Université D. Liabes, Sidi Bel-Abbes
Examineur	GHEZZAR Mouffok Redouane	Professeur	Université A. Ibn Badis, Mostaganem
Examineur	BENYOUCEF Abdelghani	Professeur	Université M. Stambouli, Mascara
Invité	CORTES CORBERAN Vicente	Professeur	Institut de Catalyse et Pétrochimie, Madrid
Encadreur	GHELAMALLAH Madani	Professeur	Université M. Stambouli, Mascara

Année Universitaire: 2017-2018

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Matériaux, Applications et Environnement de l'Université Mustapha Stambouli de Mascara en collaboration avec l'Institut de Catalyse et Pétrochimie CSIC à l'Université Autonome de Madrid (Espagne).

Je remercie Monsieur le Professeur *M. GHELAMALLAH*, mon directeur de thèse, chez lequel j'ai trouvé soutien moral. Grâce à ses qualités humaines, scientifiques et sa vaste culture générale, il était fort agréable de travailler avec lui, je souhaite sincèrement donner suite à ce travail sous sa direction.

Je suis très reconnaissante envers Monsieur *V. Cortés-Corberán*, Professeur à l'Institut de Catalyse et Pétrochimie (CISC) de l'Université Autonome de Madrid de m'avoir accueilli dans son laboratoire, et de m'avoir intégré durant mes séjours au sein de leur équipe, qu'ils reçoivent ici le témoignage de toute ma considération et de mon profond respect. Je les remercie très sincèrement pour la confiance dont ils ont fait preuve à mon égard, mais aussi pour leur soutien. Je le remercie aussi pour son aide précieuse dans la partie expérimentale, ses orientations scientifiques dans la réalisation de ce travail. Les réunions et discussions que nous avons eues, ont été d'une grande utilité dans la bonne conduite de cette thèse. Je leur suis particulièrement reconnaissante pour tout ce qu'ils m'ont appris et apporté.

Je remercie Monsieur *M. SAHNOUN*, Professeur à l'université Mustapha Stambouli de Mascara, qui m'a fait l'honneur en acceptant de présider le jury de cette thèse.

Je suis très honorée par la présence dans ce jury du Professeur *S. KACIMI*, directeur du Laboratoire de Chimie Appliquée du Centre Universitaire d'Ain-Témouchent.

Que Monsieur *A. BENGHALEM*, Professeur à l'Université de Djillali Liabes de Sidi Bel-Abbes, trouve l'expression de ma profonde gratitude de m'avoir fait l'honneur de siéger dans ce jury.

Mes vifs remerciements vont également à Monsieur *M.R. GHEZZAR*, Professeur à l'Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem et Monsieur *A. BENYOUCEF*, Professeur à l'Université Mustapha Stambouli de Mascara de m'avoir fait l'honneur de siéger dans ce jury.

Je tiens à remercier Monsieur *P. GRANGER*, Professeur à l'Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (*UCCS*), Université des Sciences et Technologies de Lille, pour sa contribution technique dans la réalisation des analyses physico-chimiques, et aussi pour sa disponibilité le long des années de préparation de ma thèse.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont travaillé et qui travaillent dans l'Institut de Catalyse et Pétrochimie *CSIC* de l'Université Autonome de Madrid (Espagne) avec le Professeur *V. Cortés-Corberán*, et qui ont été prêts à toute aide: *Karén Pajaro*, *Mari Victoria Vidal Mejia* et *Nicola Pinton*.

Je remercie mon mari qui m'a supporté et encouragé fortement pendant les périodes les plus dures. Un grand merci à mes parents pour leur soutien, leur encouragement et leur sacrifice. J'aimerais souligner, par la même occasion, ma reconnaissance à toutes les personnes qui me sont chères.

Enfin, je ne saurais oublier d'exprimer mes sincères remerciements à tous ceux qui, de près ou loin, m'ont soutenu pour la réalisation de cette thèse.

Avant toute chose, je rend grâce à Dieu le tout puissant qui m'a donné une grande patience durant toute ma vie surtout lors de mes études.

Avec toute fierté, et avec tout le respect, je dédie ce modeste travail à :

Mes très chers parents
A mon époux Mustapha Kerrouche
qui m'ont toujours apporté le réconfort morale que j'ai toujours trouvé

A mes enfants Imene, Taha et Abdel Moueméne

A mes sœurs, et mes frères
A ma grand-mère
A tous mes amis (es)

Introduction générale	1
Références bibliographiques	4
Chapitre I: Synthèse bibliographique	
I.1. Introduction	5
I.2. Sources d'énergies épuisables et renouvelables	5
I.2.1. Situation mondial	5
I.2.2. Conséquences	7
I.2.3. Solutions	9
I.3. L'hydrogène	10
I.3.1. Histoire et caractéristiques	10
I.3.2. Les modes de production de l'hydrogène	12
I.2.3. Modes de stockage	13
I.4. Le vaporeformage de l'éthanol	14
I.4.1. Le choix de l'éthanol	14
a) Caractéristiques	14
b) Production	15
I.4.2. Le vaporeformage de l'éthanol	16
a) Aspects généraux	16
b) Chemin réactionnel	18
I.4.3. Désactivation	19
a) La formation de dépôts de coke	20
b) Frittage	21
I.5. Les catalyseurs pour le vaporeformage de l'éthanol	22
I.5.1. Activité des métaux	22
a) Les métaux nobles	22
b) Les métaux non nobles	23
c) Les supports	24
I.6. Les principales méthodes de préparation des catalyseurs	28
I.6.1. Méthode céramique	28
I.6.2. Méthodes de chimie douce	28
I.6.3. Influence de la méthode de préparation	29
Références bibliographiques	30

Chapitre II: Partie Expérimentale	
II.1. Introduction	35
II.2. Méthodes expérimentales de préparation des catalyseurs	35
II.2.1. Méthode sol-gel	36
II.2.2. Imprégnation EDTA-assistant	37
II.3. Produits chimiques utilisés	38
II.3. Synthèse des supports	39
II.4. Synthèse des catalyseurs par impregnation-EDTA des phases actives	41
II.5. Les Techniques de caractérisations des catalyseurs	43
II.5.1. Diffraction des rayons X	44
II.5.1.1. Principe de la méthode	44
II.5.1.2. Calcul de la taille moyenne des cristallites	44
II.5.2. La mesure des airs spécifique par la méthode (BET)	45
II.5.3. Thermoréduction Programmée sous H ₂ (TRP-H ₂)	45

II.5.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	46
II.5.5. Spectroscopie à rayon X à dispersion (EDS)	46
II.5.6. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	46
II.5.7. Thermooxydation Programmée sous O ₂ (TPO-O ₂)	47
II.6. Mesure de l'activité catalytique, l'équipement d'essai catalytique RVE	47
II.6.1. Equipe	48
II.6.2. Pompe et évaporateur	49
II.6.3. Préparation de l'échantillon de catalyseur	50
II.6.4 Le réacteur	50
II.6.5. Système d'analyse	51
II.6.6. Conditionnement de la charge de catalyseur et le réacteur	52
II.6.7. Activation du catalyseur	52
II.6.8. Les conditions de teste catalytique RVE	53
II.6.9. Calculs	54
II.6.10 Le rendement	55
II.7 Conclusion	56
Références bibliographiques	52

Chapitre III: Vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs monométalliques à base de Nickel

III.1. Introduction	59
III.2. La mesure des airs spécifiques par méthode BET	59
III.3 L'analyse structurale des catalyseurs par diffraction des rayons X	60
III.3.1.L'analyse structurale de support CeO ₂ et catalyseur Ni5Ce	60
III.3.2.L'analyse structurale de support ZrO ₂ -CeO ₂ et catalyseur Ni5ZrCe	61
III.3.3.L'analyse structurale de support ZrO ₂ et catalyseur Ni5Zr	63
III.3.4.L'analyse structurale de support La ₂ O ₃ et catalyseur Ni5La	64
III.3.5.L'analyse structurale de support ZrO ₂ -La ₂ O ₃ et catalyseur Ni5ZrLa	65
III.4. Microscopie électronique à balayage MEB-EDS	67
III.5. Réduction en température programmée RTPH ₂	70
III.6. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourier IR-TF	72
III.7. L'étude des performances catalytiques des catalyseur pour reformage à la vapeur de l'éthanol	74
III.7.1. Tests catalytiques du réaction phase homogène pour reformage à la vapeur de l'éthanol	75
III.7.2. Tests catalytiques balayage de température sur Ni5Ce pour reformage à la vapeur de l'éthanol	77
III.7.3. Tests isothermique à 500 °C sur Ni5Ce pour reformage à la vapeur de l'éthanol	80
III.7.4. Tests catalytiques balayage de température sur Ni5Zr pour reformage à la vapeur de l'éthanol	82
III.7.5. Tests isothermique à 500 °C sur Ni5Zr pour reformage à la vapeur de l'éthanol	85
III.7.6. Tests catalytiques balayage de température sur Ni5ZrCe pour reformage à la vapeur de l'éthanol	88
III.7.7. Tests isothermique à 500 °C sur Ni5ZrCe pour reformage à la vapeur de l'éthanol	91
III.7.8. Tests catalytiques balayage de température sur Ni5La pour reformage à la	93

vapeur de l'éthanol	
III.7.9. Tests isothermique à 500 °C sur Ni5La pour reformage à la vapeur de l'éthanol	96
III.7.10. Tests isothermique régénérée à 500 °C sur Ni5La pour reformage à la vapeur de l'éthanol	99
III.7.11. Tests catalytiques balayage de température sur Ni5ZrLa pour reformage à la vapeur de l'éthanol	101
III.7.12. Tests isothermique à 500 °C sur Ni5ZrLa pour reformage à la vapeur de l'éthanol	103
III.8. Comparaison des performances des catalyseurs à base De Nickel	106
III.9. Caractérisation des catalyseurs après test	109
III.9.1. Evaluation de la présence d'espèces carbonées par MEB-EDS	109
III.9.2. Caractérisation des catalyseurs après test réactionnel par oxydation en température programmée (OTP)	112
III.10. Conclusion	113
Références bibliographiques	116

Chapitre IV : Vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs monométalliques à base de Cobalt

IV.1. Introduction	119
IV.2. Étude de la surface des catalyseurs imprégnés séchés à base du cobalt	119
IV.3. L'analyse structurale des catalyseurs par diffraction de rayons X	120
IV.3.1.L'analyse structurale des catalyseurs de support CeO ₂ et catalyseur Co7.5Ce	120
IV.3.2.L'analyse structurale des catalyseurs de support ZrO ₂ et catalyseur Co7.5Zr	121
IV.3.3.L'analyse structurale des catalyseurs de support ZrO ₂ -CeO ₂ et catalyseur Co7.5ZrCe	122
IV.3.4.L'analyse structurale des catalyseurs de support La ₂ O ₃ et catalyseur Co7.5La	123
IV.3.51.L'analyse structurale des catalyseurs de support ZrO ₂ -La ₂ O ₃ et catalyseur Co7.5ZrLa	125
IV.4. Microscopie électronique à balayage-EDS	126
IV.5. L'analyse par réduction en température programmée RTPH ₂	129
IV.6.L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrée (IR-TF)	131
IV.7. L'étude des performances catalytiques des catalyseurs pour reformage à la vapeur de l'éthanol	133
IV.7.1. Tests catalytiques balayage de température sur Co7.5Ce pour reformage à la vapeur de l'éthanol	133
IV.7.2. Tests isothermique à 500 °C sur Ni5Ce pour reformage à la vapeur de l'éthanol	136
IV.7.3. Tests catalytiques balayage de température sur Co7.5La pour reformage à la vapeur de l'éthanol	139
IV.7.4. Tests isothermique à 500 °C sur Co7.5La pour reformage à la vapeur de l'éthanol	142
IV.7.5. Tests catalytiques isothermique de température sur Co7.5ZrCe pour reformage à la vapeur de l'éthanol	145
IV.7.6. Tests isothermique régénéré à 500 °C sur Co7.5ZrCe pour reformage à la vapeur de l'éthanol	148
IV.7.7. Tests isothermique à 500 °C sur le catalyseur Co7.5ZrLa pour reformage à la vapeur de l'éthanol	151
IV.8. Comparaison des performances des catalyseurs à base de Cobalt	153

IV.9. Conclusion	155
Références bibliographiques	157

Chapitre V: Vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs bimétalliques à base du Nickel-Cobalt

V.1. Introduction	158
V.2. La mesure des aires spécifiques par la méthode BET	158
V.3. L'analyse structurale des catalyseurs par diffraction de rayons X	159
V.3.1. L'analyse structurale de support CeO ₂ et catalyseur Ni _{2.5} Co _{3.75} Ce	159
V.3.2. L'analyse structurale de support ZrO ₂ -CeO ₂ et catalyseur Ni _{2.5} Co _{3.75} ZrCe	160
V.3.3. L'analyse structurale de support La ₂ O ₃ et catalyseur Ni _{2.5} Co _{3.75} La	161
V.3.4. L'analyse structurale de support ZrO ₂ -La ₂ O ₃ et catalyseur Ni _{2.25} Co _{3.75} ZrLa	163
V.4. Microscopie électronique à balayage-EDS	164
V.5. L'analyse par réduction en température programmée RTPH ₂	167
V.6. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)	168
V.7. L'étude des performances catalytiques des catalyseurs pour reformage à la vapeur de l'éthanol	170
V.7.1. Tests catalytiques balayage de température sur Ni _{2.5} Co _{3.75} Ce pour reformage à la vapeur d'éthanol	171
V.7.2. Test isothermique à 500 °C sur le catalytique Ni _{2.5} Co _{3.75} La pour reformage à vapeur de l'éthanol	174
V.7.3. Test isothermique régénéré à 500°C sur le catalytique Ni _{2.5} Co _{3.75} La pour le reformage à la vapeur de l'éthanol	177
V.8. Comparaison des performances des catalyseurs bimétalliques à base de Nickel et de Cobalt	180
V.9. Conclusion	181
Références Bibliographiques	184

Conclusion générale 185

Annexes 189

Chapitre I

Figure I.1. Evolution de la consommation mondiale d'énergie depuis 1850 et projection jusqu'en 2100

Figure I.2. Répartition de la production d'éthanol dans le monde en 2006

Figure I.3. Le réseau des réactions qui ont lieu dans la réforme de l'éthanol

Figure I.4. Etapes du mécanisme du RVE sur la surface du catalyseur

Figure I.5. Mécanisme E1 pour la déshydratation de l'éthanol en C₂H₄

Figure I.6. Mécanisme E2 pour la déshydratation de l'éthanol

Figure I.7. Mécanisme pour la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde

Chapitre II

Figure II.1. Description schématique du processus de polymérisation sol-gel

Figure II.2. Schéma de préparation des catalyseurs Ni/MA par imprégnation classique et NiE/MA par imprégnation-EDTA

Figure II.3. Four de calcination (BROTHERM FURNACES)

Figure II.4. Méthode d'imprégnation-EDTA des catalyseurs

Figure II.5. Montage de synthèse, photo des échantillons avant et après calcinations

Figure II.6. Schéma représente une raie de diffraction La formule de Scherrer

Figure II.7. L'appareil IRTF (Agilent Technologies Cary 630 FTIR)

Figure II.8. Schéma du dispositif expérimental utilisé dans le reformage à la vapeur de l'éthanol RVE

Figure II.9. Microactivity reference PID

Figure II.10. Réacteur et thermocouple Eng & Tech A) et B) à l'intérieur de l'équipe

Figure II.11. Système d'analyse

Figure II.12. Schéma typique de la Charge Réacteur

Figure II.13. Schéma typique des étapes de test catalytique RVE

Chapitre III

Figure III.1. Analyses DRX du support CeO₂, catalyseur Ni₅Ce avant et après réaction

Figure III.2. Analyses DRX du support ZrO_2-CeO_2 , catalyseur Ni5ZrCe avant et après réaction

Figure III.3: Analyses DRX du support ZrO_2 , catalyseur Ni5Zr avant et après réaction

Figure III.4. Analyses DRX du support La_2O_3 , catalyseur Ni5La avant et après réaction

Figure III.5. Analyses DRX du support $ZrO_2-La_2O_3$, catalyseur Ni5ZrLa avant et après réaction

Figure III.6. MEB-EDS des catalyseurs avant test (a) Ni5Ce, (b) Ni5CeZr et (c) Ni5Zr

Figure III.7. MEB-EDX des catalyseurs avant test (d) Ni5La, (e) Ni5LaZr

Figure III.8. Profile RTPH₂ des catalyseurs avant test (a) Ni5Ce, (b) Ni5Ce-Zr, (c) Ni5Zr, (d) Ni5La et (e) Ni5LaZr

Figure III.9. Les spectres IR-TF de Ni5Ce avant et après calcination

Figure III.10. Les spectres IR-TF de Ni5La avant et après calcination

Figure III.9. RVE sans catalyseur à 500, 550, 600 et 650 °C

Figure III.10. Réaction RVE en phase homogène

Figure III.11, 12 Test balayage de la température sur Ni5Ce

Figure III.13, 14. Test isothermique à 500 °C sur Ni5Ce

Figure III.15. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur Ni5Ce

Figure III.16, 17. Test balayage de la température sur Ni5Zr.

Figure III.18, 19. Test isothermique à 500 °C sur Ni5Zr à 500 °C

Figure III.20. Le chemin réactionnel pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur Ni5Zr

Figure III.21, 22. Test balayage de la température sur Ni5CeZr

Figure III.23, 24. Test isothermique à 500 °C sur Ni5CeZr

Figure III.25. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur Ni5CeZr

Figure III.26, 27. Test balayage de la température sur Ni5La

Figure III.28, 29. Test isothermique à 500 °C sur Ni5La₂O₃

Figure III.30. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur Ni5La

Figure III.31, 32. Test isothermique régénéré à 500 °C sur Ni5La-Rég

Figure III.33, 34. Test balayage de la température sur Ni5LaZr

Figure III.35, 36. Test isothermique à 500 °C sur Ni5LaZr

Figure III.37. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur Ni5LaZr

Figure III.38. La comparaison des performances des catalyseurs à base du Nickel

Figure III.39. MEB-EDS de catalyseur Ni5Ce après test isothermique à 500 °C

Figure III.40. MEB-EDS de catalyseur Ni5CeZr après test isothermique à 500 °C

Figure III.41. MEB-EDS de catalyseur Ni5Zr après teste isothermique à 500 °C

Figure III.42. Profile TPO du catalyseur Ni5La après réaction à 500 °C, pendant 12 heures

Figure III.43. Profile TPO du catalyseur Ni5LaZr après réaction à 500 °C, pendant 6 heures

Figure III.44. Profile TPO des catalyseurs (a) Ni5La et (b) Ni5LaZr

Chapitre IV

Figure IV.1. Analyses DRX du support CeO₂, catalyseur Co7.5Ce

Figure IV.2. Analyses DRX du support ZrO₂, catalyseur Co7.5Zr

Figure IV.3. Analyses DRX du support ZrO₂-CeO₂, catalyseur Co7.5ZrCe

Figure IV.4. Analyses DRX du support La₂O₃, catalyseur Co7.5La

Figure IV.5. Analyses DRX du support ZrO₂-La₂O₃, catalyseur Co7.5ZrLa

Figure IV.6. MEB-EDS des catalyseurs avant teste (a) Co7.5Ce et (b) Co7.5CeZr

Figure IV.7. MEB-EDS des catalyseurs avant test (c) Co7.5La et (d) Co7.5LaZr

Figure IV.8. Profile RTPH₂ de Catalyseur Co7.5Ce, Co7.5CeZr, Co7.5La et Co7.5La₂Zr

Figure IV.9. Spectres IR de Xérogél Co7.5Ce

Figure IV.10. Spectres IR de catalyseur Co7.5ZrLa, (a) avant calcination (b) après calcination

Figure IV.11, 12. Test balayage de la température sur Co_{7.5}Ce

Figure IV.13, 14. Test isothermique à 500 °C sur Co_{7.5}Ce

Figure IV.15. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur Co_{7.5}Ce

Figure IV.16, 17. Test balayage de la température sur Co_{7.5}La

Figure IV.18, 19. Test isothermique à 500 °C sur Co_{7.5}La

Figure IV.20. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur Co_{7.5}La

Figure IV.21, 22. Test isothermique à 500 °C sur Co₅ZrCe à 500 °C

Figure IV.23. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur sur le catalyseur Co_{7.5}CeZr

Figure IV.24, 25. Le test isothermique régénéré à 500 °C sur Co_{7.5}ZrCe-Rég

Figure IV.26, 27. Le test isothermique à 500 °C sur Co_{7.5}ZrLa

Figure IV.28. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur Co_{7.5}ZrL

Figure IV.29. La comparaison des performances des catalyseurs à base du Cobalt

Chapitre V

Figure V.1. Analyses DRX du support CeO₂, catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce

Figure V.2. Analyses DRX du support ZrO₂-CeO₂, catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}ZrCe

Figure V.3. Analyses DRX du support La₂O₃, catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}La

Figure V.4. Analyses DRX du support ZrO₂-La₂O₃, catalyseur Ni_{2.25}Co_{3.75}ZrLa

Figure V.5. MEB- EDS de catalyseur Ni-Co supportées par CeO₂ et CeO₂-ZrO

Figure V.6 . MEB-EDS de catalyseur Ni-Co supportées par La₂O₃ et La₂O₃-ZrO₂

Figure V.7. Profile RTPH₂ des Catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce, Ni_{2.5}Co_{3.75}ZrCe, Ni_{2.5}Co_{3.75}La et Ni_{2.5}Co_{3.75}ZrLa

Figure IV.8. Spectres IR de catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}ZrLa, (a) avant calcination (b) après calcination

Figure IV.9. Spectres IR de catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}ZrLa, (a) avant calcination (b) après calcination

Figure V.10, 11. Test balayage de la température sur Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce

Figure V.12. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur sur le catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce

Figure V.13, 14. Test balayage de la température sur Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce

Figure V.15. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur sur le catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce

Figure V.16, 17. Le test isothermique r à 500 °C sur Ni_{2.5}Co_{3.75}La

Figure V.18, 19. Le test isothermique régénéré à 500 °C sur Ni_{2.5}Co_{3.75}La-Rég.

Figure V.20. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur sur le catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}La

Annexes

Figure. A.6. DRX du carbure de silicium SiC

Figure .A.1. Exemple d'un bilon du test isothermique sur Ni₅Ce à 500 °C

Figure .A. 2. Exemple d'un bilon du test isothermique sur Ni₅Ce à 500 °C (30min)

Figure .A.3. Exemple d'un bilon du test balayage sur Ni₅Ce

Figure .A.4. Exemple d'un bilon du test balayage sur Ni₅Ce (test à 500 °C)

Chapitre I

Tableau I.1. Scénario de référence pour l’approvisionnement en énergie primaire

Tableau I.2. Scénario référence pour l’approvisionnement en énergie primaire

Tableau I.3. Ordre de grandeur des réserves énergétiques en milliards de tonnes équivalent pétrole (Gtep)

Tableau I.4. Composition du « Forçage radiatif supplémentaire »

Tableau I.5. Comparaison de l’H₂ avec des combustibles traditionnels

Tableau I.6. Production mondiale d’hydrogène (2000): 500 milliards de Nm³ soit 45 millions de tonnes/an

Tableau I.7. Coût de production de différents carburants

Chapitre II

Tableau II.1. Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Tableau II.2. Composition molaire des supports

Tableau II.3. La composition molaire des catalyseurs imprégnés

Tableau II.4. L’abréviation utilisée des équations de calculs

Chapitre III

Tableau III.1. Surfaces spécifiques des catalyseurs à base de nickel

Tableau III.2. Les principales Phases détectées par DRX

Tableau III.3 . Taille des cristallites des différentes phases d’oxydes métalliques

Tableau III.4. Taille des cristallites des différentes phases des supports

Tableau III.5. La teneur réelle en pourcentage atomique de catalyseur en Ni

Tableau III.6. La teneur réelle en pourcentage atomique de catalyseur en supports ZrO₂,CeO₂ et La₂O₃

Chapitre IV

Tableau IV.1. Surfaces spécifiques des catalyseurs à base de cobalt

Tableau IV.2. Les principales Phases détectées par DRX

Tableau IV .3. Taille des cristallites des différentes phases des supports

Tableau IV.4. La teneur réelle en pourcentage atomique de catalyseur en Cobalt

Tableau IV.5. La teneur réelle en pourcentage atomique de catalyseur

Tableau IV.6. La consommation d'hydrogène des catalyseurs $\text{Co}_{7.5}\text{Ce}$, $\text{Co}_{7.5}\text{CeZr}$, $\text{Co}_{7.5}\text{Zr}$, $\text{Co}_{7.5}\text{La}$ et $\text{Co}_{7.5}\text{LaZr}$

Chapitre V

Tableau V.1. Surfaces spécifiques des catalyseurs à base de bimétallique nickel-cobalt

Tableau V.2. Les principales Phases détectées par DRX

Tableau V.3. Taille des cristallites des différentes phases des supports

Tableau V.4. La teneur réelle en pourcentage atomique de catalyseur en nickel et cobalt

Tableau V.5. La teneur réelle en pourcentage atomique des catalyseurs bimétalliques.

Tableau V.6. La consommation d'hydrogène des catalyseurs $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{Ce}$, $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{ZrCe}$, $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{Zr}$, $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{La}$ et $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{ZrLa}$

Introduction générale

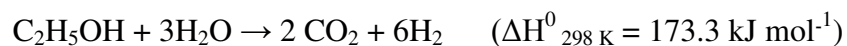
Afin de pouvoir maintenir ou même mondialiser notre mode de développement fortement dépendant d'une énergie fossile en raréfaction et qui empoisonne notre planète, nous devrions découvrir rapidement des sources d'énergie alternatives, abondantes, peu chères et propres dans un délai maximum de quelques dizaines d'années. L'hydrogène apparaît comme une alternative sérieuse pour devenir le vecteur énergétique de demain. Il semble inépuisable et il est présent partout sous forme d'eau. Il peut donc être produit dans le monde entier, ce qui résout les tensions économiques et sociopolitiques entre les pays. De plus, il ne crée, a priori, aucune pollution. L'hydrogène semble donc idéal mais cette vision est extrêmement simpliste et ne prend pas en compte les diverses difficultés rencontrées au cours de sa production, son stockage, sa distribution et son utilisation.

L'hydrogène pourrait être la clef de l'utilisation des énergies renouvelables en permettant le stockage de cette énergie sous une forme chimique pour une utilisation ultérieure. La combustion de l'hydrogène avec l'oxygène ne produit que de l'eau et fait donc de l'hydrogène un vecteur énergétique.

Le vaporeformage est le procédé le plus développé et le moins coûteux pour la production d'hydrogène à grande échelle. C'est un procédé pétrochimique de transformation des hydrocarbures (gaz naturel ou naphthas) ou des composés hydrogénés par la vapeur d'eau.

Les alcools sont également utilisés comme composés hydrogénés dans la réaction de vaporeformage. En particulier l'éthanol, beaucoup moins toxique que le méthanol est un combustible de choix puisqu'il représente une agro-ressource pouvant être produite par transformation de la biomasse (blé, betterave à sucre, paille...), ce qui en fait une source d'énergie renouvelable. De plus, ses moyens de transport, stockage et de distribution sont relativement simples. L'utilisation intensive de l'éthanol aurait donc un double impact, tout d'abord économique (maintenance et création d'emploi dans le milieu rural et celui de l'industrie) et environnemental.

Le vaporeformage de l'éthanol (ESR) est un processus qui consiste à convertir un mélange d'un rapport molaire de 1:3 d'éthanol et d'eau en hydrogène et dioxyde de carbone, comme seuls produits, suivant la réaction:



L'ESR réel implique un réseau complexe de réaction, dans lequel les voies réactionnelles sont fortement influencées par la nature des catalyseurs et des conditions de fonctionnement. Les points les plus importants à prendre en considération dans la conception

d'un catalyseur de vaporeformage de l'éthanol seront:

- i) l'efficacité de la conversion de l'éthanol
- ii) la sélectivité pour l'hydrogène
- iii) la réduction des produits non-favorable tels que CO qui désactive le catalyseur.

De plus, afin de réduire la consommation d'énergie, le catalyseur doit permettre la conversion de l'éthanol à basse température.

Les catalyseurs à base de métaux de transition, en particulier de nickel [1, 2] et de cobalt [3-4] sont considérés comme les plus prometteurs pour la réaction d'ESR.

Des rendements de conversion d'éthanol à basse température avec une sélectivité en H₂ comparables à celles de catalyseurs à base de métaux nobles tels que Rh, ont pu être obtenus [5,6]. Toutefois, le défaut majeur des catalyseurs de métaux de transition reste leur propension à se désactiver par frittage [7] et à former du coke [8,9]. L'utilisation du catalyseur bimétallique [10-11] sur des supports d'oxyde métallique [12-14] peut améliorer la stabilité du catalyseur. Des études récentes ont montré qu'un substrat de ZrO₂, CeO₂ et La₂O₃ peut considérablement améliorer l'efficacité de la réaction de conversion de l'éthanol et la sélectivité en hydrogène sur un catalyseur à base de Ni et Co à basse température [10, 15,16].

Cependant, l'utilisation de catalyseurs bimétalliques rend le système plus compliqué à étudier en raison de la différence des activités catalytiques des deux métaux et leur interaction avec le support. Le but de ce travail est de comprendre l'influence des catalyseurs monométalliques à bases de nickel, de cobalt et des catalyseurs bimétalliques Ni-Co sur activité, sélectivité en hydrogène et le mécanisme de la réaction d'ESR. Ce système est synthétisé par la méthode sol-gel (supports) et imprégnation des phases actives par la méthode imprégnation-EDTA.

Notre travail sera présenté comme suit :

Dans le chapitre I de cette thèse, le contexte énergétique, les solutions et l'état de l'art du vaporeformage de l'éthanol sont exposés. Les techniques de caractérisation et le montage réactionnel utilisés sont présentés dans le chapitre II.

Dans le chapitre III, nous avons étudié les caractérisations par différentes méthodes de caractérisation des catalyseurs et nous chercherons à établir une activité, une stabilité et un possible schéma des différentes étapes de la réaction de vaporeformage de l'éthanol avec ou sans catalyseur monométalliques à base de nickel Ni supporté sur l'oxyde de zirconium ZrO₂,

l'oxyde de cérium CeO_2 , l'oxyde de lanthane La_2O_3 , l'oxyde mixte de zirconium cérium $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ et l'oxyde mixte de zirconium lanthane $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$.

L'effet des catalyseurs monométalliques à base du cobalt Co supportés sur l'oxyde de zirconium ZrO_2 , l'oxyde de cérium CeO_2 , l'oxyde de lanthane La_2O_3 , l'oxyde mixte de zirconium cérium $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ et l'oxyde mixte de zirconium lanthane $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, sur la réaction de vaporeformage de l'éthanol sera présenté dans le chapitre IV.

Le chapitre V porte sur la formulation d'un catalyseur bimétallique à base de nickel et de cobalt Ni-Co actif, sélectif et stable pour la production d'hydrogène à partir de l'éthanol.

Enfin, nous concluons en proposant quelques perspectives.

Références Bibliographique

- [1] A. Bshish, Z. Yahkkob, B. Narayanan, R. Ramakrishnan, A. Ebshish, Review Chemistry 65 (3) (2011) 251
- [2] D.Binlin , Z.Hua , C.Guomii, W.Zilong , J.Bo ,W.Kaiqiang , C.Haisheng , X.Yujie , International Journal of Hydrogen Energy 42(42) (2017) 26217
- [3] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima, Catalysis Letters 48(1997) 223
- [4] C.Josh Y.Z , L.Chin-Ling , H. Kuan-Fu, H. Hsin-Hua, Y.Shen-Wei, W.Chen-Bin, International Journal of Hydrogen Energy 39(11) (2014) 5653
- [5] H. Idriss, M. Scott, J. Llorca , S. Chan, W.Chiu, P. Sheng, A. Yee, M. Blackford, S. Pas, A. Hill, F. Alamgir, R. Rettew, C. Petersburg, S. Senanayake, M. Barteau, ChemSusChem, 1 (2008) 905
- [6] J.C. Vargas, E. Vanhaecke, A.C. Roger ,A. Kiennemann, Studies in Surface Science and Catalysis, 147(2004) 115
- [7] A. Ashok, A. Kumar, R. Bhosale M. AliSaleh Saad, F. AlMomani, F.Tarlochan, International Journal of Hydrogen Energy 42(37) (2017) 23464
- [8] P. B Cristina, S. Quitete , Renata , P. A. Tavares Roberto Carlos , P. Bittencourt, Mariana , M. V. M. Souza, Catalysis Letters 146 (2016) 1435
- [9] R. Trane, S. Dahl, MS Skjøth-Rasmussen , AD Jensen International Journal of Hydrogen Energy 37(2012) 6447
- [10] N. Pinton, M.V. Vidal, M. Signoretto, A. Martínez-Arias, V. Cortés Corberán, Catalysis Today 296 (2017) 135
- [11] A.S.Fedotov, D.O.Antonov, O.V.Bukhtenko, V.I.Uvarov, V.V.Kriventsov, M.V.Tsodikov, International Journal of Hydrogen Energy 42(38) (2017) 24131
- [12] S. Bepari, S. Basu, N. C.Pradhan, A. K.Dala , Catalysis Today 291 (2017) 47
- [13] W. Zijun, W.Changxu, C. Shunquan, L. Yuan,, International Journal of Hydrogen Energy, 39(11) (2014) 564
- [14] C. Montero, A. Remiro, P. Luis Benito, J. Bilbao, A. Gayubo, Fuel Processing Technology 169 (2018) 207
- [15] S. Therdthianwong, A. Therdthianwong, C. Siangchin, S. Yongprapat, International Journal of Hydrogen Energy 33 (2008) 991
- [16] P. Biswas ,D. Kunzru , Chemical Engineering Journal 136(1)(2008) 9

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

L'énergie est d'une importance cruciale dans notre vie quotidienne, elle joue un rôle très important au développement socio-économique. Il existe différentes façons avec lesquelles l'abondance de l'énergie autour de nous peut être stockée, transformée et amplifiée pour notre usage. La demande énergétique mondiale est en croissance dramatique [1], alors que les ressources sont très limitées. Les sources d'énergie peuvent être classées en: énergies dites "fossiles" non renouvelables, comme le pétrole, le charbon et le gaz naturel, énergies renouvelables et énergies nucléaires.

Le monde est actuellement confronté à la double crise de l'épuisement des combustibles fossiles et la dégradation de l'environnement. L'après pétrole est généralement présenté comme une période critique selon le «peak-oil» [2]. Face à ces problèmes, les énergies renouvelables ont reçu une attention notable en raison de leurs avantages environnementaux, de plus qu'elles sont dérivées de sources renouvelables, notamment la biomasse, l'hydraulique, l'éolienne, le solaire (thermique et photovoltaïque), la géothermie et l'énergie marine. Toutes les ressources d'énergies renouvelables et non-renouvelables sont envisagées pour permettre la production de l'hydrogène afin de satisfaire la demande en énergie sans peser sur le futur environnemental de notre planète. Le choix des méthodes de production est fonction de la disponibilité de la matière de base ou de la ressource, la quantité exigée et la pureté souhaitée de l'hydrogène.

I.2. Sources d'énergies épuisables et renouvelables

La demande mondiale en énergie primaire représentait en 2004 11.2 Gtep (giga tonne équivalent pétrole) contre 5.5 en 1971 [3]. Elle reposait à 80 % sur les trois grands combustibles fossiles: le pétrole, le charbon et le gaz naturel. Le Tableau I.1 représente l'évolution de la production en énergie primaire entre 1971 et 2004 et un scénario de référence pour l'approvisionnement en énergie primaire dans le monde entre 2015 et 2030.

I.2.1. Situation mondial

En 2004, la production de pétrole représentait 3.9 Gtep contre 2.7 pour le charbon et 2,3 pour le gaz naturel. Si on ajoute l'énergie nucléaire à ces trois ressources (0.7 Gtep), on constate que la production d'énergie mondiale dépendait à 87 % de ressources non renouvelables [3].

Tableau I.1. Scénario de référence pour l’approvisionnement en énergie primaire [3, 4,5].

% Année	1971	1990	2014	2015	2030
Source d’énergie					
Charbon	25	25	25	26	26
Pétrole	43.9	36	35	34	33
Gaz	16	19	21	21	23
Nucléaire	1	6	6	6	5
Hydraulique	2	2	2	2	2
Biomasse et déchets	12	11	10	10	10
Autres Renouvelables	0.1	0.6	0.5	1	2

La consommation énergétique ne peut que croître, pour deux raisons: l’une est l’accroissement accéléré de la population qui devrait atteindre 10 milliards d’individus en 2050, l’autre réside dans le fait que les pays en développement ne peuvent élever leur niveau de vie qu’en augmentant notablement leur consommation énergétique. Ce constat est représenté sur la Figure I.1.

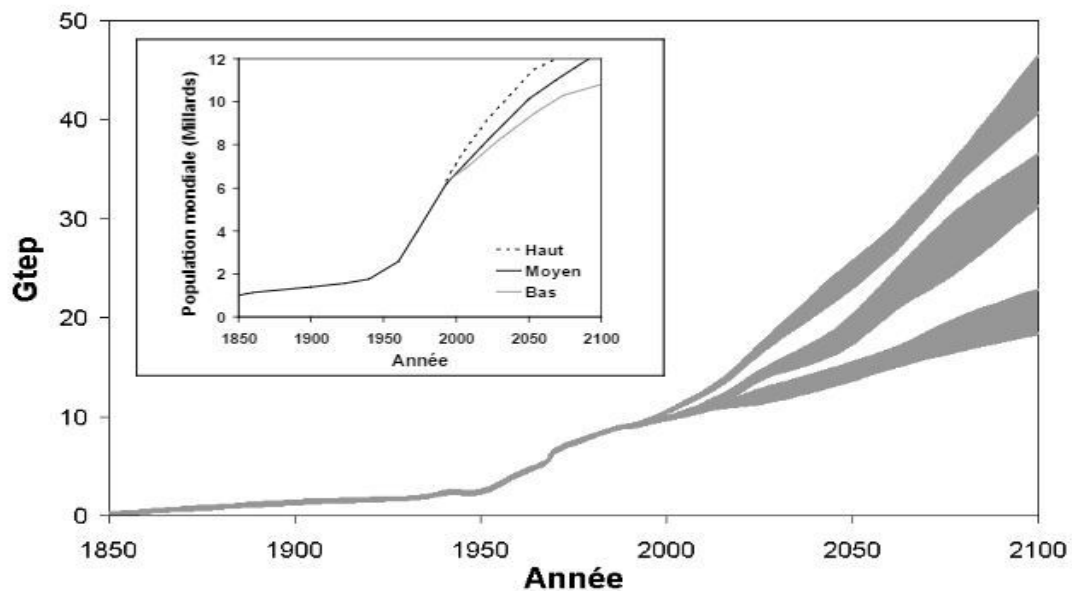


Figure I.1. Evolution de la consommation mondiale d’énergie depuis 1850 et projection jusqu’en 2100 selon trois scénarios (hors énergies nouvelles) [5]. En insert, évolution de la population mondiale

En 2050, la production énergétique représentera 20 Gtep, soit le double de celle de l'année 2000 et en 2100, les experts prévoient un triplement de la consommation d'énergie primaire. L'industrialisation des pays en voie de développement entraînera une modification géographique de la demande mondiale, comme le montre le Tableau I.2.

En 2004, la zone Asie regroupait 26 % de la production mondiale contre 19 % en 1990. Cette augmentation est à attribuer essentiellement à l'industrialisation de pays comme la Chine, l'Inde et la Corée de Sud. En conséquence, le poids relatif des régions industrialisées a diminué: de 26 à 25 % pour l'Amérique du Nord et de 19 à 17 % pour l'Europe OCDE, pour la période 1990-2004. Selon un scénario « moyen », il est prévu que la production d'énergie de la zone Asie soit équivalente à celle des zones Amérique et Europe OCDE réunies d'ici à 2030.

Tableau I.2. Scénario référence pour l'approvisionnement en énergie primaire [4,5]

	1990		2004		2015		2030	
	Mtep	%	Mtep	%	Mtep	%	Mtep	%
Amérique du Nord ⁽¹⁾	2256	26	2755	25	3184	23	3575	21
Amérique Latine	339	4	484	4	626	5	845	5
Europe OCDE ⁽²⁾	1622	19	1866	17	2047	15	2165	13
Economies en transition ⁽³⁾	1488	17	1077	10	1259	9	1420	8
Moyen-Orient	235	3	479	4	752	5	1023	6
Afrique	401	5	582	5	732	5	954	6
Asie en développement	1638	19	2916	26	4262	30	5796	34
<i>dont Inde</i>	381	4	573	5	776	8	1100	7
<i>dont Chine</i>	877	10	1626	15	2509	18	3395	20
Pacifique OCDE ⁽⁴⁾	840	7	880	8	1030	7	1119	7
Total	8619	100	11040	10	13892	100	16897	100

(1) Etats-Unis, Canada, Mexique

(2) Union européenne 15, Hongrie, Islande, Norvège, Pologne, Rép. Slovaque, Rép. Tchèque, Suisse et Turquie

(3) Ex-Yougoslavie + ex URSS (hors Hongrie, Pologne, Rép. Slovaque, Rép. Tchèque) + Chypre, Malte et Gibraltar (pour des raisons statistiques)

(4) Australie, Corée du Sud, Japon et Nouvelle Zélande

I.2.2 Conséquences

L'utilisation massive des énergies fossiles expose la planète à deux problèmes majeurs: l'épuisement des réserves à long terme et l'accroissement de l'effet de serre à relativement court terme. Les ressources non renouvelables s'épuisent au fur et à mesure de

leur exploitation. Le pétrole est tout particulièrement touché par cet affaiblissement. Les experts les plus pessimistes estiment à 40 ans les réserves en pétrole contre 70 ans pour le gaz naturel et 230 ans pour le charbon. Les dernières estimations des réserves mondiales en ressources non renouvelables sont représentées dans le Tableau I.3.

Tableau I.3. Ordre de grandeur des réserves énergétiques en milliards de tonnes équivalent pétrole (Gtep) [6]

Energies	Réserves estimées en Gtep
Charbon ⁽¹⁾	346
Lignite (+ sous-sol-bitumeux) ⁽¹⁾	155
Pétrole ⁽¹⁾	156.7
Gaz ⁽¹⁾	158.2
Bitumes (schistes + sables) + pétrole extra-lourds ⁽²⁾	500
Hydrates de méthane ⁽²⁾	2800 à 6900000 ⁽⁴⁾
Uranium (en réacteurs à neutrons lents) ⁽³⁾	39 ⁽⁵⁾
Uranium (en réacteurs à neutrons rapides) ⁽³⁾	1967 ⁽⁵⁾

Sources:

- (1) BP Statistical Review 2004; (2) CME 2001 Survey of energy resources; (3) AEN, « Livre rouge 2001 ». (4) Une faible part de ces réserves serait réellement récupérable, estimée à 180000 Gtep dans l'étude CME ; (5) 1 tonne d'uranium=10000tep en réacteur à neutrons lents et 500000 tep en réacteurs à neutrons rapides.

Depuis la révolution industrielle, des changements atmosphériques sont perceptibles. Les émissions de gaz tels que les oxydes de carbone (COx), les oxydes de soufre (SOx), et les oxydes d'azote (NOx) sont en outre responsables des pluies acides, de pollutions photochimiques et de la détérioration de la couche d'ozone. A ceci nous pouvons ajouter les effets sur la santé humaine. Les changements climatiques engendrés par la forte augmentation de la concentration dans l'atmosphère des gaz à effet de serre sont encore préoccupants. La plupart des modèles prévoient que le double de la concentration de gaz carbonique actuelle conduirait, à la fin du 21^{ème} siècle, à une élévation de température de l'ordre de 2 à 3 °C. Certains donnent même une fourchette entre 1.5 et 4.5 °C, laissant prévoir des conséquences dramatiques sur l'environnement, comme la montée du niveau de la mer.

Les gaz à effet de serre regroupent la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (CO₂), le méthane (CH₄), le protoxyde d'azote (N₂O) et les fluorocarbures (CFC, HCFC, HFC). Même si certains sont principalement d'origine naturelle, les autres résultent en partie ou entièrement

de l'activité humaine. Parmi les gaz incriminés, le CO₂ anthropique compte à lui seul pour 52.5 % de « l'effet de serre additionnel » comme le montre le Tableau I.4.

Tableau I.4. Composition du « Forçage radiatif supplémentaire » [6]

Gaz à effet de serre	« Forçage radiatif » (w.m ⁻²)	(%)
CO ₂	1.46	52.5
CH ₄	0.48	17.3
CFC, HCFC, HFC*	0.34	12.2
N ₂ O	0.15	5.4
O ₃	0.35	12.6

*CFC: chlorofluorocarbures, HCFC: hydrochlorofluorocarbures, HFC: hydrofluorocarbures.

Le taux de CO₂ présent dans l'atmosphère est actuellement de 360 ppm. Il a augmenté de 31 % depuis 1750. La production planétaire de CO₂ anthropique représente 20 milliards de tonnes à l'heure actuelle. Cet effet est d'autant plus prononcé que nous avons assisté à une déforestation généralisée.

Ces constatations et les prévisions alarmantes pour les siècles à venir ont poussé les autorités à réagir. Ainsi le sommet de la Terre de Rio de Janeiro (Juin 1992) a permis de ratifier la convention cadre des Nations Unies ayant pour objectif la stabilisation des émissions de gaz à effet de serre. En 1997, le sommet de Kyoto prolonge les engagements pris 5 ans auparavant. Les pays industrialisés décident une réduction moyenne de 5.2 % de leurs émissions de gaz à effet de serre pour la période 2008-2012. En 2007, la conférence de l'ONU sur les changements climatiques à Bali (Indonésie) évoque deux scénarios possibles: une réduction des émissions de 10 à 30 % (par rapport à 1990) ou de 25 à 40 % pour les pays industrialisés d'ici 2020 et une réduction de 50 % d'ici 2050. Après les accords sur le climat, décidés à Paris en 2015, tous les signataires se sont engagés à limiter le réchauffement climatique à moins de 2 degrés Celsius. Ce qui est indiqué dans la Conférence de Bonn-Allemagne en 2017 un accord international sur le climat, applicable à tous les pays, est validé par tous les pays participants, fixant comme objectif une limitation du réchauffement mondial entre 1,5 °C et 2 °C d'ici 2100.

I.2.3. Solutions

Un regain d'intérêt se manifeste pour les énergies renouvelables à priori inépuisables et perturbantes moins l'environnement que les énergies fossiles. Elles présentent l'avantage d'apporter une contribution négligeable à l'accroissement de l'effet de serre. Par contre elles

sont difficilement disponibles et, pour la plupart, pas encore compétitives sur le plan économique dans la majorité des situations.

- ✚ L'énergie hydraulique qui permet d'obtenir de l'électricité bon marché mais au prix de coûteux investissements, est utilisée à grande échelle.
- ✚ L'énergie solaire peut être utilisée directement (thermique) ou transformée en électricité (photovoltaïque). Cependant, elle présente un coût dix fois supérieur à celui du gaz ou de l'énergie nucléaire. De plus elle n'est pas appropriée pour fournir de grosses puissances.
- ✚ L'éolien, qui correspond à la transformation en énergie mécanique de 1 % de l'énergie reçue sur terre, est en plein essor, mais produit un kWh dont le prix reste 2 à 4 fois supérieur à celui du nucléaire ou du gaz. De plus les éoliennes présentent des inconvénients non négligeables, à savoir une grande surface occupée, et des nuisances visuelles et sonores.
- ✚ La biomasse est un bon moyen de stocker l'énergie. Les plantes consomment du CO₂, ce qui compense en partie celui émis lors de leur combustion.

I.3. L'hydrogène

I.3.1 Histoire et caractéristiques

Les quelques dates importantes de l'histoire de l'hydrogène sont les suivantes:

1766: Le chimiste britannique Henry Cavendish parvient à isoler une étrange substance gazeuse, qui en brûlant dans l'air donne de l'eau.

1781: Appelé jusqu'alors « gaz inflammable », l'hydrogène doit son nom au chimiste français Antoine-Laurent de Lavoisier, qui effectue la synthèse de l'eau.

1804: Le français Louis-Joseph Gay-Lussac et l'allemand Alexander Von Humboldt démontrent conjointement que l'eau est composée d'un volume d'oxygène pour deux volumes d'hydrogène.

Quelques chiffres concernant les propriétés physico-chimiques de l'hydrogène sont reportés dans le Tableau I.6.

Tableau I.5. Comparaison de l'H₂ avec des combustibles traditionnels

Propriétés	Unités	H ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	Essence
Poids Moléculaire	g/mol	2.016	16.043	44.10	
Limites d'inflammabilité dans l'air (LIE-LES)* Propagation vers le bas	Vol %	4.0-75.0	53-15.0	2.1-9.5	1-7.8
Energie minimale dans l'air	mJ	0.02	0.29	0.26	0.24
Coefficient de diffusion dans l'air	cm ² /s	0.61	0.16	0.12	0.12
Vitesse de diffusion dans l'air	cm/s	< 2.0	< 0.51	N.A.	
Vitesse de combustion dans l'air	cm/s	265-325	37-45	N.A.	0.42

*LIE: Concentration en volume d'un gaz, à partir de laquelle il peut être enflammé.

*LSE: Concentration maximale en volume d'un gaz, au dessus de laquelle il ne peut être enflammé.

L'hydrogène possède plusieurs atouts. En effet cette molécule a l'avantage d'être particulièrement énergétique: 1 kg d'hydrogène libère environ 3 fois plus d'énergie qu'un kilo d'essence (soit 120 MJ/kg contre 45 MJ/kg pour l'essence). C'est un élément abondant mais qui n'existe pratiquement pas à l'état pur sur terre. C'est un constituant de l'eau ou de composés organiques (biomasse).

L'hydrogène est incolore, inodore, non toxique et n'a pas d'impact environnemental (sa combustion produit de l'eau et de la chaleur) et il est plus léger que l'air (il se dissipe 4 fois plus vite que le gaz naturel malgré tous ces avantages, il possède de nombreux inconvénients.

Par exemple, il a une faible densité volumique. Ainsi pour produire autant d'énergie qu'avec 1 litre d'essence, il faut 4.6 litres d'hydrogène comprimés à 700 bars. Il est très inflammable (0.02 mJ), présente un large domaine d'inflammabilité (5 fois celui du CH₄) et possède une vitesse de propagation de flamme très rapide. De plus, sa flamme est invisible [7,8,9].

L'hydrogène a une image négative auprès du public puisqu'il est considéré comme un gaz dangereux et son acceptabilité n'est pas acquise.

Cependant l'hydrogène est depuis très longtemps utilisé comme matière de base de l'industrie chimique et pétrochimique comme le montre le Tableau I.6.

Tableau I.6. Production mondiale d'hydrogène (2000): 500 milliards de Nm³ soit 45 millions de tonnes/an.

Secteur industriel	Europe		Monde	
	Consommation (milliards de Nm ³)	%	Consommation (milliards de Nm ³)	%
Production d'ammoniac	30	46	250	50
Autres produits chimiques	15	23	65	13
Raffinage	20	31	185	37
Totale	65	100	500	100

Le secteur où la consommation d'hydrogène est la plus importante est la fabrication d'ammoniac puisqu'il nécessite 250 milliards de Nm³ par an (50 %). Dans l'industrie pétrochimique, la consommation d'hydrogène est de 185 milliards de Nm³ par an (37 %) mais la plupart du temps l'hydrogène est issu du reformage catalytique, et il est réutilisé dans les unités d'hydrotraitement tel que l'hydrodésulfuration. L'hydrogène sert également à la fabrication d'autres produits chimiques (13 %) tels que les amines, le méthanol, l'eau oxygénée [7,8].

Aujourd'hui, l'hydrogène est peu utilisé dans le domaine de l'énergie, à l'exception de la propulsion spatiale. Il est à noter que de la fin 19^{ème} au début du 20^{ème} siècle, l'hydrogène était utilisé (en mélange) pour les lampes d'éclairage et comme gaz de ville pour le chauffage.

I.3.2. Les modes de production de l'hydrogène

La production d'hydrogène représente aujourd'hui 500 milliards de Nm³, soit 6.5 EJ. Or la demande mondiale en énergie est de 400 EJ. La production actuelle ne couvre donc que 1.5% de la demande. Il devient donc indispensable de développer des moyens de production de l'hydrogène. Pour produire de l'hydrogène, plusieurs possibilités sont étudiées, certaines sont déjà arrivées à maturité technologique et d'autres sont encore au stade du développement:

- ✚ à partir de carburants fossiles:
 - ✓ la décomposition thermique [10];
 - ✓ le reformage catalytique [11];
 - ✓ le vapocraquage;
 - ✓ l'oxydation partielle [12];
 - ✓ le reformage autotherme.

- ✚ à partir de l'électrolyse de l'eau [13,15] ou par décomposition thermodynamique [6];
- ✚ à partir de la biomasse (gazéification, transformation biologique) [6];
- ✚ à partir d'algues vertes ou de bactéries;
- ✚ à partir du nucléaire.

Les techniques de vaporeformage et d'oxydation partielle correspondent à près de 95% de la production totale, seulement 2% d'hydrogène étant produits par électrolyse.

I.2.3. Modes de stockage

Le frein majeur de l'implantation de la technologie pile à combustible dans les différents domaines est l'approvisionnement en hydrogène et son stockage. De nombreuses recherches se sont alors penchées sur le problème afin d'y remédier et de développer des systèmes de stockage fiables. L'évaluation de ces performances se fait surtout par les densités volumétriques et gravimétriques (de l'hydrogène et de l'ensemble avec le moyen de stockage) et les conditions générales de stockage et de déstockage de l'hydrogène (efficacité, vitesse, appareils annexes nécessaires). A ceci s'ajoutent les critères déterminants de la sécurité et du coût. À ce jour, trois types de stockage sont envisageables:

✚ Le stockage sous forme liquide:

Ce procédé permet de stocker l'hydrogène sous forme liquide à -253 °C à des pressions situées entre 1 et 10 bar (réservoir cryogénique). Ses avantages sont ses basses pressions, son potentiel de réduction de poids et de plus ce procédé a été démontré sur un véhicule (BMW). Mais ce procédé nécessite une énergie de liquéfaction élevée (30-40% d'énergie perdue), de plus il faut une isolation thermique constante et il se produit des pertes d'hydrogène par évaporation (1 à 2% par jour).

✚ Le stockage sous forme comprimée:

Ce procédé permet de stocker l'hydrogène sous forme gazeuse (dans des réservoirs en composites) à des hautes pressions (jusqu'à 700 bar). Ce procédé possède différents avantages comme la légèreté des réservoirs (lorsqu'ils sont en liner polymère), la rapidité de remplissage et il n'a pas besoin de gestion thermique. Par contre, ses inconvénients sont le volume des réservoirs, l'énergie de compression (10% énergie perdue) et le coût (fibre de carbone) de ce procédé.

Le stockage indirect:

Plusieurs procédés consistent à embarquer de l'hydrogène sous forme de molécules ou d'atomes liés à d'autres matériaux ou molécules plus facilement transportables. Dans ce domaine, plusieurs voies sont explorées: les hydrures métalliques (principaux inconvénients: capacité massique, coût, autonomie...), les hydrures organiques, le procédé Hydrogen on Demand™ et la production embarquée à partir d'un carburant. Nous pouvons également noter les nanotubes de carbone (principe d'adsorption de gaz à la surface d'un solide). La production embarquée d'hydrogène par un carburant semble être une voie prometteuse. Par contre il va falloir trouver un mode de production et une matière première adéquate [15].

I.4. Le vaporeformage de l'éthanol

I.4.1. Le choix de l'éthanol

a) Caractéristiques

Les biocarburants apportent une solution au problème environnemental actuel puisque, grâce à la photosynthèse, le gaz carbonique qu'ils émettent lors de leur combustion est absorbé dans l'atmosphère par les plantes.

L'éthanol est le biocarburant dont l'usage est le plus répandu. Il est produit à partir de trois grands types de cultures: les plantes sucrières (canne à sucre, betterave), des plantes amyloacées (blé, maïs) et les matières lignocellulosiques (bois...). Ces différentes filières passent toutes par une étape de fermentation (précédée par des étapes d'extraction, hydrolyse ou de prétraitement, selon la matière première choisie) qui transforme les sucres en éthanol et une étape plus ou moins poussée de distillation qui sépare l'alcool et l'eau. Certaines de ces filières génèrent des quantités importantes de coproduits (bagasse, pulpes) qui peuvent être valorisés sous forme énergétique ou destinés au marché de l'alimentation animale.

Les avantages de l'éthanol sont bien connus; il constitue une alternative intéressante au pétrole dans le secteur des transports et un bilan environnemental amélioré. En effet une étude de Ademe/Direm et menée par Ecobilan du Cabinet PricewaterhouseCoopers et du Ministère de l'Industrie Dde France [16] montre que pour chaque kilogramme d'essence remplacé par un kilogramme d'éthanol, on réduit de 75 % les émissions de gaz à effet de serre qu'aurait produit ce kilogramme d'essence. En tenant compte du pouvoir calorifique inférieur (PCI) de l'éthanol par rapport à l'essence on obtient un gain de 1.40 teq CO/tonne. Cette étude montre aussi que l'on produit 0.87 unité d'énergie sous forme d'essence à partir d'une unité d'énergie fossile, alors que l'on en produit 2.05 sous forme d'éthanol. Les principaux inconvénients sont la disponibilité des ressources et le coût des filières.

Les Rendements à l'hectare des principales filières sont relativement faibles: 1 à 2 tep/ha pour l'éthanol ex-blé ou maïs et 3 à 4 tep/ha pour l'éthanol ex-betterave et canne à sucre [17]. De plus, un certain nombre de contraintes agronomiques font que toutes les espèces ne peuvent être cultivées sur toutes les terres dans les mêmes conditions. Il va falloir arbitrer l'usage des terres pour éviter la concurrence entre la filière biocarburant et celle de l'alimentaire. Par ailleurs, les quantités importantes de coproduits risquent de voir leurs débouchés se saturer. Enfin le coût de production des biocarburants est inférieur au coût de production des carburants fossiles hors taxe comme le montre le Tableau I.7.

Tableau I.7. Coût de production de différents carburants [17].

Ethanol Europe	Ethanol Brésil	Ethanol USA	EMHV* Europe	Carb. Pétroliers 110\$/b1
0.4-0.8€/l	0.23€/l	0.3\$/l	0.35-0.65€/l	0.85\$/l
19-29€/GJ	11€/GJ	14\$/GJ	10.5-20€/GJ	25\$/GJ

(*): EMHV = Esters Méthyliques d'Huilles Végétales

Il est à noter qu'actuellement l'éthanol du Brésil possède un coût très compétitif par rapport à celui des carburants pétroliers. En Europe, le développement des biocarburants nécessite donc encore un soutien adapté de la part des pouvoirs publics.

V.1.2) Production

La production mondiale d'éthanol a atteint 497 millions d'hectolitres en 2006. Les volumes de production de biocarburants dans le monde sont donnés dans la Figure I.5.

Les deux premiers producteurs que sont le Brésil et les Etats-Unis ont pour principal débouché la carburation. Aux USA et au Brésil, ce sont respectivement 85 % et 92 % de l'alcool produit qui sont utilisés comme carburant. Dans l'Union Européenne, cette proportion n'est que de 18 %.

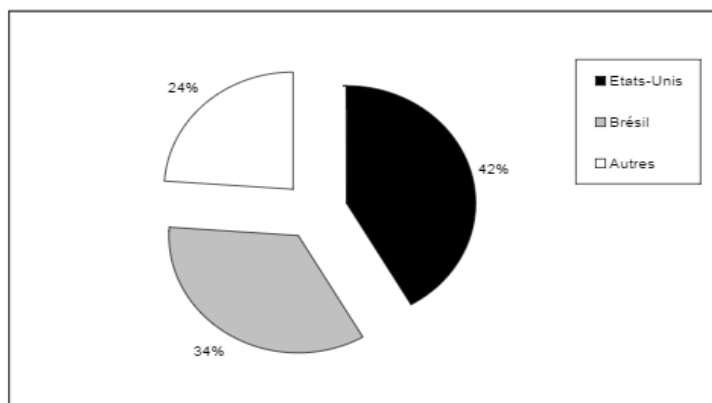


Figure I.2. Répartition de la production d'éthanol dans le monde en 2006 [18]

En France, l'origine betteravière est prépondérante (54% de la production). Cependant le marché de la carburation ne concerne que 20% des débouchés, dont les traditionnels étant les spiritueux (30%), cosmétiques (14%), la chimie, etc...

Malgré son rang de leader en Europe sur la filière éthanol, la France (9500 milliers hL) est aujourd'hui dépassée par l'Espagne (4635 milliers hL), au niveau de la production d'alcool pour la carburation.

I.4.2. Le vaporeformage de l'éthanol

a) Aspects généraux

Le vaporeformage est le procédé le plus développé et le moins coûteux (6 à 8 euros/GJ pour le gaz naturel contre 37 à 76 euros/GJ pour l'électrolyse avec une cellule photovoltaïque) pour la production d'hydrogène à grande échelle. C'est un procédé pétrochimique de transformation des hydrocarbures [19-24] (gaz naturel ou naphtha) et des produits oxygénés [25-27] par la vapeur d'eau en hydrogène et en oxydes de carbone.

Selon Olivera [28] les réactions mises en jeux sont:

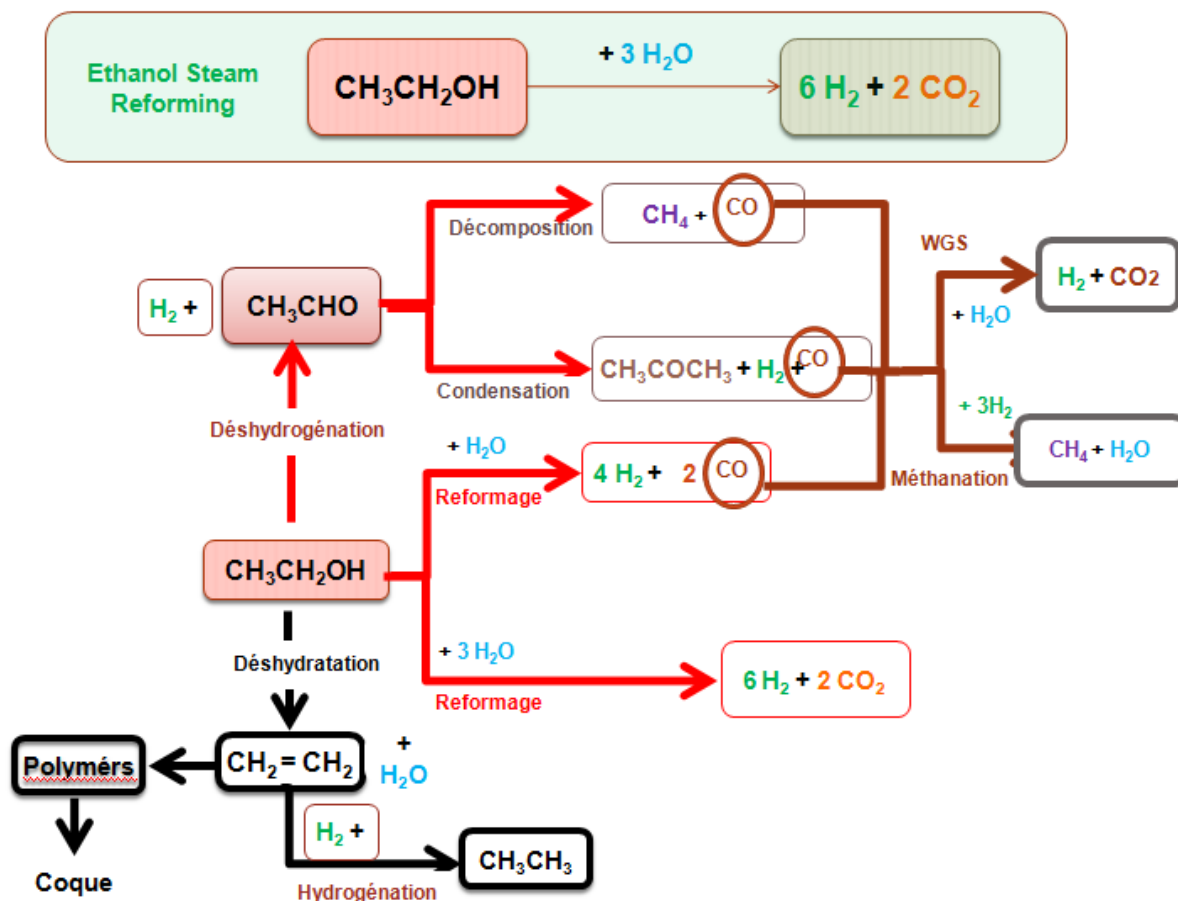
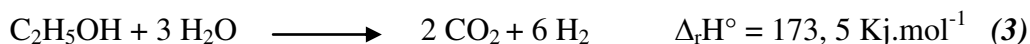


Figure I.3. Le réseau des réactions qui ont lieu dans la réforme de l'éthanol [28]



Ce sont des réactions très endothermiques ($\Delta_r H (600^\circ C) = 188 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour CH_4) qui nécessitent de travailler à haute température. En revanche la haute pression n'est pas thermodynamiquement favorable.

L'alcool choisi pour notre étude est l'éthanol, (issu de énergie fossile ou la biomasse) pour des raisons écologiques, et son haut rapport H/C = 3 [29], la durabilité à obtenir par des procédés biologiques et de son faible coût et parce qu'il est beaucoup moins toxique et moins volatil que le méthanol. De plus, ses moyens de transport, stockage et de distribution sont relativement simples. L'utilisation intensive de l'éthanol aurait donc un double impact, tout d'abord économique (maintenance et création d'emploi dans le milieu rural et de l'industrie) et environnemental. La réaction du vaporeformage de l'éthanol correspondant à la réaction 1 s'écrit alors:



b) Chemin réactionnel

La réaction de vaporeformage de l'éthanol (qui peut obtenir jusqu'à 6 moles d'hydrogène par mole d'éthanol) est très complexe, la réaction (3) ne s'effectue pas toute seule. En effet, elle est accompagnée d'un nombre important de réactions qui coexistent à l'équilibre. De nombreuses études [30-34] ont été effectuées sur les différents chemins réactionnels possibles. Les principaux produits de la réaction de vaporeformage de l'éthanol sont H_2 , CO_2 , CO . Ils sont formés, principalement, par les réactions (3) et (4), alors que l'hydrogénation de l'éthanol est responsable de la formation du CH_4 (réaction (5)).

Toutefois, les conditions de fonctionnement peuvent orienter la réaction vers la formation de monoxyde de carbone (CO), diminuer le nombre de moles d'hydrogène à 4 par mole d'éthanol obtenu (4).



Cependant, ce ne sont pas les seules réactions mises en jeu. En effet, trois réactions très rapides peuvent également avoir lieu: l'une transformant l'éthanol par déshydrogénation en acétaldéhyde, l'autre par déshydratation en éthylène (réactions (6), (7)).

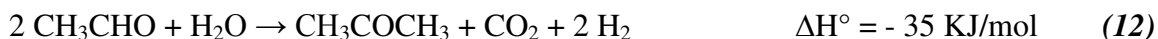


Ces produits intermédiaires et primaires sont formés à des températures basses, ils jouent un rôle important dans la performance de H_2 , ou ils sont formés avant même l'apparition de CO et CO_2 . L'éthanol peut également être décomposé en méthane (8) et des oxydes de carbone (9), les produits qui pourraient consommer une partie de l'hydrogène obtenu des réactions suivantes (23-26)



L'acétaldéhyde peut conduire à la formation de méthane, ou condensé pour produire de l'acétone (10 et 11), la condensation est favorisée par la présence d'eau (12)





L'eau, en tant que réactif alimenté, réagit avec des composés secondaires par des réactions (13 à 16)



La réaction de vaporeformage peut être menée avec ou sans catalyseur. Cependant l'utilisation d'un catalyseur permet d'abaisser la température et le temps de réaction. Ce point est assez important puisque la diminution de la température permet de réaliser la réaction du gaz (CO) à l'eau (Water gas Shift reaction 17) produisant CO_2 et H_2 , ce qui est intéressant car la pile à combustible a besoin d'un hydrogène exempt de CO (≤ 10 ppm) [35]. Ceci permet aussi de réduire la formation de coke et de CH_4 par les réactions 20 et 24 et d'augmenter le rendement en hydrogène:



La formation de méthane (CH_4), l'éthylène, CO et CO_2 à basse température diminue la production d'hydrogène en raison de réactions d'hydrogénation (18-21), Cependant, les calculs effectués pour différents équilibres thermodynamiques des rapports molaires éthanol/eau à des pressions différentes indiquent que l'apparition du méthane et du monoxyde de carbone, peut être minimisée en utilisant des valeurs d'éthanol/eau au-dessus de la valeur stœchiométrique et de préférence à la pression atmosphérique [31].



I.4.3. Désactivation

Dans la pratique industrielle des catalyseurs souffrent de divers inconvénients, tels que la désactivation du catalyseur. La désactivation est un phénomène qui se produit dans presque tous les systèmes catalytiques et qui peut être minimisée en connaissant les causes qui ont pris naissance.

Au cours du procédé de reformage à la vapeur pour produire de l'hydrogène, le catalyseur est soumis à des conditions de fonctionnement caractérisées par une température élevée et une pression partielle d'eau élevée. Dans ces conditions, la stabilité du catalyseur est un aspect très important, étant donné que différents mécanismes de désactivation, qui se produisent indépendamment ou en combinaison, ils peuvent se résumer en trois:

- ✚ Formation de coke sur la surface du catalyseur.
- ✚ Frittage ou augmentation de la taille des particules de la phase active.
- ✚ Empoisonnement des centres actifs par les sous-produits.

Dans les conditions de fonctionnement dans laquelle le processus se déroule, en plus de ces mécanisme, l'oxydation des centres actifs (oxydation NiO et CoO) ont un effet négatif sur la réaction. En outre, ces mécanismes de désactivation dépendront également du catalyseur utilisé [28,36].

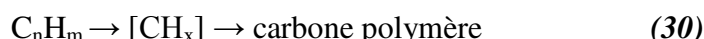
a) Dépôt de carbone

Le processus de reformage à la vapeur, impliquant la formation de coke, ce qui peut causer des problèmes graves au cours du traitement. Diverses études sur le reformage à la vapeur de l'éthanol (RE) ont montré que la désactivation est dû à la formation de coke sur les catalyseurs platine, palladium, rhodium, ruthénium, cobalt et nickel [37].

La formation de coke dépend de la nature du système de catalyseur, à savoir, ce qui influence à la fois le métal et le support. Des métaux tels que Ni et Co, présentent généralement la formation des filaments de carbone, l'action des supports acides sur ces derniers, favorisée la formation d'éthylène. Les filaments de carbone et de l'éthylène peuvent donc modifier le comportement et la stabilité du catalyseur, comme désactiver complètement [38].

Du fait que les températures de réaction, la désactivation du catalyseur par le coke ne peut être évité. Il est donc souhaitable de connaître le mécanisme et d'explorer des mesures pour contrôler ce phénomène. L'incorporation de divers composés sur le catalyseur, différents milieux et la préparation des catalyseurs selon différentes techniques ont été mises en œuvre pour réduire une formation de coke.

La vitesse de formation de coke dépend de la nature de la charge (rapport H/C du composé organique, le rapport composé organique-eau, le poids moléculaire, etc.) les mécanismes par lesquels le coke est formé influencent leur élimination future soit par gasification ou de l'oxydation [39].



Ce dépôt carboné est à l'origine de la désactivation des catalyseurs et du bouchage des réacteurs industriels de vaporeformage.

La réaction de boudouart (24) est un processus exothermique favorisé à des températures inférieures à 700 ° C cette réaction peut impliquer la formation de divers dérivés du charbon: carbone atomique absorbé, du carbone amorphe, du carbure de nickel lorsque le métal est dans le catalyseur ou de carbone graphitique. En général, la cristallinité du carbone formée et en faveu de l'augmentation de la temperature . La formation de carbone peut être évitée en augmentant la concentration en eau dans le mélange réactionnel .

Il est nécessaire d'utiliser le catalyseur le plus approprié, permettant de favoriser les réactions (3), (4), (6), (10) et (15), pour des conditions expérimentales données (nature de catalyseur, nature du supports ,température, pression et rapport molaire (eau/éthanol) R).

b) Frittage

Le phénomène de frittage est dû à la formation de points chauds dans le lit de catalyseur. Ce phénomène peut être atténué par la dilution du catalyseur dans un bon conducteur thermique. Dans le reformage à la vapeur de l'éthanol, le frittage du métal est attribué à un excès d'eau. Le frittage est plus important pour des catalyseurs au nickel ou au cobalt.

Dans les catalyseurs de métal support, le frittage conduit à une perte d'activité au cours du temps en raison du grossissement des particules métalliques et/ou support. Le frittage du métal correspond à une perte de la surface métallique du support tout en conduisant à la diminution de la surface spécifique, le volume des pores, afin qu'ils perdent certains centres catalytiques et la réorganisation de la structure de catalyseur [28,39,40 ,41].

I.5. Les catalyseurs pour le vaporeformage de l'éthanol

Plusieurs travaux ont fait part du rôle du métal et du support lors de cette réaction [42, 43]. Il a été montré que le processus de vaporeformage est bifonctionnel et qu'au cours de celui-ci, l'alcool est activé principalement sur le métal alors que l'eau l'est sur le support. La réaction de vaporeformage de l'éthanol a été étudiée au laboratoire par Auprêtre et coll [44]. Selon ces auteurs, la réaction se décompose en 4 étapes:

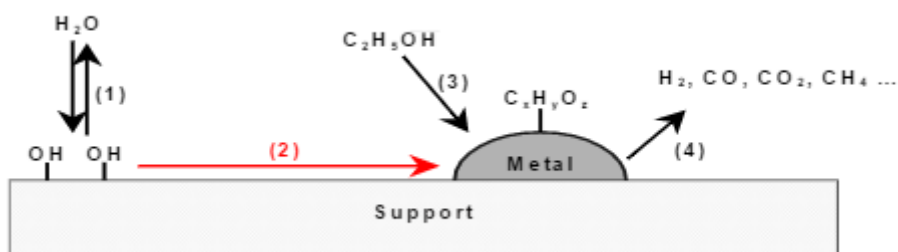


Figure I.4. Etapes du mécanisme du RVE sur la surface du catalyseur

- (1) Adsorption dissociative de l'eau à la surface du support et formation de groupements hydroxyles.
- (2) Migration des OH en surface du support et transfert sur le métal.
- (3) Adsorption et dissociation de l'éthanol à la surface du métal [44].
- (4) Désorption des produits.

Il a également été montré que l'étape cinétiquement limitante est la migration des groupes hydroxyles en surface du support. Les performances des catalyseurs doivent être fonction des propriétés de leurs supports (hydrophilicité, acido-basicité, mobilité de surface) mais aussi des propriétés de leurs métaux (activation de l'éthanol, activation du CO, activité en déshydrogénation). Le choix du métal et du support paraît essentiel pour formuler un système catalytique actif, sélectif et stable.

I.5.1. Activité des métaux

La réaction de vaporeformage de l'éthanol est majoritairement effectuée avec des catalyseurs à base de métaux nobles ou/et du nickel, préféré par l'industrie.

a) Les métaux nobles

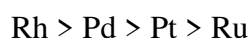
Les métaux nobles sont bien connus dans la littérature [45, 46] pour être hautement actifs en hydrogénation et favoriser la rupture de liaison C-C. Leur comportement dépend du

support auquel ils sont associés. Généralement les métaux nobles les plus étudiés sont le Rh, Ru, Pd et Pt.

Des études comparatives ont montré que le Rh était le métal le plus actif pour la réaction de vaporeformage de l'éthanol, en termes de rendement en hydrogène et de conversion d'éthanol. En effet, Liguras et coll [45] ont étudié la réaction de vaporeformage de l'éthanol en présence de catalyseurs supportés sur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, avec des teneurs en phase active (Rh, Ru, Pt et Pd) comprises entre 0 et 5 % massique, à 600-850 °C et $R = 3$ ($R =$ nombre de mole de $\text{H}_2\text{O}/$ nombre de mole d'éthanol). Ils ont observé que le Rh était le métal le plus actif. En effet, ce métal permet un meilleur reformage de l'acétaldéhyde et de l'éthylène, contrairement aux autres métaux ($\text{Pt} > \text{Ru} > \text{Pd}$ aucun effet), ce qui améliore la conversion d'éthanol et le rendement en hydrogène et limite la formation de polymères en traînant la désactivation du catalyseur.

Frusteri et coll [47] ont évalué le rôle des métaux nobles avec le Ni et le Co, supportés sur du MgO. Il en est ressorti que le Rh permettait la meilleure conversion d'éthanol, et une diminution de la formation de dépôt carboné (ce qui peut être aussi attribué au caractère basique du support MgO). La désactivation observée en présence du Rh est attribuée en partie au frittage du métal, ce qui est en accord avec Cavallaro [46]. En effet, cet auteur a constaté que, malgré la haute activité du Rh en hydrogénation et sa tendance à diminuer le coke, la désactivation par le frittage et le coke était présente.

Les travaux de Auprêtre et coll [44,48] ont montré que les métaux des groupes 8-10 et plus particulièrement le rhodium et le nickel présentaient des activités intéressantes pour la réaction de vaporeformage de l'éthanol. Un classement a été effectué en mesurant l'activité du métal lors de la réaction de vaporeformage de l'éthanol ($T = 700$ °C, $R = 3$, $P = 1$ bar):



Cet ordre corrobore celui donné par Breen et coll [49] et Liguras et coll [45] dans des conditions opératoires similaires. Il apparaît donc que le rhodium est un métal très actif pour la préparation d'hydrogène par ce procédé.

b) Les métaux non nobles

Les métaux nobles ne sont pas les seuls utilisés pour la réaction de vaporeformage de l'éthanol. En effet, les métaux dits non nobles sont aussi étudiés, car ce sont les catalyseurs les plus utilisés au niveau industriel, pour le vaporeformage des hydrocarbures et du CH_4 , car ils sont beaucoup moins chers que les catalyseurs à base de métaux nobles.

De nombreuses études ont été effectuées sur le nickel, connu pour favoriser la rupture de liaison C-C.

Frusteri et coll [47] ont montré qu'un catalyseur de type Ni/MgO était plus sélectif en hydrogène que Rh/MgO, mais en terme de stabilité et de conversion d'éthanol, le catalyseur comprenant le métal noble était meilleur. En effet, ceci peut être expliqué par le fait que le catalyseur à base de Ni subit d'une part un frittage de la phase active plus rapide et d'autre part favorise la formation de nanotubes de carbone [50] qui encapsulent le métal, entraînant une perte de sites actifs. Ce phénomène est lié à la taille des particules de Ni et est indépendant de la nature du support, comme l'ont observé Frusteri et coll [50].

Le cobalt est un autre métal non noble beaucoup étudié dans la littérature. Haga et coll [51] ont mis en évidence que le support jouait un rôle prépondérant sur les performances des catalyseurs à base de Co. Ils ont observé de forts rendements en CH₄ probablement dus à la décomposition de l'éthanol ou/et à la transformation de l'acétaldéhyde en CH₄ et CO.

c) Les supports

Le choix du support est prépondérant pour la stabilité du catalyseur. En effet, le support peut favoriser la formation de différents produits en fonction de ses propriétés acido-basiques [52].

Avec un support acide, la réaction de déshydratation de l'éthanol en éthylène est favorisée. Cet éthylène est ensuite adsorbé fortement sur le métal et polymérise, ce qui désactive le catalyseur. Di Cosimo et coll [53] ont effectué une étude sur des oxydes mixtes du type Al₂O₃ et Mg-Al hydrotalcite et ont proposé deux mécanismes pour la déshydratation de l'éthanol. Le premier mécanisme met en jeu une réaction d'élimination de type E1 qui requiert des sites basiques forts et des sites acides faibles de Lewis, comme le montre la Figure I.6. Initialement, l'adsorption de la molécule d'éthanol et la rupture de liaison O-H s'effectuent sur le couple base forte et acide faible pour donner un groupement éthoxy. Puis, le proton le plus acide de l'intermédiaire éthoxy est attiré par le site basique, ce qui entraîne la formation d'un carbanion par la rupture de liaison C_β-H_β qui est suivi par la formation d'éthylène.

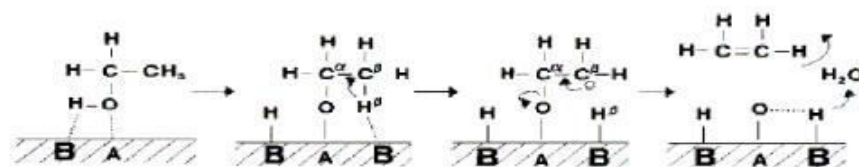


Figure I.5. Mécanisme E1 pour la déshydratation de l'éthanol en C_2H_4 (A= Acide de Lewis, B=Base de Brønsted)

Le second mécanisme met en jeu une élimination E2 (Figure I.7). Il s'effectue en une seule étape impliquant des sites acides de Lewis et des sites basiques ayant la même force d'équilibre. Aucun intermédiaire ionique n'est formé. Il est à noter que le site acide responsable de l'attraction du groupement OH est nettement plus fort que celui participant au mécanisme E1.

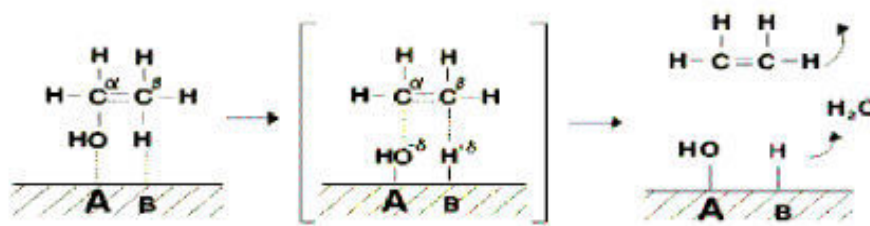


Figure I.6. Mécanisme E2 pour la déshydratation de l'éthanol en C_2H_4 (A= Acide de Lewis, B=Base de Brønsted)

La formation d'éthylène sur des supports comme Al_2O_3 est typiquement due à l'élimination E2, alors que sur des oxydes MgO , la réaction d'élimination de type E1 est invoquée.

Un support basique, quant à lui, va favoriser la déshydrogénéation de l'éthanol en acétaldéhyde, produit intermédiaire désiré. Di Cosimo [53] a mis en évidence que la déshydrogénéation suivait le mécanisme représenté dans la figure I.8.

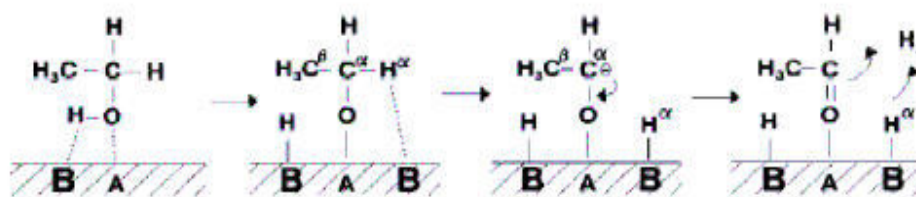


Figure I.7. Mécanisme pour la déshydrogénéation de l'éthanol en acétaldéhyde (A= Acide de Lewis, B=Base de Brønsted)

La déshydrogénation de l'éthanol implique l'adsorption initiale de l'alcool sur le couple de site acide et site basique fort, pour que la rupture de la liaison O-H s'effectue afin de donner un intermédiaire éthoxy. Puis l'hydrogène dit H α l'éthoxy est attiré par un autre site basique fort entraînant par la suite la formation de l'acétaldéhyde.

Un support basique peut aussi entraîner la formation de cétone par les réactions de déshydrogénation et d'aldol condensation [54] (réaction 16), qui a pour conséquence de diminuer le rendement global en H₂ et de former des produits indésirables.



Il est donc nécessaire de trouver un support ayant les propriétés acido-basiques qui favorisent la réaction de déshydrogénation et inhibent la déshydratation et l'aldol condensation. Une autre caractéristique importante du support est qu'il doit permettre une bonne mobilité des groupements hydroxyles en surface vers le métal. En effet, cette étape est limitante pour la réaction de vaporeformage de l'éthanol.

Divers supports ont déjà fait l'objet d'études pour la préparation de catalyseurs pour le vaporeformage de l'éthanol: Al₂O₃ [55,56,57], SiO₂ [58], MgO [59,60], La₂O₃ [61-62], ZnO [52,63], CeO₂ [64,65], Y₂O₃ [66], MgAl₂O₄ [67].

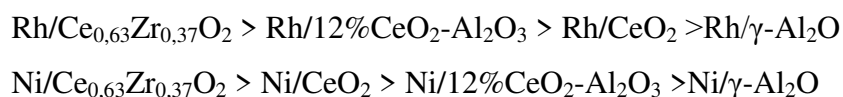
La silice, qui est un support neutre, n'est plus trop utilisée comme support de catalyseurs de vaporeformage car elle devient trop instable à haute température et haute pression. De plus, la mobilité des OH de surface sur ce support est très faible [58].

Une étude de Fatsikosta et coll [68] sur Ni/La₂O₃ a montré que ce catalyseur présentait de très bonnes performances en terme d'activité, sélectivité et stabilité pour la réaction de vaporeformage de l'éthanol. En effet, aucune déshydratation de l'éthanol n'a été détectée au cours des tests réactionnels. Ces auteurs ont observé, avec ce type d'oxyde mixte, une augmentation des quantités de CO₂ et CH₄ comparée aux supports de type Al₂O₃ et MgO, pour des températures aux environs de 400 °C. La formation de ces produits a été attribuée à la réaction de Water Gas Shift et à la méthanisation du CO. Pour des hautes températures, ils ont constaté l'augmentation de la sélectivité en H₂ et la diminution de celles en CO₂ et CH₄. Ceci a été attribué aux réactions de vaporeformage et/ou de reformage à sec de CH₄.

De plus, ce type de catalyseur possède une très bonne stabilité à long terme, car la formation de dépôt carboné est nettement diminuée. En effet, les espèces d'oxydes de lanthane, qui entourent les particules de Ni, réagissent avec le CO pour former l'oxycarbonate

de lanthane $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ qui va réagir avec le coke de surface, entraînant la formation de CO et le nettoyage de la phase active.

Les oxydes mixtes à base de cérium ($\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$) semblent tout indiqués pour être de bons supports pour la réaction de vaporeformage de l'éthanol et ceci pour plusieurs raisons: Ces oxydes ont une très grande mobilité des espèces oxygénées de surface [69], et ils possèdent un caractère acido-basique intéressant. En effet, les oxydes contenant du cérium présentent une acidité négligeable. Madier et coll [70] ont également remarqué que l'activité déshydrogénante des oxydes mixtes cérium-zircone est beaucoup plus élevée que sur les oxydes simples (CeO_2 , ZrO_2), ce qui est en accord avec Au prêtre et coll [48]. En effet, ces auteurs ont étudié les effets de différents métaux (Rh, Pt, Ni, Cu ...) et le rôle des supports ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, 12 % $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, CeO_2 et $\text{Ce}_{0,63}\text{Zr}_{0,37}\text{O}_2$) sur la réaction de vaporeformage de l'éthanol pour des températures comprises entre 500 et 800 °C, avec un rapport molaire eau/éthanol $R = 3$ et $P = 1$ bar. Ils en ont établi deux par ordre décroissant de l'activité pour le Rh et le Ni à 600°C, soient:



Une étude de Frusteri et coll [47] a évalué les performances catalytiques de MgO supportant différents métaux. Ces auteurs ont constaté que l'association de ce support avec du Rh permettait de diminuer le dépôt de coke, grâce aux propriétés basiques de MgO.

Freni et coll [71] ont eux aussi examiné la réaction de vaporeformage de l'éthanol sur Ni/MgO. Ils ont observé que ce catalyseur permettait une haute sélectivité en hydrogène et en CO_2 . La méthanisation du CO et la décomposition de l'éthanol ont été considérablement réduites. En plus, la formation de coke a été fortement diminuée grâce aux propriétés basiques du support, qui ont modifié les propriétés électroniques de Ni.

De nombreuses études sur l'oxyde ZnO ont été effectuées. Casanovas et coll [72] ont montré que la codéposition de Pd et du Zn sur ZnO entraîne la formation d'un alliage PdZn qui favorise la production de H_2 et la réaction de déshydrogénation de l'éthanol. Yang et coll [73] ont constaté que Ni/ZnO possède la même sélectivité en H_2 que Ni/ La_2O_3 . Llorca et coll [74] ont établi que l'amélioration de la conversion d'éthanol et des sélectivités en CO_2 et H_2 , obtenue avec ZnO, provenait de la transformation de l'éthanol (hydrogénation + adol condensation) en acétone, du reformage de l'éthanol et de la réaction de water gas shift. Ceci est en accord avec les résultats de Murthy et coll [54], qui ont étudié la conversion de

l'éthanol en acétone. Les performances de ZnO dans la réaction de vaporeformage de l'éthanol proviennent des caractéristiques basiques et redox de ce type d'oxyde.

Duprez et col [58] ont montré que l'alumine est un support hydrophile présentant une mobilité d'OH tout à fait intéressante à partir de 400 °C. C'est un très bon support de vaporeformage des hydrocarbures à des températures n'excédant pas 400-500 °C. Au-delà, les ions métalliques (Rh^{3+} , Ni^{2+}) diffusent dans la matrice de l'alumine. Vers 700° C, la formation d'aluminates, difficilement réductibles est mise en évidence. Ce phénomène conduit à la désactivation irréversible des catalyseurs de vaporeformage à base de rhodium et de nickel. Notons également qu'en présence d'eau, les métaux des groupes 8, 9 et 10 sont soumis à un frittage important à haute température ($T > 500$ °C). L'ajout de magnésium dans le support permet d'améliorer les performances du catalyseur dans cette réaction par une diminution de l'acidité de surface du support [75]. Morterra et coll [76] ont effectué des mesures d'acidité et de basicité sur $MgAl_2O_4$ par adsorption de pyridine, CO et CO_2 . Ils en ont conclu la présence de groupements hydroxyles de surface, d'une acidité de Lewis ainsi que d'une basicité de surface faibles.

Ces propriétés de surface sont principalement celles qui sont recherchées pour effectuer la réaction de vaporeformage de l'éthanol.

A côté de ces propriétés acido-basiques, le support se doit, pour l'application visée, d'être stable à haute température. La réaction de vaporeformage de l'éthanol est réalisée à des températures proches de 700 °C. Il est donc nécessaire que le métal supporté ne diffuse pas dans la structure (encapsulation) ou à la surface du support (frittage), ce qui entraînerait une diminution de l'accessibilité métallique.

I.6. Les principales méthodes de préparation des catalyseurs

De nombreux travaux de recherche ont étudié les diverses méthodes de préparation des particules [77,78]. Le choix d'une méthode de préparation adéquate est essentiel pour l'obtention d'un système catalytique présentant des caractéristiques physiques et chimiques recherchées.

On distingue deux grandes approches de la synthèse des matériaux: la méthode céramique et les méthodes de chimie douce.

I.6.1. Méthode céramique

La méthode céramique est la méthode la plus ancienne. Elle a été utilisée pour l'établissement des diagrammes de phases et pour des études cristallographiques [79,80]. Elle consiste à broyer intimement une quantité stœchiométrique de composés solides, en

général des oxydes ou des carbonates métalliques, puis à calciner la poudre obtenue à la température de cristallisation du composé. La préparation sera d'autant plus efficace que les successions de broyages et de traitements thermiques seront nombreuses. Ses inconvénients restent le fort coût des matières et l'hétérogénéité ainsi que les faibles surfaces spécifiques des composés obtenus.

I.6.2 Méthodes de chimie douce

Les méthodes de chimie douce proposent un mélange à l'échelle moléculaire des différents cations par passage en solution des sels métalliques. Ceci permet l'obtention de phases cristallines plus homogènes à des températures plus basses. Les méthodes les plus couramment utilisées sont: la co-précipitation [81,82], l'imprégnation [83,84], l'échange ionique [85,86], sol-gel [87,88], et la microémulsion [89,90].

I.6.3 Influence de la méthode de préparation

La méthode de préparation des catalyseurs joue un rôle considérable pour l'activité et la stabilité catalytiques, de nombreuses études ont été faites dans ce sens (sur les effets de la méthode de préparation des catalyseurs) [91,92]. Dans la littérature, on trouve que la coprécipitation et l'imprégnation sont les méthodes les plus utilisées pour la préparation des catalyseurs supportés. La différence entre ces deux méthodes est que les catalyseurs obtenus par imprégnation présentent la plus grande résistance mécanique en réacteur industriel, selon Mauricio Espitia-Sibaja et al [93] cela est dû au fait que la faible résistance des catalyseurs coprécipités vient de faibles liaisons hydriques qui sont facilement détruites par l'eau et le dioxyde de carbone.

Références bibliographiques

- [1] J. Klapp, J. L. Cervantes-Cota, L. C. Longoria-Gandara, R. Gabbasov, “Energy for the present and future: A world energy overview”, Published in towards a cleaner planet. Energy for the future, Springer-Verlag. (2007).
- [2] Y. Mathieu, Le dernier siècle du pétrole? Edition Technip, Paris 2011, 1vol, 25
- [3] Mémento sur l'énergie, (2017), CEA.
- [4] World Energy Outlook, (2004), IEA.
- [5] Mémento sur l'énergie, (2016), CEA.
- [6] CLEFS CEA, N°50/51, (2005), CEA.
- [7] Wikipedia
- [8] Anthony LE VALANT, thèse de L'UNIVERSITE DE POITIERS, 2006
- [9] R.H.Perry, D.W Green, J.O. Maloney. Perry: Manual del ingeniero químico. Tomo I. Sexta edición , 1992
- [10] Y. Jamal, M.L. Wyszinski, International Journal of Hydrogen Energy, 19 (1994) 557
- [11] J.P. Euzen, P. Trambouze, L'actualité chimique (1996) 33
- [12] L'actualité chimique, (1997) 17
- [13] L'actualité chimique, (1995) 39
- [14] L'actualité chimique, (2002) 3
- [15] K. Reddi, A. Elgowainy, E. Sutherland, International Journal of Hydrogen Energy 39 (2014) 19169
- [16] Bilans énergétiques et gaz à effet de serre des filières de production des biocarburants en France E. Poitrat, Note de Synthèse d'une étude mandatée par Ademe/Direm et menée par Ecobilan du Cabinet PricewaterhouseCoopers, (2002)
- [17] Les biocarburants dans le monde, Panorama (2005), IFP
- [18] F.O.Licht-Cedus. PRODUCTION de l'éthanol 2006
- [19] D. C. Grenoble, Journal of Catalysis 51 (1978) 203
- [20] K. Takahashi, N. Takezawa and H. Kobayashi, Applied Catalysis 2 (1982) 363
- [21] V.A. Goltsov, T.N. Veziroglu and L.F. Goltsova , International Journal of Hydrogen Energy 31(2006) 153

- [22] H. Shu-Ren, International Journal of Hydrogen Energy 23 (1998) 315
- [23] J.R. Rostrup-Nielsen, Chemical Engineering Progress 73 (1977)87
- [24] J.R. Rostrup-Nielsen, Journal of Catalysis 31 (1973) 173
- [25] C.J. Jiang, D.L. Trimm, M.S. Wright, N.W. Cant, Applied Catalysis A 97 (1993) 145
- [26] C.J. Jiang, D.L. Trimm, M.S. Wright, N.W. Cant, Applied Catalysis A 93 (1993) 245
- [27] E.Y. Garcia and M.A. Laborde, International Journal of Hydrogen Energy 16 (1991) 307
- [28] Raquel Olivera Fraile, Universidad Autónoma de Madrid, 2012
- [29] V. Subramani, C. Song, Catalysis 20 (2007) 65
- [30] S. Freni, G. Maggio, S. Cavallaro, Journal of Power Sources 62 (1996) 67
- [31] T. Ioannides, Journal Power Sources 92 (2001) 17
- [32] M. Benito, J.L. Sanz, R. Isabel, R. Padilla, R. Arjona, L. Daza, Journal of Power Sources 151 (2005) 11
- [33] P.D. Vaidya, A.E. Rodrigues, Chemical Engineering journal 117 (2006) 39
- [34] A.N. Fatsikostas, X.E. Verykios, Journal of Catalysis 225 (2004) 439
- [35] L. F. Brown, International Journal of Hydrogen Energy 26 (2001) 381
- [36] J. Llorca , V. Cortés Corberán ,N. J. Divins , R. Olivera Fraile ,E . Taboada, Chapter 7 – Hydrogen from Bioethanol, Production, Purification, Storage, Applications and Safety, Renewable Hydrogen Technologies (2013)135
- [37] J. Llorca, P.R. Piscina, J. Sales, N. Homs, Chemical Communications (2001) 641
- [38] A .M. da Silva , K.R. de Souza, G.Jacobsb, U.M. Graham,B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B.Noronha, Applied Catalysis B: Environmental 102 (2011) 94
- [39] M.M. Doheim, S.A. Hanafy, G.A. El-Shobaky, Materials Letters 55 (2002) 304
- [40] S. Cavallaro, Energy & Fuels 14 (2000) 1195
- [41] I. Luisetto, S. Tuti, C. Battocchio, S-L. Mastro, A. Sodo, Applied Catalysis A : General 500(2015) 12
- [42] F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez, Annales Chimie Sciences des Matériaux 26 (2001) 93
- [43] D. Duprez, P. Peirera, A. Miloudi, R. Maurel, Journal of Catalysis 75 (1982) 151

- [44] F. Auprêtre, thèse de l'université de Poitiers (2003)
- [45] D.K. Liguras, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Applied Catalysis B* 43 (2003) 345
- [46] S. Cavallaro, V. Chiodo, S. Freni, N. Mondello, F. Frusteri, *Applied Catalysis A* 249 (2003) 119
- [47] F. Frusteri, S. Freni, L. Spadaro, V. Chiodo, G. Bonura, S. Donato, *Catalysis Communication* 5 (2004) 611
- [48] F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez, *Catalysis Communication* 3 (2002) 263
- [49] J.P. Breen, R. Burch, H.M. Coleman, *Applied Catalysis B* 39 (2002) 65
- [50] F. Frusteri, S. Freni, *Journal of Power Sources* 173 (2007) 200
- [51] F. Haga, T. Nakajima, H. Miya, S. Mishima, *Catalysis Letters* 48 (1997) 223
- [52] J. Llorca, P. Ramirez de la Piscina, J. Sales, N. Homs, *Chemical Communication* (2001), 641.
- [53] J. I. Di Cosimo, V. K. Díez, M. Xu, E. Iglesia, C. R. Apesteguía, *Journal of Catalysis* 178 (1998) 499
- [54] R. S. Murthy, P. Patnaik, P. Sidheswaran, M. Jayamani, *Journal of Catalysis* 108 (1988) 298
- [55] Z. Ferencz, E. Vaega, R. Puskas, Z. Konya, K. Baan, A. Oszko, A. Erdohelyi, *Journal of Catalysis* 358(2018)118
- [56] M. Bilal, D. Jackson, *Applied Catalysis A : General* 529 (2017) 98
- [57] S-J. Han, Y. Bang, J-H. Song, J. Yoo, S. Park, K-H. Kang, I-K. Song, *Catalysis Today*, 265 (2016) 103
- [58] D. Duprez, *Stud. Surf. Sci.*, 112 (1997) 13
- [59] N. Yu, H. Zhang, S-D. Davidson, J. Sun, Y. Yang, *Catalysis Communication* 73 (2016) 93
- [60] B. Zhao, Y. Liu, Z. Zhu, H. Guo, X. Ma, *Journal of CO₂ Utilization* 24 (2018) 34
- [61] J-H. Song, S. Yoo, J. Yoo, S. Park, M. Yeong Gim, T-H. Kim, I-K. Song, *Molecular Catalysis* 434 (2017) 123
- [62] G. Garbarino, C. Wang, I. Valsamakis, S. Chitsazan, P. Riani, E. Finocchio, M. Flyzani-Stephanopoulos, G. Busca, *Applied Catalysis B : Environnement* 200 (2017) 458
- [63] J. Llorca, P. Ramirez De La Piscina, J-A. Dalmon, J. Sales, N. Homs, *Applied Catalysis*

- B : Environnement 43(2003), 355.
- [64] V. Palma, C. Ruocco, E. Meloni, A. Ricca, *Journal of Cleaner Production* 166(2017) 263
- [65] B. Kumar, S. Kumar, S. Kumar, *Journal of Environmental Chemical Engineering* Volume 5(6) (2017) 5876
- [66] J. D.A.Bellido, E. Y.Tanabe, E. M.Assaf, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (3–4) (2009) 485
- [67] F. Auprêtre, C. Descorme, D. Duprez, D. Casanave, D. Uzio, *Journal of Catalysis* 233 (2005) 464
- [68] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catalysis Today* 75 (2002) 145
- [69] Y. Madier, C. Descorme, A.M. LE Govic, D. Duprez, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 10999
- [70] Y. Madier, Thèse de l'Université de Poitiers (1999)
- [71] S. Freni, S. Cavallaro, N. Mondello, L. Spadaro, F. Frusteri, *Journal of Power Sources* 108 (2002) 53
- [72] A. Casanovas, J. Llorca, N. Homs, J.L. Fierro, P.R. de la Piscina, *Journal of Molecular Catalysis : A* 250 (2006) 44
- [73] Y. Yang, J.X. Ma, F. Wu, *Int. Journal of Hydrogen Energy* 31 (2006) 877
- [74] J. Llorca, P.R. de la Piscina, J. Sales, N. Homes, *Chemical Communication* 7 (2001) 641
- [75] D. Duprez, M. Grand, Brevet d'Invention N° 78-07987
- [76] C. Morterra, G. Ghiotti, F. Boccuzzi, S. Coluccia, *Journal of Catalysis* 51 (1978) 299
- [77] S. Ma, X. Chen, B. Zhao, H. Dong, Q. Yuan, L. Li, J. L. L. Shi, L. Chen, *Applied Catalysis A: General* 536 (2017) 35
- [78] J. Zhang, S. YanHQ, *International Journal of Hydrogen Energy* 43(3) (2018) 1545
- [79] B.E. Gushee, L. Katz, et R. Ward, *Journal of American Chemical Society* 79 (1957) 5601
- [80] L.B. Sis, G.P. Wirtz, *Journal of Applied Physics* 44 (1973) 5553
- [81] Q. Xin, A. Papavasiliou, N. Boukos, A. Glisenti, J-Pui HoLi, Y. Yang, C. J.Philippopoulos, E. Poulakis Fotis, *Applied Catalysis B: Environmental* 223 (2018)103
- [82] F. Zhang, Y. Zhang, Y. Liu, K. A.M.Gasem, J. Chen, F. Chiang, Y. Wang, M. Fan,

- Molecular Catalysis 441(2017) 190
- [83] L. Nossova, G. Caravaggio, M. Couillard, S. Ntais, Applied Catalysis B: Environmental 225(2018) 538
- [84] R. Gupta, N. Krishna, R. Eswar, J. M. Modak, G. Madras, Catalysis Today 300 (2018) 71
- [85] M. Amara, M. M. Bettahar, L. Gingembre, D. Olivier, Applied Catalysis 35 (1987) 153
- [86] M. Chen, H. Zheng, C. Shi, R. Zhou, X. Zheng, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 237 (2005)
- [87] F. Héroguel, L. Silvioli, Y. PengDu, J. S. Luterbacher, Journal of Catalysis 358 (2018) 5
- [88] I. Capek, Advances in Colloid and Interface Science 110 (2004) 49
- [89] M. Boutonnet, M. Sanchez Dominguez, Catalysis Today 285 (2017) 89
- [90] L. B. Backman, A. Rantiainen, A. O. I. Krause, M. Lindblad, Catalysis Today 43 (1998) 11
- [91] N. Sahli, C. Petit, A. C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs; M. M. Bettahar, Catalysis Today 113 (2006) 187
- [92] S. Bouglimina, Z. Rassoul, thèse de magister USTHB (1994)

Chapitre II

Partie expérimentale

II.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les techniques expérimentales de préparation et de caractérisation des catalyseurs. Dans une première partie, nous avons développé deux méthodes de préparation, la méthode sol-gel acide citrique est choisie pour sa simplicité de mise en œuvre suivie par l'imprégnation assistées par l'EDTA, est une nouvelle technique de préparation qui permet d'obtenir des nanoparticules bien dispersées et des systèmes bimétalliques avec une composition bien définie [1]. Dans une seconde partie, nous avons exposé les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation de nos catalyseurs et en dernier on a fait la description du montage et les conditions du test catalytique.

II.2. Méthodes expérimentales de préparation descatalyseurs

Les principales qualités que doit réunir la méthode de préparation d'un catalyseur sont les suivantes:

- ✚ La répartition du composé actif de manière homogène sur la totalité de la surface du support.
- ✚ La possibilité d'obtenir un catalyseur dans la mesure du possible actif, sélectif et stable.
- ✚ La garantie d'un moindre coût.
- ✚ La possibilité d'être reproductible.

La préparation des catalyseurs supportés comporte généralement les étapes suivantes :

- Synthèse par sol gel du support.
- L'imprégnation-EDTA du support avec un précurseur.
- Le séchage.
- La calcination.

Nous avons préparé des catalyseurs nickel et/ou cobalt supportés par les oxydes simples de ZrO_2 , CeO_2 et La_2O_3 et les oxydes binaires des ces quartes oxydes ZrO_2-CeO_2 et $ZrO_2-La_2O_3$ par la méthode sol-gel pour les supports ensuite imprégnation-EDTA des phases actives présentées ci- dessous.

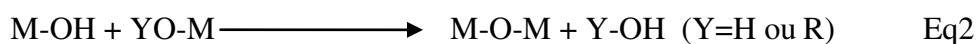
II.2.1. Méthode sol-gel

Le procédé sol-gel représente une autre méthode d'élaboration des matériaux sous forme de poudres et de films. La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen en 1845, qui décrit la conversion de l'acide silicique exposé à l'air humide en verre solide, mais il a fallu attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie. Depuis ce procédé est développé d'une façon importante et très appliquée pour l'obtention des matériaux inorganiques sous ces différentes formes: monolithes, poudres ou films selon l'application envisagée [2,3].

Le principe de ce procédé consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution. Il est ainsi possible d'obtenir des espèces plus ou moins condensées qui forment à partir des "sols", des "gels", d'où le nom du procédé. Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques et d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals [4,5]. Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement (figure II.1). Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont:

- ✚ Voie inorganique ou colloïdale: obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures...etc.) en solution aqueuse.
- ✚ Voie métallo-organique ou polymérique: obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques.

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse permettant la formation de groupes M-OH (Eq1) puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M (Eq2).



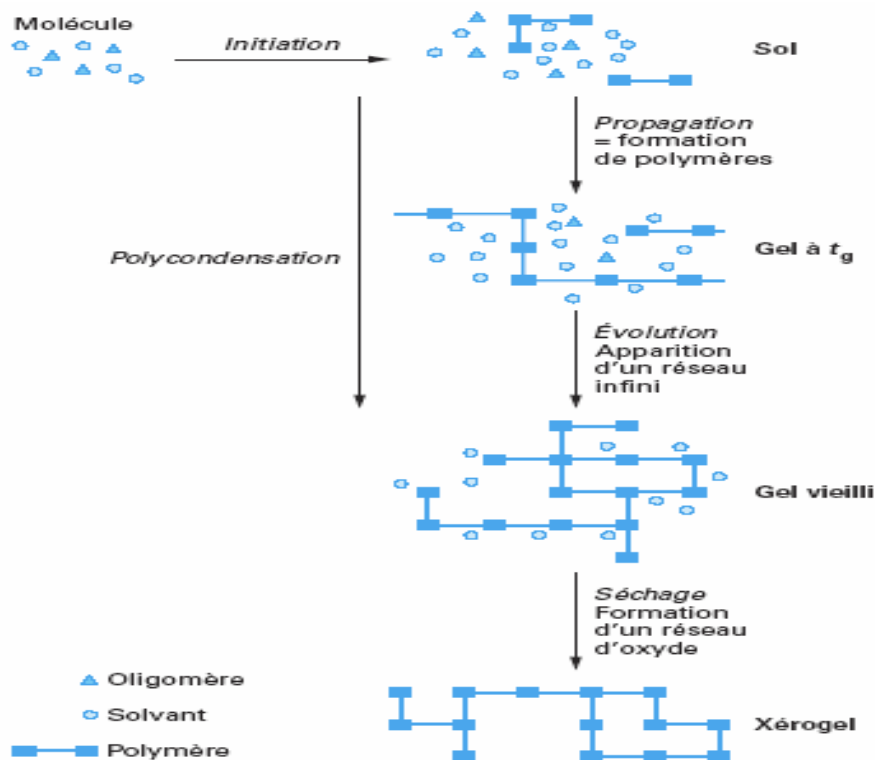


Figure II.1. Description schématique du processus de polymérisation sol-gel

II.2.2. Imprégnation assistée par l'EDTA

Des catalyseurs de reformage tels que Rh [7,8], Ru [9,10], Co [11,12], et Ni [13,14] ont été amplement étudiés. Parmi ces catalyseurs, ceux à base de nickel ont été largement utilisés pour la production d'hydrogène par reformage à la vapeur. Cependant, ces catalyseurs préparés par le procédé d'imprégnation et qui présente une mauvaise dispersion du métal, sont efficace pour la production de l'hydrogène mais vulnérables à la désactivation du catalyseur dûe au frittage et au dépôt de carbone. Par conséquent, de nombreuses méthodes telles que la co-précipitation [15], sol-gel traitement [16,17], et l'ajout de promoteur [18,19] ont été développées pour améliorer l'activité catalytique et la stabilité des catalyseurs à base de nickel dans le reformage à la vapeur pour augmenter la dispersion de nickel des catalyseurs.

Les métaux de transition existent sous la forme de cations M^+ dans la plupart des cas de solution d'imprégnation. Ces cations de métaux sont imprégnés sur le support d'oxyde métallique par l'intermédiaire d'étapes de calcination et de séchage, ce qui entraîne une mauvaise dispersion des métaux sur le support en raison de l'agrégation sévère des espèces métalliques. Il est intéressant de noter que certaines recherches, dans lesquelles ont été introduites les espèces métalliques sur support d'oxyde métallique au moyen d'un agent

chélatant tel que l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), ont été tentées pour améliorer la dispersion du métal sur le support [20-22].

Yongju Bang et al [23] ont synthétisé par l'imprégnation directe des espèces de nickel chélatés sur le support d'alumine mésoporeuse chargé positivement. Seules quelques études telles que le chargement métallique sur l'oxyde de métal par chélation [20], l'imprégnation d'ions (Ni^{2+} et Co^{3+}) métalliques sur Les supports ZrO_2 , CeO_2 et La_2O_3 sont synthétisés. Les catalyseurs 5%Ni/ZrMA, 7.5%Co/ZrMA et 2.25Ni-3.75Co%ZrMA (MA= CeO_2 et La_2O_3) sont testé au reformage à la vapeur de l'éthanol.

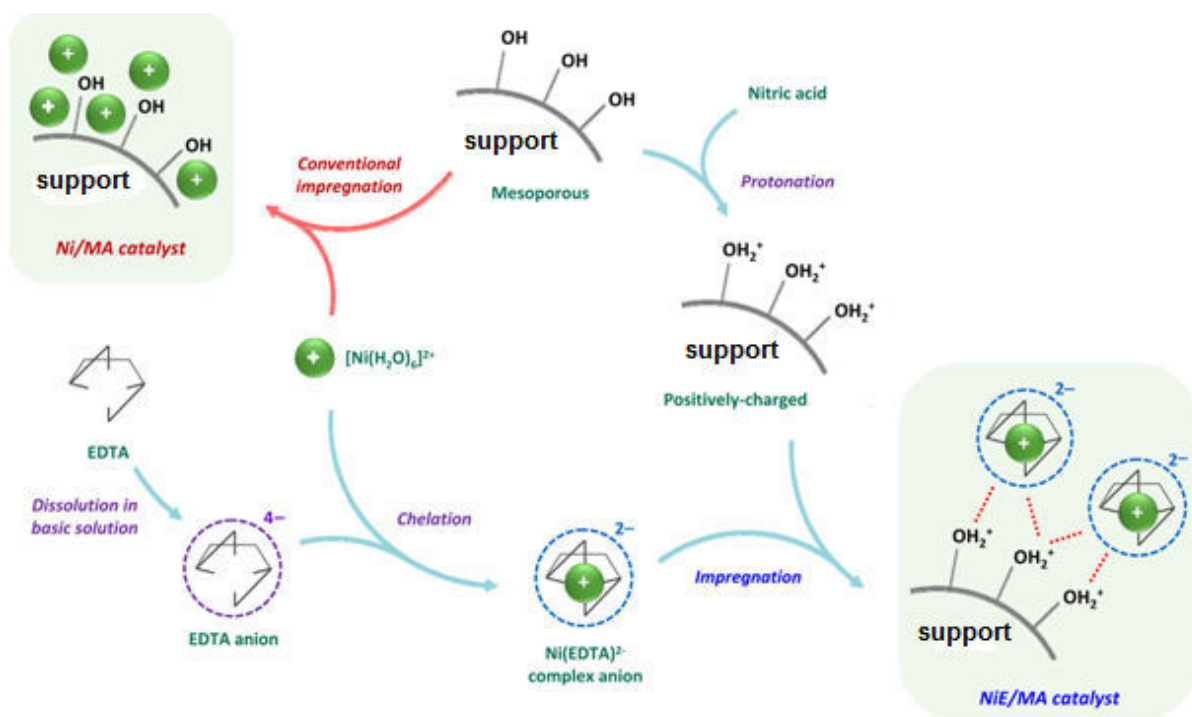


Figure II.2. Schéma de préparation des catalyseurs Ni/MA par imprégnation classique et NiE/MA par imprégnation-EDTA [23]

II.3 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques que nous avons utilisés dans la préparation de nos échantillons sont d'une grande pureté et sont présentés dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Caractéristiques des produits chimiques utilisés

Produit	Symbole	Fabrique	Purité
Lanthanum(III) nitrate hexahydrate	$\text{La}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel de haen	99.0 %
Zirconium(IV) oxynitrate hydrate	$\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$	Aldrich	99.99 %
Cerium(III) nitrate hexahydrate	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3, 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.3 %
Oxyde d'aluminium	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Merck	99,9%
Acide citrique	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7, 6\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99 %
Ammoniac	NH_3	Merck	25 % (vol)
nickel nitrate hexahydraté	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99.5 %
nitrate de cobalte x hydraté	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2, 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	25 %
l'acide nitrique	HNO_3	Sigma aldrich	67 %
l'acide éthylènediaminetétraacétique	EDTA	FLUKA	92 %

Les gaz utilisés (l'hydrogène, l'azote et l'oxygène) ont été fournis par Air Liquide et ont une pureté de 99.995%. Afin d'éviter la présence de sels minéraux, et pour avoir des solides purs, nous avons utilisé de l'eau bidistillée et déminéralisée comme solvant dans la préparation de nos échantillons.

II.4. Synthèse des supports par la méthode sol-gel

La méthode sol-gel (acide citrique) a été utilisée pour préparer l'oxyde mixte de ZrO_2 avec CeO_2 ou La_2O_3 , comme le montre sur la figure II.1. Cette méthode est basée sur l'acide citrique comme agent de complexation, et est elle très efficace pour la synthèse de nos échantillons, car possède la propriété de chelater les métaux et former un complexe soluble et très stable. Cette méthode a l'avantage de produire des poudres très fines de grande homogénéité. De nombreux travaux de recherche ont utilisés cette technique pour la préparation des catalyseurs [24,25]. Dans le cadre de ce travail cette méthode est utilisée pour la préparation d'une série des supports ZrO_2 , CeO_2 et La_2O_3 et leurs mélanges $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ et $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$. Pour cela, on a utilisé comme précurseur les nitrates de ces métaux et comme agent chélatant l'acide citrique qui se comporte aussi comme réducteur des ions nitrates [26] voir le tableau II.2.

Tableau II.2. Composition molaire des supports

Références		Pourcentage molaire		
N°	Noms	ZrO ₂	CeO ₂	La ₂ O ₃
1	ZrO ₂	100	-	-
3	CeO ₂	-	100	-
4	La ₂ O ₃	-	-	100
5	ZrO ₂ -CeO ₂	50	50	
6	ZrO ₂ -La ₂ O ₃	50	-	50

Les proportions stoechiométriques de La(NO₃)₃, 6H₂O, ZrO(NO₃)₂ (Aldrich, pureté 99.99 %), et Ce(NO₃)₃, 6H₂O (Aldrich, pureté 99.0 %) et C₆H₈O₇, 6H₂O (Aldrich, pureté 99.5 %) sont dissoutes dans de l'eau distillée. La solution homogène obtenue est mise sous agitation thermique 80-90 °C jusqu'à obtention, après deux heures environ, d'un liquide visqueux (gel). On signale que nous n'avons pas étudié la nature exacte du gel polymérique formé ni la répartition des cations métalliques. Afin d'éliminer l'eau résiduelle, le gel est laissé à T_{am}/24h pour assurer que les réactions d'hydrolyse et condensation soient terminés, puis transformé dans une étuve pendant 8 heures à une température de 90 °C. Le précurseur obtenu est ensuite broyé, calciné sous air pendant 5 heures dans un four électrique (BROTHERM FURNACES) figure II.3 à températures de calcination 500 °C avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min.

**Figure II.3.** Four de calcination (BROTHERM FURNACES)

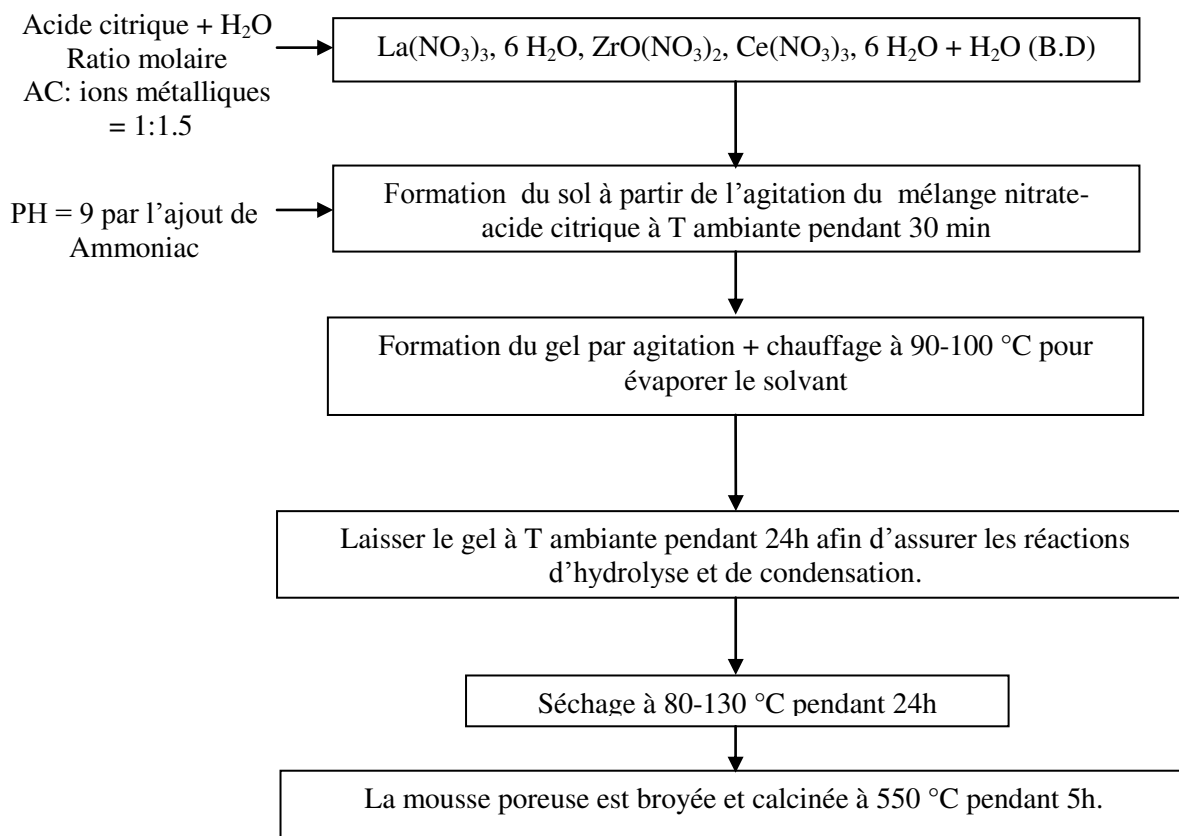


Figure II.4. Préparation des supports par la méthode sol gel [27].

II.4. Synthèse des catalyseurs par imprégnation-EDTA des phases actives

C'est une nouvelle technique, qui permet d'introduire les espèces métalliques sur supports oxydes en utilisant un agent chélatant tel que l'acide éthylènediaminetétra-acétique (EDTA) représenté dans figure II.2 [23], afin d'améliorer la dispersion du métal sur les supports.

1. La solution du précurseur de nickel et/ou cobalt est préparée en dissolvant une masse de nitrate de nickel et/ou cobalt (nickel nitrate hexahydraté, nitrate de cobalte x hydraté Sigma-Aldrich) dans 1.5 ml d'eau distillée (solution A).
2. La même masse d'EDTA (acide éthylènediaminetétra acétique, FLUKA) est ajoutée à 11.5 ml d'eau distillée (solution B).
3. Pour que la dissociation de l'EDTA soit complète, le pH de la solution B a été maintenu à 8.0 par introduction d'une solution d'ammoniaque (solution C).
4. La solution A a été ensuite ajoutée goutte à goutte dans la solution C pour préparer une solution de complexe Ni-EDTA de couleur bleue et Co-EDTA de couleur rose

- (solution D) le pH de la solution D a été maintenu à 8.0.
- 2.5 g de chaque support ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 et les oxydes binaires ont été dispersés dans 20 ml d'eau distillée (Mélange E). On a ensuite ajouté de l'acide nitrique goutte à goutte dans le mélange E jusqu'à $pH = 3$, ce qui est inférieure zpc de pH (PZC: point de zéro charge), pour induire une charge positive sur le support de MA par protonation des groupements hydroxyles (Mélange F).
 - La solution D a été ajoutée lentement au mélange des espèces de nickel et/ou cobalt sur le support (Mélange G).
 - Le mélange G est chauffé et agité à $100\text{ }^\circ\text{C}$ afin d'éliminer le solvant.
 - La poudre résultante est séchée à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant une nuit, et ensuite calcinée à $550\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5h, les catalyseurs ainsi obtenus sont regroupés dans le tableau II.3.

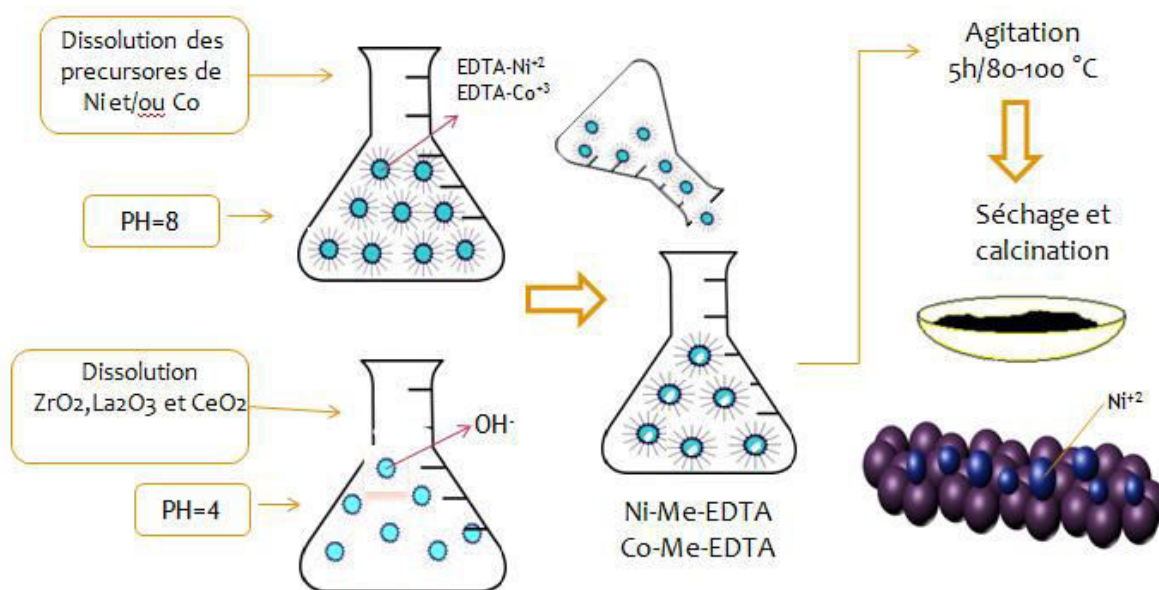


Figure II.4. Méthode d'imprégnation-EDTA des catalyseurs.



Figure II.5. Montage de synthèse, photo des échantillons avant et après calcinations

Tableau II.3. La composition molaire des catalyseurs imprégnés

Références		Pourcentage Molaire	
N°	Noms	Nickel	Cobalt
1	Ni5Zr	5	-
2	Ni5Ce	5	-
3	Ni5La	5	-
4	Ni5ZrCe	5	-
5	Ni5ZrLa	5	-
6	Co7.5Zr	-	7.5
7	Co7.5Ce	-	7.5
8	Co7.5La	-	7.5
9	Co7.5ZrCe	-	7.5
10	Co7.5ZrLa	-	7.5
11	Ni2.5Co3.75Zr	2.5	3.75
12	Ni2.5Co3.75Ce	2.5	3.75
13	Ni2.5Co3.75La	2.5	3.75
14	Ni2.5Co3.75ZrCe	2.5	3.75
15	Ni2.5Co3.75ZrLa	2.5	3.75

II.5. Les Techniques de caractérisations utilisées

La caractérisation des catalyseurs hétérogènes est une mesure quantitative de leurs propriétés physiques et chimiques. Cette mesure est très importante pour la préparation et l'optimisation d'un catalyseur ainsi que pour l'élucidation du mécanisme de désactivation et la préparation ultérieure des catalyseurs.

Il faut définir très précisément les propriétés physiques comme: la taille des cristallites et la dimension des pores, la surface spécifique, la morphologie et la géométrie

du support et aussi la composition, la structure et la nature de la phase active.

II.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) est la plus connue des méthodes cristallographiques permettant la détermination et l'étude des phases minérales micro et poly- cristallines des matériaux. L'utilisation de cette technique, dans notre cas, a pour objectif de déterminer les phases formées ainsi que le degré de cristallinité du matériau au cours des différents traitements.

Les analyses ont été réalisées avec un diffractomètre de rayons X Policristal XRD 3000 P Seifert de Institut UAI Catalyse et Pétrochimie, université Autonoma Madrid. Nous avons utilisé la méthode de la poudre, en plaçant l'échantillon sur un porte-échantillon et de compactage en utilisant une feuille d'aluminium. Les diffractogrammes des rayons X sont obtenus en utilisant un rayonnement CuK α 3000P avec filtre de nickel, fonctionnant à 40 kV et 40 mA dans la régime ampullaire comprise entre 5 et 100 ° 2 θ par pas de 0.02°. Identification des phases cristallines a été réalisée selon les fiches JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

II.5.1.1 Principe de la méthode

Le matériel est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre (Energie du rayonnement: 8047 eV; Longueur d'onde (K α 1): 1.5405 Å). Le rayonnement émis est défini par un système de fentes situées avant et après l'échantillon.

II.5.1.2 Calcul de la taille moyenne des cristallites

La méthode de Scherrer (Figure II.6) permet d'estimer la taille moyenne des cristallites dans le domaine 2-100 nm, considérant que les cristallites en une forme sphérique. Dans de nombreux cas, cette méthode approchée est suffisante pour caractériser les pérovskites. De plus, elle est simple et rapide à mettre en oeuvre.

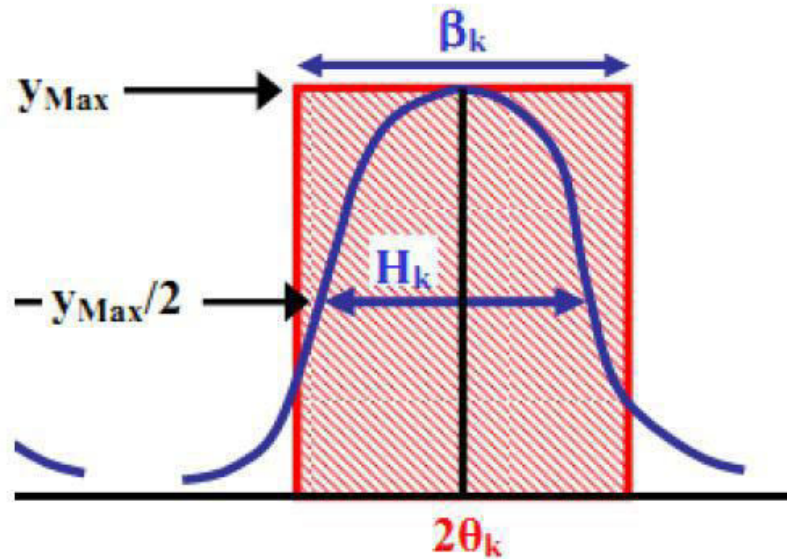


Figure II.6. Schéma représente une raie de diffraction [28].

$$D_{hkl} = K\lambda / (b \cos \theta)$$

D_{hkl} : Taille moyenne des cristaux dans la direction hkl en \AA

K : Constante de Scherrer égale à 0.9 lorsque la largeur mesurée est à mi-hauteur du pic de diffraction

b : Largeur angulaire à mi-hauteur du pic de diffraction en radian

θ : Angle de Bragg pour la réflexion hkl en radian

λ : Longueur d'onde du rayonnement en \AA .

II.5.2 La mesure des aires spécifique par la méthode (BET)

La surface spécifique des catalyseurs a été déterminée sur un ordinateur d'adsorption d'azote isotherme Micromeritics Tristar 3000 en appliquant la méthode BET (Brunauer, Emmett, Teller) de N_2 isothermes d'adsorption obtenus. Pour les calculs, on a supposé que la molécule d'azote a une superficie de 0.162 nm^2 .

II.5.3 Thermoréduction Programmée sous hydrogène (TRP- H_2)

La réduction en température programmée (Temperature Programmed Reduction T.P.R.) permet d'étudier la réduction par l'hydrogène de phases oxydes massiques ou supportées grâce à un suivi de l'hydrogène consommé, en fonction de la température et des conditions d'étude choisies.

L'échantillon (250 mg environ) est placé dans un réacteur, en silice, dynamique à lit

fixe. Il est traversé en continu par de l'hydrogène moléculaire dilué dans de l'argon (H_2/Ar : H_2 0.15 cc/min et Ar 20 cc/min). Les thermoréductions sont suivies par un chromatographe, type Chrompack CP9001, avec colonne tamis 5A, l'argon comme gaz vecteur et un détecteur à catharomètre (TCD, 110 ma). Les gaz utilisés sont purs à 99.9 % et proviennent d'Air Liquide.

II.5.4 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Un MEB va permettre d'observer la topographie de surface d'échantillons massifs en balayant cette surface à l'aide d'une sonde (ici un faisceau électronique) et en analysant les informations obtenues. Il permet de visualiser les échantillons en 3 dimensions. Il donne des informations sur les relations entre les différentes structures du tissu. On peut également obtenir une image de composition du matériel étudié. Il permet l'observation d'objet macro et microscopique. Le détail minimum obtenu dépend de la taille de la sonde. La taille de cette sonde est conditionnée par les aberrations optiques du microscope.

II.5.5 Spectroscopie à rayon X à dispersion d'énergie (EDS)

L'interaction des électrons avec la matière produit des rayons X dont l'intensité et le niveau énergétique sont en rapport avec la composition élémentaire de l'échantillon. A l'aide d'un détecteur de rayons X, un spectre d'émission de photons X est obtenu. Celui-ci peut être analysé et ainsi permettre une analyse semi-quantitative de l'échantillon. La microanalyse EDS est une des fonctions analytiques pouvant être associée au MEB. Elle permet d'étudier l'homogénéité d'un échantillon ainsi que la composition de solides.

II.5.6. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est l'une des techniques spectroscopiques d'absorption, non destructives, les plus utilisées. Cette technique de caractérisation permet d'obtenir des informations sur les modes vibratoires de molécules, et, en particulier, sur la chimie des surfaces des catalyseurs hétérogènes.

Les spectres des poudres étudiées représentent soit leur absorbance, soit leur transmittance Tr , en fonction du nombre d'onde dans un domaine de 400 cm^{-1} à 4000 cm^{-1} . L'appareil utilisé (Agilent Technologies Cary 630 FTIR) Figure II.7

La transmittance de chaque échantillon est définie comme étant le rapport entre l'intensité du rayonnement infrarouge ayant traversé l'échantillon et l'intensité du rayonnement de référence, ainsi:

$$Tr = I_0/I.$$



Figure II.7. L'appareil IRTF (Agilent Technologies Cary 630 FTIR)

II.5.7. Thermooxydation Programmée sous oxygène O₂ (TOP-O₂)

La formation du dépôt du carbone lors du test catalytique a été quantifiée par oxydation en température programmée (TPO en anglais, Temperature Programmed Oxidation) de catalyseur après teste (used). 100 mg de catalyseur ont été chargés dans un microréacteur et le système a été chauffé de 25 °C à 650 °C à un taux de 5°C/min avec un flux de 5.0 % O₂/Ar mixture (100 mL/min). Les effluents ont été analysés par spectrométrie de masse en ligne (Inficon quadripolo).

II.6. Mesure de l'activité catalytique, l'équipement d'essai catalytique RVE

Les essais du reformage à la vapeur de l'éthanol RVE ont été réalisés à pression atmosphérique et des températures comprises entre 200 et 700 °C dans un réacteur tubulaire à lit fixe, situé à l'intérieur d'un four programmable (Description de l'équipement de réaction RVE, figure II.8). Tout l'ensemble se trouve dans une zone chauffée à une température de 150 °C.

Des études de l'activité catalytique ont été réalisées avec des équipements Microactivity de référence PID Eng & Tech I et des produits ont été quantifiés par un chromatographe de gaz. Les sous-sections suivantes décrivent en détail les équipements, les études et les calculs qui ont été examinés au cours des testes catalytiques.

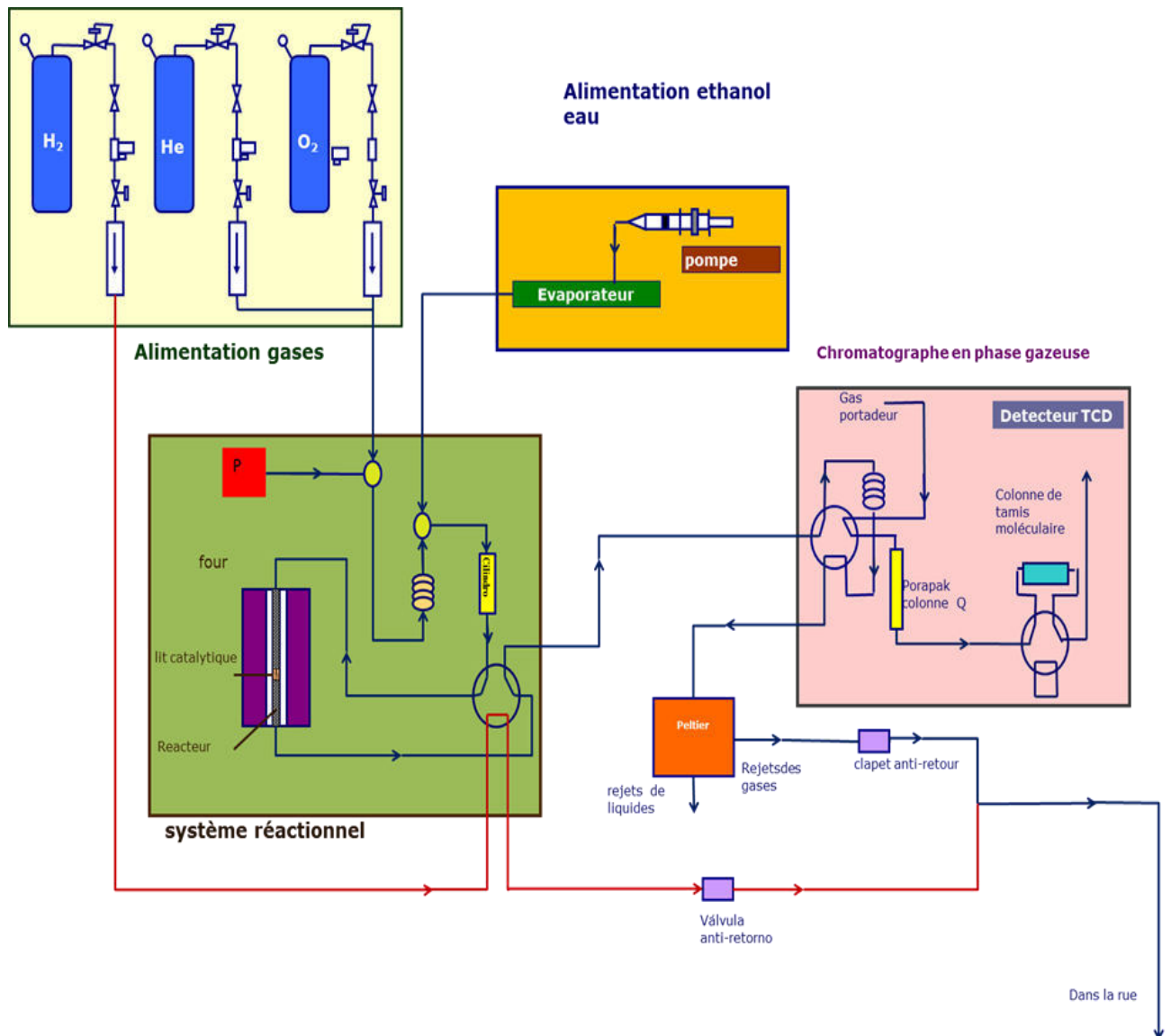


Figure II.8. Schéma du dispositif expérimental utilisé dans le reformage à la vapeur de l'éthanol RVE

II.6.1. Equipe

Pour les tests catalytiques utilisés une micro-activité Référence PID Eng & Tech (figure II.9 A)) fonctionnant à la pression atmosphérique comportant un réacteur à lit fixe, qui est entièrement automatisé et contrôlé à partir d'un ordinateur à l'aide du logiciel « Proces @ ».

II.6.2. Pompe et évaporateur

Un mélange d'éthanol et d'eau est introduit dans le système par l'intermédiaire d'une

pompe de perfuseur Becton Dickinson, reliée à un évaporateur, qui est maintenu à 188 °C, La pompe alimente un débit volumique constant. Qui est transformé en débit massique nécessaire pour connaître la densité du mélange eau-éthanol. Pour ce faire. Le taux d'hélium (gaz inerte utilisé comme diluant) est régulé par un régulateur de débit massique Brooks 5850.

L'équipe conjointe une pompe HPLC Gilson 370 fonctionnant à 30 bars de pression pour produire un effet de flash sur l'évaporateur. Ce dernier est isolé par l'étain pour éviter les fluctuations de température ($T= 165\text{ °C}$). Tant la pompe, et l'évaporateur sont reliés au système de réaction.

La figure (II.9 B) montre l'intérieur de la microactivité référence. Sur cette figure, le réacteur placé dans le four (côté gauche, qui a pour fonction de fournir de la chaleur pour atteindre la température de consigne) et les conduites qui permettent d'atteindre des réactifs dans le réacteur sont observées. L'ensemble du système est à l'intérieur d'une boîte chaude appelée Hot-Box (périmètre), en acier inoxydable, y compris un chauffage électrique et convection forcée vu dans le coin supérieur droit. La « Hot-Box » permet le préchauffage des réactifs et empêche leur condensation.

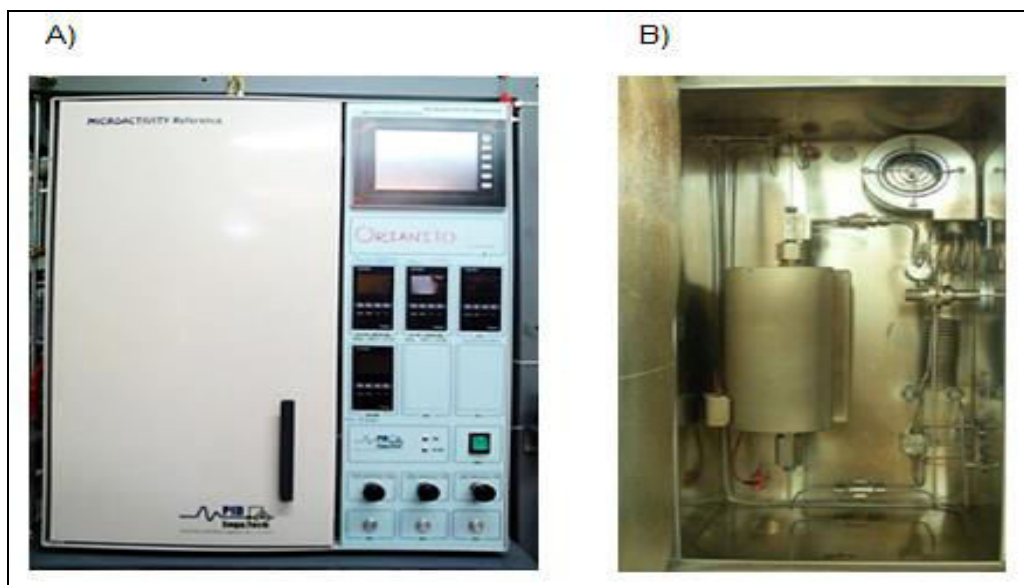


Figure II.9. Microactivity reference PID Eng & Tech A) et B) à l'intérieur de l'équipe

II.6.3. Préparation du catalyseur

Après la synthèse, les particules du catalyseur ont des tailles très différentes. Il est

nécessaire que le catalyseur ai une taille homogène pour que les tests catalytiques soient comparables et reproductibles. En outre, il est important de veiller à ce que le volume de la particule soit suffisant pour éviter les problèmes de diffusion pendant une chute de pression dans le lit afin de faciliter la régénération du catalyseur après réaction. Pour un réacteur de diamètre (10 mm) est la valeur de la taille du catalyseur choisie entre 0.25 et 0.42 mm.

Pour homogénéiser la granulométrie du catalyseur, une petite quantité de poudre de l'échantillon est introduite dans une presse en acier et soumise à une pression de 50 kPa pendant 5 min. Le "pilules" catalyseur résultant est broyé et tamisé.

II.6.4. Le réacteur

Le réacteur tubulaire utilisé est de diamètre interne 10 mm à lit fixe, construit en acier inoxydable 316-L (Réacteur figure II.10). La température à l'intérieur du réacteur est contrôlée par un thermocouple de type K alojado qui arrive au centre du lit de catalyseur, il permet de faire des lectures des températures de réaction ou cour de l'expérimentation avec des temps de réponse de quelques millisecondes. Le réacteur est placé et installé dans un four conforme (figure II.9 B), recouvert d'acier inoxydable 304 à l'intérieur qui a une résistance électrique.

Le courant de réactifs réagissant passe à travers une vanne à six voies qui mène au réacteur ou à la chromatographie en phase gazeuse. Ainsi, nous pouvons analyser le flux réactif sans entrer en contact avec le catalyseur. Tous les tuyaux sont chauffés pour éviter la condensation de liquide dans le système, condensateur de type Peltier.

Le catalyseur est dilué dans du carbure de silicium dans un rapport catalyseur/SiC de 03/01 (en volume). De cette façon, on évite la formation des points froids dans le RVE.



Figure II.10. Réacteur et thermocouple

II.6.5. Système d'analyse

La sortie du réacteur est reliée à un système d'analyse en ligne constitué d'un

chromatographe en phase gazeuse Varian 3400 avec détecteur de conductivité thermique. Le flux de sortie du réacteur passe à travers une vanne à six voies et charge en continu une boucle (figure II.11 A). Lors de l'analyse est effectuée, la vanne d'échantillonnage tourne (Figure II.11 B), et le gaz porteur (hélium) entraîne le contenu de la colonne de la boucle dans la colonne Porapak Q. Cette colonne permet de séparer les composés les plus lourds, mais pas celle de l'hydrogène, l'oxygène, le méthane et le CO, qui ne sont pas conservés et passent par une colonne de tamis moléculaire. Cette seconde colonne permet de séparer les composants plus légers. Une fois que l'hydrogène, l'oxygène, le méthane et le CO ont été éluées de la colonne de tamis moléculaire, il est isolée du système d'analyse, en utilisant d'une vanne à six voies (figure II.11C) afin d'éviter d'atteindre les composés lourd qui pourrait se contaminé.

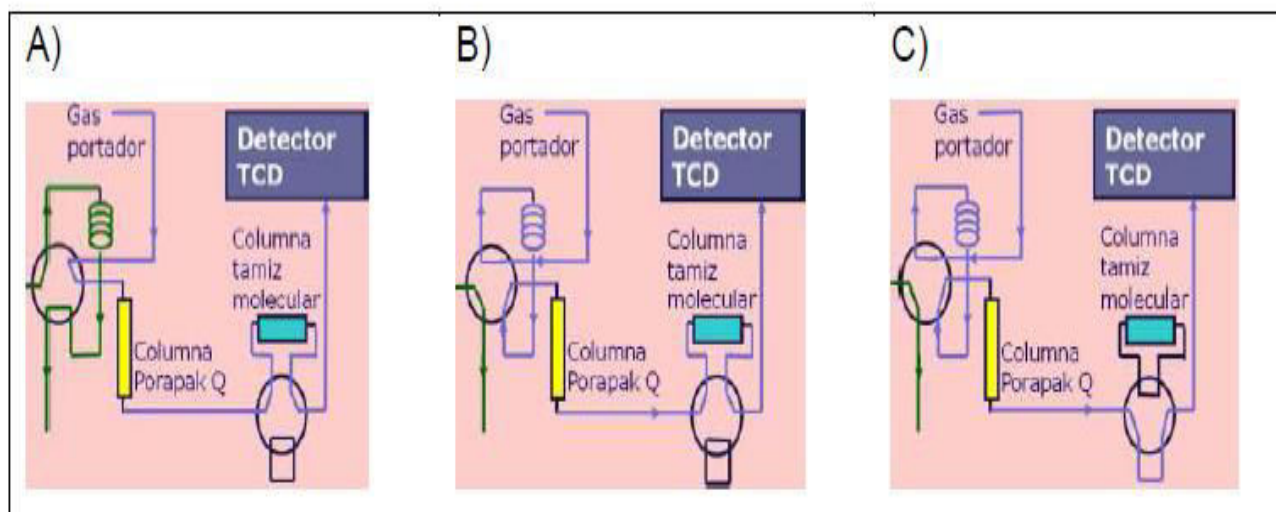


Figure II.11. Système d'analyse

Les composés de la colonne passent par le détecteur de conductivité thermique (TCD). Les produits transportés par l'hélium, atteignent le détecteur séparément, à chacun à la fois qui le caractérise, ce qui permet l'identification. En mesure de la conductivité thermique du courant qui atteint le détecteur, et à comparer la conductivité thermique qui a un courant de référence d'hélium pur, on peut déterminer la quantité de chacun des produits qui se trouvaient dans l'échantillon à la sortie du réacteur.

La sortie des gaz, après passage à travers la vanne, il est relié à une cellule Peltier qui permet de condensé et séparer le liquide du courant de gaz, avant sont sortie à l'extérieur.

II.6.6. Conditionnement de la charge de catalyseur et le réacteur

Afin de pouvoir comparer les tests catalytiques, le catalyseur est conditionné à la même taille de particules (0.25 mm). Le solide est compacté dans une presse à 7 tonnes/cm² pendant 10 minutes. La pastille est broyée et tamisé à mailles de 0.25 mm. La quantité de catalyseur introduite dans le réacteur était toujours de 100 mg.

Pour localiser le catalyseur à la hauteur désirée dans le réacteur, une couche mince de laine de quartz a été initialement placée pour supporter le carbure de silicium (SiC) avec une taille particulaire de 0.84 mm (SiC-84), qui est placé à une hauteur de 13,5 cm, suivi par le catalyseur dilué avec du SiC-59 de 1:3 en volume, enfin le thermocouple est introduit et le volume du réacteur est complété à nouveau avec SiC-84.

La taille des particules de carbure de silicium est choisie entre 0,59 et 0,84 mm pour être légèrement plus grandes que le catalyseur afin de faciliter leur séparation et donc de récupérer le catalyseur usé. La figure II.12 montre la manière dont le catalyseur est situé à l'intérieur du réacteur.

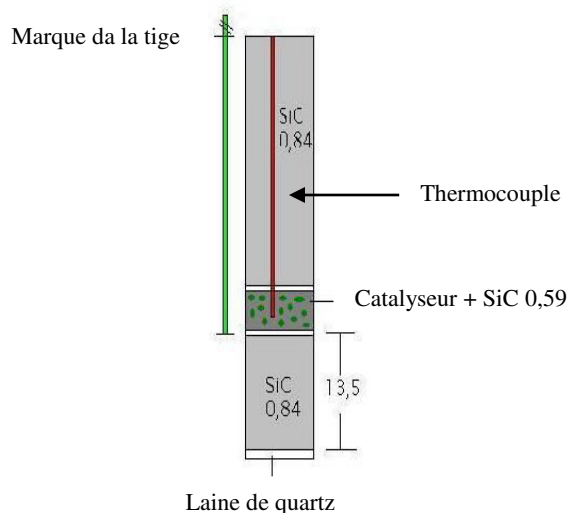


Figure II.12. Schéma typique de la Charge Réacteur

II.6.7. L'activation du catalyseur

Une fois le catalyseur est placé à l'intérieur du réacteur, il est placé dans Microactivity reference pour mesurer l'activité catalytique. Le protocole expérimental suivi tout au long des études, se compose généralement de: prétraitement, tests catalytiques (balayage de la température et isothermique à 500 °C), la réactivation des catalyseurs et tests catalytiques après réactivation (figure II.13).

Selon les expériences précédentes dans le groupe de travail et l'institut des catalyse et

pétrochimie (CSIC), afin d'éliminer toutes les impuretés de calcination à laquelle le catalyseur a été soumis au cours de sa synthèse et pour assuré que le catalyseurs est toujours dans l'état le plus réduit, chaque catalyseur a été prétraitée avec 10% d'hélium dilué en oxygène ($\text{He}/\text{O}_2 = 9/1$) alimenté en continu à 100ml/min. Lors du prétraitement la vitesse du chauffage à été programmée de façon à augmenté $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ et atteindre $500\text{ }^\circ\text{C}$, une fois cette température est atteindre on la maintenue constante pendant 1 heure. La température du réacteur a ensuite été reprogrammée à celles exigées par l'expérience et à la fois le débit d'oxygène est suspendu, tandis que, de l'hélium est introduit à un débit de 260 ml/min pendant 1 heure pour éliminer les traces d'oxygène qui peuvent rester dans réacteur.

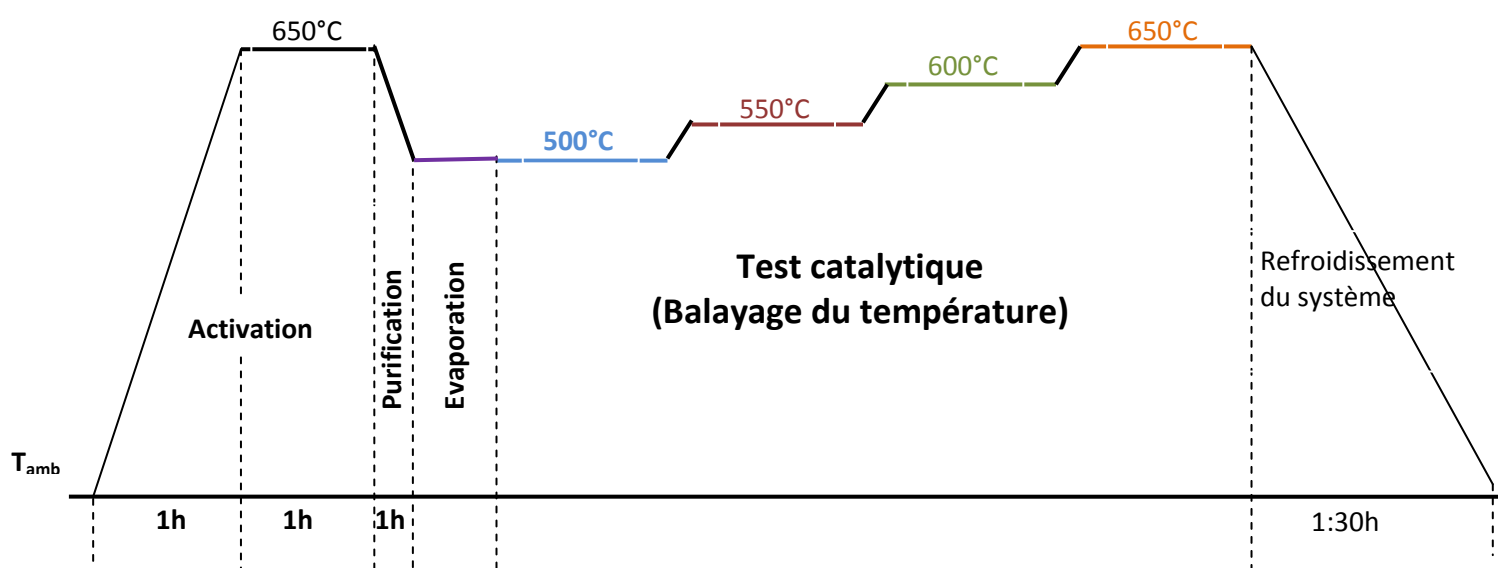


Figure II.13. Schéma typique des étapes de test catalytique RVE

II.6.8. Les conditions de teste catalytique RVE

Les tests par reformage à la vapeur de l'éthanol ont été réalisés à des températures ente $500\text{ }^\circ\text{C}$ et $650\text{ }^\circ\text{C}$, le reformage de l'éthanol est une réaction endothermique et donc est favorisée aux températures élevées.

a) Préparation et évaporation du mélange

L'alimentation est compose d'un mélange d'eau et l'éthanol d'un rapport molaire de 01/06 (excès d'eau qui permettra l'utilisation de l'éthanol produit dans les procédés de fermentation qui contient une teneur élevée en humidité), ont été utilisés 80g de l'eau distillée et 34g d'éthanol absolu (Scharlau 99,9% de pureté), ce mélange est pompé à traverse la pompe vers l'évaporateur fonctionnant à $165\text{ }^\circ\text{C}$, l'état d'évaporation est analysé pendant

1heur, en utilisant un Bypass qui permet d'envoyer le mélange vapeur directement au CPG sans passer par le réacteur.

b) Mesure de l'activité catalytique

Un flux de 260 ml/min d'Hélium est utilisé comme gaz porteur, le rapport en masse de catalyseur (W , g_{cat}) divisé par le débit massique de l'éthanol (F , g_{EtOH}/h), $W/F = 0.12$ g_{cat}-h/g_{EtOH}.

Le test de stabilité ou isothermique consiste à maintenir la réaction et l'alimentation à température constante pendant toute la durée de l'expérience.

Pour chaque catalyseur la conversion maximale de test du balayage de la température « réaction l'effet de la température », il a été établi de manière isotherme afin d'observer les changements de pente, attribué à des phénomènes de désactivation, la conversion de l'éthanol et donne les principaux produits (H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , CH_3CHO , CH_3CH_3 , CH_2CH_2 et CH_3COCH_3) en fonction du temps.

II.6.9. Calculs

Une fois que les chromatogrammes sont intégrés, le calcul de la conversion du rendement de l'éthanol et les produits majoritaires. Le tableau II.4 présente les abréviations utilisées dans les équations.

Tableau II.4. L'abréviation utilisée des équations de calculs

Abréviations	Signification
Y_{H_2}	Rendement en Hydrogène, % mol
Y_i	Produit C, % mol
Conv EtOH	Conversion Ethanol, % mol
Conv H ₂ O	conversion d'eau, % mol
C Balance	Balance de atoms C, %
O Balance	Balance de atoms O, %
C_i	Nombre de atoms C
O_i	Nombre de atoms O
$n_{out i}$	Débit du composé i à la sortie, mol/h
$n_{out H_2}$	Débit de H ₂ à la sortie, mol/h
$n_{out H_2O}$	Débit d'eau à la sortie, mol/h
$n_{in EtOH}$	Flux d'éthanol alimenté, mol/h
$n_{in H_2O}$	Flux d'eau alimenté, mol/h

II.6.9.1 Le rendement

Le rendement d'hydrogène (Y_{H_2}) est calculé en tenant compte de la stœchiométrie de la réaction. Alors que peut être obtenue au plus 6 moles d'hydrogène par une mole d'éthanol alimenté, ce montant est considéré comme 100% de sélectivité.

$$Y_{H_2} = \frac{n_{S_{H_2}}}{6 \cdot n_{e_{CH_3CH_2OH}}} \cdot 100$$

où: $n_{S_{H_2}}$ = débit molaire d'hydrogène à la sortie en mol/h.

Les rendements des autres produits contenant du carbone ont été calculés comme le rapport entre le nombre d'atomes de carbone dans les produits et le nombre d'atomes de C alimenté.

$$Y_i = \frac{C_i \cdot n_{S_i}}{2 \cdot n_{e_{CH_3CH_2OH}}} \cdot 100$$

où: C_i = nombre d'atomes de carbone dans le composé i.

n_{S_i} = débit molaire du composé i à la sortie en mole/h.

a) Conversion de ethanol

La conversion de l'éthanol (EtOH) est calculée comme la somme des rendements des produits carbonés, exprimée en moles pourcent.

$$\text{Conv EtOH} = \sum R_i$$

b) Conversion d'eau

La conversion de l'eau (H_2O) est le rapport entre eau réagi et eau introduite dans le système, exprimée en pourcent en mole.

$$\text{Conv H}_2\text{O} = \frac{n_{e_{H_2O}} - n_{S_{H_2O}}}{n_{e_{H_2O}}} \cdot 100$$

c) Bilan carbone et de l'oxygène

Bilan carbone appelé (Balance C) le Balance de matériau atomes de carbone et est défini comme rapport entre les atomes de carbone alimenté et de sortie, exprimé en %. Le bilan d'oxygène (O balance) est le même concept appliqué aux atomes d'oxygène.

Carbone ne vient que de l'éthanol; l'oxygène de éthanol et de l'eau.

$$\text{Balance C} = \sum \frac{C_i . n_{si} . 100}{2 . n_{e \text{ EtOH}}}$$

$$\text{Balance O} = \sum \frac{[(O_i . n_{si}) + n_{s \text{ H}_2\text{O}}] . 100}{n_{e \text{ EtOH}} + n_{e \text{ H}_2\text{O}}}$$

Le procédé expérimental prend en considération une erreur de 5% pour tous les tests catalytiques acceptables et le bilan de carbone et d'oxygène de $100 \pm 5\%$.

II.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les produits chimiques utilisés, le protocole de préparation des échantillons, les méthodes expérimentales de caractérisation: mesure des surfaces spécifiques BET, DRX, BET, TPR-H₂, MEB-EDS et IRTF ainsi que description de mesure de l'activité catalytique, l'équipement d'essai catalytique RVE et les équations de calculs.

Références bibliographiques

- [1] S. Badoga, R. V. Sharma, A. K. Dalai, J. Adjaya, *Fuel* 128 (2014) 30
- [2] S-M. Sajjadi , M. Haghghi , F. Rahmani, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 22 (2015) 9
- [3] J.G. Seo, M.H. Youn, K.M. Cho, S. Park, J. Lee, I.K. Song, *Korean Journal Chemical Engineerig* 25 (2008) 41
- [4] B.G. Mishra, G.R. Rao, *Journal of Molucular Catalalysis A.* 243 (2006) 204
- [5] H. Li, H. Xu, J. Wang, *Journal of Natural Gas Chemistry* 20 (2011) 1
- [6] A.L.M. Silva, J.P. Breejen, L.V. Mattos, J.H. Bitter, K.P. Jong, F.B. Noronha, *Journal of Catalysis* 318 (2014) 67
- [7] M.H. Halabi, M.H.J.M. Croon, J. Schaaf, P.D. Cobden, J.C. Schouten, *Applied Catalyses A: General* 389 (2010) 68
- [8] D.A.J.M. Ligthart, R.A. Santen, E.J.M. Hensen, *Journal of Catalysis* 280 (2011) 206
- [9] D. Homsí, S. Aouad, C. Gennequin, A. Aboukaïs, E. Abi-Aad, *Int. J. Hydrog. Energy* 39 (2014) 10101
- [10] A. Gallo, C. Pirovano, P. Ferrini, M. Marelli, R. Psaro, S. Santangelo, G. Faggio, V.D. Santo, *Applied Catalysis B: Environmental* 121–122 (2012) 40
- [11] A.L.M. Silva, J.P. Breejen, L.V. Mattos, J.H. Bitter, K.P. Jong, F.B. Noronha, *Journal of Catalysis* 318 (2014) 67
- [12] G. Garbarino, P. Riani, M.A. Lucchini, F. Canepa, S. Kawale, G. Busca, *Internatinol Journal of Hydrogen Energy* 38 (2013) 82
- [13] I.H. Son, S.J. Lee, A. Soon, H.-Y. Roh, H. Lee, *Appleid Catalysis B: Environmental.* 134 (2013) 103
- [14] S.Y. Lee, H. Lim, H.C. Woo, *Intnational Journal of Hydrogen Energy* 39 (2014) 17645
- [15] P.K. Sharma, N. Saxena, A. Bhatt, C. Rajagopal, P.K. Roy, *Catalysis Science and Technology* 3 (2013) 1017
- [16] C. Melchor-Hernández, A. Gómez-Cortés, G. Díaz, *Fuel* 107 (2013) 828
- [17] Y. Bang, J.G. Seo, M.H. Youn, I.K. Song, *Internatinol Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 1436
- [18] J. Remón, J.A. Medrano, F. Bimbela, L. García, J. Arauzo, *Applied Catalysis B:*

- Environmental. 132 (2013) 433
- [19] A.P. Ferreira, D. Zanchet, R. Rinaldi, U. Schuchardt, S. Damyanova, J.M.C. Bueno, *Applied Catalysis A: General* 388 (2010) 45
- [20] K. Al-Dalama, B. Aravind, A. Stanislaus, *Applied Catalysis A: General* 296 (2005) 49
- [21] J. Ryczkowski, *Vibrational Spectroscopy* 43 (2007) 203
- [22] A.I. Tsyganok, K. Suzuki, S. Hamakawa, K. Takehira, T. Hayakawa, *Catalysis Letters* 77 (2001) 75
- [23] Y. Bang, S. Park, S. Ju Han, J. Yoo, J-H. Song, J-H. Choi, K-H. Kang, I-K. Song, *Applied Catalysis B: Environmental* 180 (2016) 179
- [24] W. Joe, H-J. Lee , U-G. Hong, Y-S. Ahn, C-J. Song ,B-J Kwon, I-K Song, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18 (2012) 1018
- [25] H. Li, HangXu, J. Wang, *Journal of Natural Gas Chemistry* 20 (2011)1
- [26] M. Sharifi, M. Haghghi, F; Rahmani, S. Karimipour, *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 21 (2014) 993
- [27] W. Tao, H. Cheng a, W. Yao, X. Lu, Q. Zhu,G. Li a, Z. Zhou, *international journal of hydrogen energy* 39 (2014) 18650
- [28] Q. Borg, E. Blekkan, *Topics in Catalysis* 45(1) (2007) 39

Chapitre III

Vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs monométalliques à base de Nickel

III.1. Introduction

Ce chapitre est consacré aux propriétés intrinsèques des catalyseurs à base de nickel supporté par CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 et les oxyde binaires $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ et $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$. Nous avons caractérisé les propriétés texturales et structurales des catalyseurs par mesure de la surface spécifique et diffraction des rayons X (DRX). Les analyses élémentaires ont été étudiées par MEB-EDS. Les propriétés de réduction et la consommation en hydrogène des catalyseurs sont déterminées par RTPH₂. L'IRFT détermine les bandes d'adsorption des catalyseurs avant et après test. Enfin les propriétés catalytiques ont été étudiées avec la réaction de vaporeformage de l'éthanol VRE.

III.2. La mesure des aires spécifiques par la méthode BET

Les surfaces spécifiques des solides imprégnés ont été déterminées par la méthode d'analyse BET (Tableau III.1). Afin d'étudier l'évolution, les aires spécifiques des catalyseurs à base de nickel sur les oxydes simples CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 et les oxyde binaires $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ et $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ont été additionnées au tableau, Il est important de garder une grande surface spécifique du support après l'imprégnation du métal et son activation. C'est pourquoi, nous avons comparé la surface spécifique des oxydes seuls à celle des catalyseurs métalliques.

Tableau III.1. Surfaces spécifiques des catalyseurs à base de nickel

Catalyseurs	BET (m ² /g)	
	support	Catalyseur
Ni5Ce	23.7	40.3
Ni5Zr	-	12.8
Ni5ZrCe	25.3	17.2
Ni5La	12.0	8.6
Ni5ZrLa	16.5	16.1

En général, nous observons une diminution des aires spécifiques des échantillons imprégnés par rapport à celle obtenue pour le support calciné. La diminution la plus accentuée correspond à l'échantillon Ni5ZrCe. Ce phénomène de décroissement de l'aire spécifique a déjà été évoqué dans la littérature [1,2]. Il peut être dû au frittage à la surface des particules du support, ce qui obstrue la pénétration des ions Ni^{2+} dans les pores de la structure du support.

III.3. L'analyse structurale des catalyseurs par diffraction de rayons X

Les échantillons synthétisés par voie sol-gel et imprégnation-EDTA ont été analysés par diffraction des rayons X dans un large domaine angulaire ($10^\circ < 2\theta < 90^\circ$) avec un temps de comptage de 2 s et un pas de 0.02° .

Les analyses ont été réalisées sur le catalyseur avant réaction « frais » et après réaction de balayage 500, 550, 600 et 650°C , $\tau = 3\text{s}$, pendant 4 heures « usé ».

Tableau III.2. Les principales Phases détectées par DRX

Echantillons	Les pics à 2θ ($^\circ$)	Phases détectées	JCPDS
CeO ₂	28.9 ; 33.4 ; 47.8 ; 56.6	Oxyde de Cérium CeO ₂	00-001-0800
ZrO ₂ -CeO ₂	29.3 ; 34 ; 48.8 ; 57.9	Oxyde de Cérium-zirconium Zr _{0,5} Ce _{0,5} O ₂	00-038-1436
ZrO ₂ -La ₂ O ₃	29.5 ; 44.4	Oxyde de Zirconium ZrO ₂	00-049-1642
La ₂ O ₃	22.8 ; 29.6 ; 44.4	Oxyde et Carbonate de Lanthane La ₂ O ₂ CO ₃	00-048-1113
Ni5Ce	28.7 ; 33.2 ; 47.6 ; 56.4	Oxyde de Cérium CeO ₂	01-075-0076
Ni5ZrCe	29.2 ; 33.8 ; 48.8 ; 57.8	Oxyde de Cérium-zirconium Zr _{0,5} Ce _{0,5} O ₂	00-038-1436
Ni5Zr	30.1 ; 35.1 ; 43.2 ; 50.2 ; 60	Oxyde de Zirconium ZrO ₂	01-079-1769
Ni5ZrLa	28.4 ; 47.3 ; 56.1	Oxyde de Lanthane-Zirconium La ₂ Zr ₂ O ₇	01-073-0444 01-075-0346
Ni5La	23 ; 29.8 ; 44.7	La ₂ O ₂ CO ₃ ou La ₂ CO ₅	00-023-0435 00-023-0320

III.3.1. L'analyse structurale de support CeO₂ et catalyseur Ni5Ce

Les analyses DRX obtenues avant et après réaction de balayage à 500, 550, 600 et 650°C pendant 4 heures sur Ni5Ce, sont fournies sur la Figure III.1.

On remarque à partir de la Fig III.1 qui présente les diffractogrammes RX des échantillons CeO₂ synthétisés par le procédé sol-gel que tous les pics caractéristiques de la structure cubique de type fluorine de CeO₂ sont détectés (JCPDS N° 00-001-0800). Les pics sont intenses et fins et ceci apparait dans les tailles de cristallites qui est de 16.23 nm (Tableau III.4), après l'imprégnation la taille des cristallites démunie à 13.16 nm a cause de la méthode

d'imprégnation et cette valeur reste stable lors de la réaction (12.89 nm) le cérium résiste au frittage.

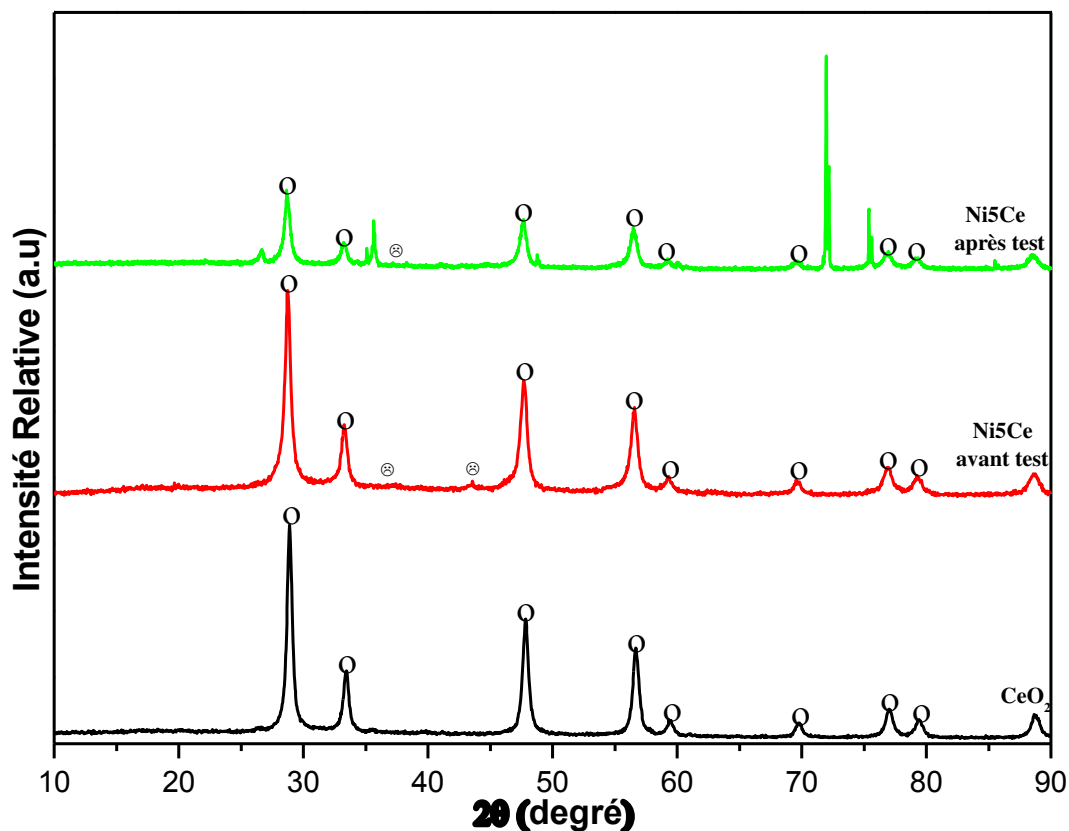


Figure III.1. Analyses DRX du support CeO_2 , catalyseur Ni5Ce avant et après réaction à $650\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 6 heures. \circ (CeO_2) \triangle (NiO).

Pour les catalyseurs « frais », les divers pics sont attribués essentiellement au CeO_2 et au NiO . De plus, les pics NiO n'apparaissent que pour $X > 3.4\%$, ce qui pourrait signifier qu'en dessous de cette valeur, le nickel est incorporé dans la structure cristallographique de la cerine formant ainsi une solution solide et que au-delà de cette valeur, l'incorporation ne se fait plus et on peut distinguer deux phases cristallines.

III.3.2. L'analyse structurale de support $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ et catalyseur Ni5ZrCe

Les analyses DRX catalyseur 5Ni/ $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ avant et après la réaction des balayages sont données sur la figure III.2.

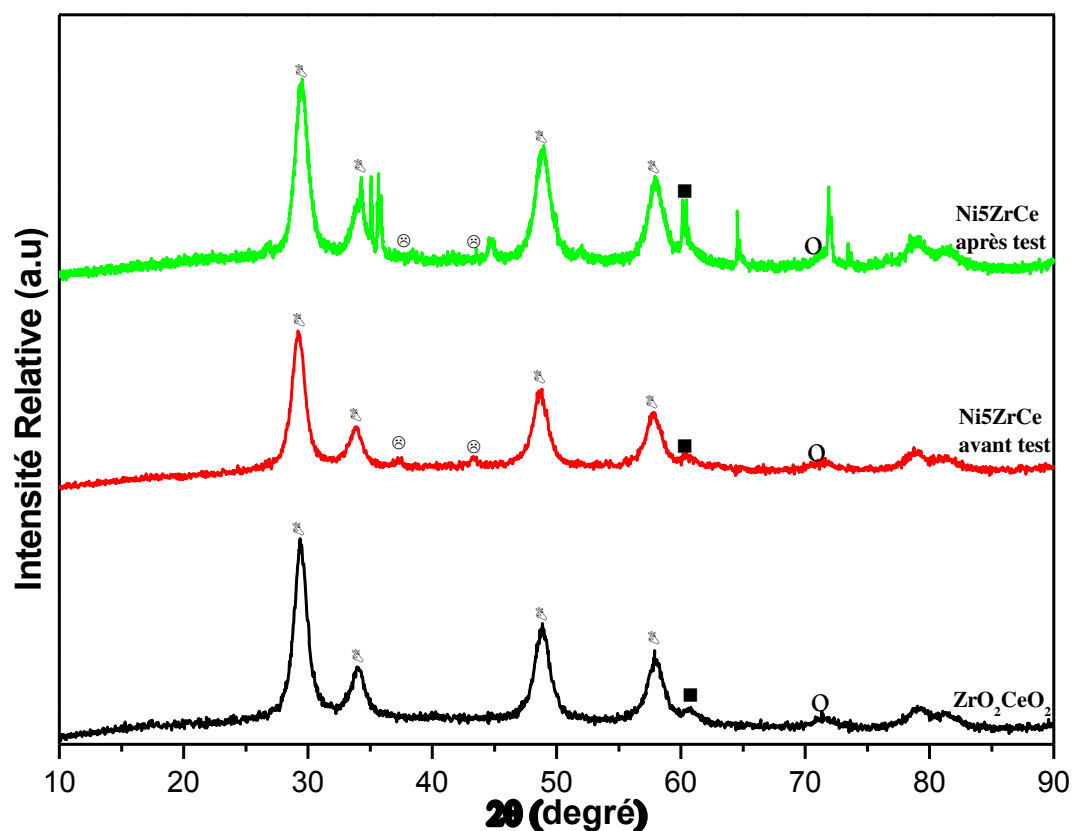


Figure III.2. Analyses DRX du support ZrO_2-CeO_2 , catalyseur Ni5ZrCe avant et après réaction à $650\text{ }^\circ\text{C}$, pendant 6 heures. B ($Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$) ■ (ZrO_2) ○ (CeO_2) △ (NiO).

L'étude par diffraction des rayons X du catalyseur Ni5ZrCe montre que l'analyse structurale des oxydes mixtes a permis de distinguer les structures cristallines tétragonale (4.72 nm), Les supports $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ choisis pour notre étude ont déjà été caractérisés par DRX lors d'une étude antérieure [3] et une nouvelle analyse structurale nous a permis de confirmer les précédents résultats (tableau II.2).

Une analyse structurale a été réalisée sur les catalyseurs métalliques Ni supportés sur les oxydes de ZrO_2-CeO_2 . Sur la figure III.2, nous avons représenté le diffractogramme expérimental de l'échantillon analysé Ni5ZrCe. Cette figure confirme qu'après la calcination, le nickel (Ni) est présent sous forme d'oxyde de nickel NiO (Bunsénite) de structure cubique ($a=4.177\text{ \AA}$) et de 10.68 nm de taille des cristallines. Quant à la structure du support elle reste inchangée.

Après réaction les catalyseurs présentent de grosses particules d'oxyde de nickel (21.61 nm) et pour le support $Zr_{0.5}Ce_{0.5}O_2$ est 21.02 nm cette augmentation est due au frittage « Sintering ».

III.3.3. L'analyse structurale de support ZrO_2 et catalyseur Ni5Zr

La figure III.3 présente des diffractogrammes RX d'oxyde de ZrO_2 et 5Ni/ ZrO_2 .

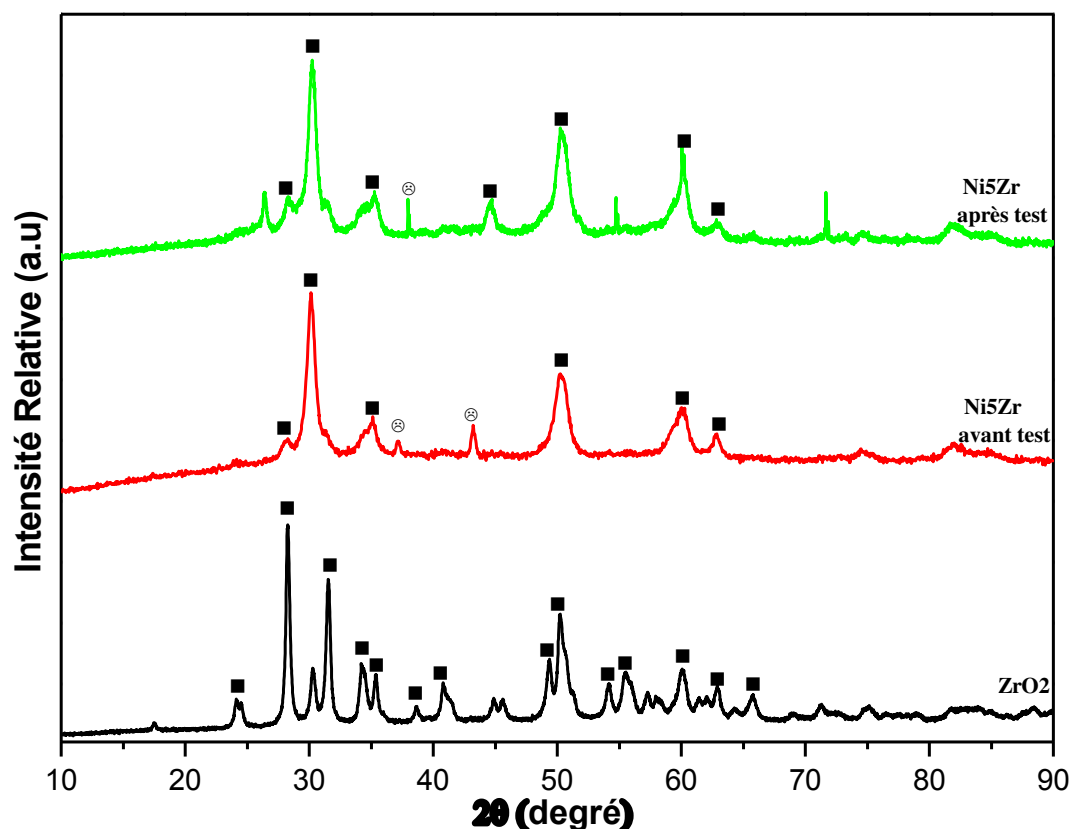


Figure III.3. Analyses DRX du support ZrO_2 , catalyseur Ni5Zr avant et après réaction à 650 °C, pendant 4 heures ■ (ZrO_2) ▲(NiO).

Le support ZrO_2 issue de l'étape de calcination a été analysée par diffraction de rayons X afin d'identifier la phase en présence (Figure III.3). En effet la comparaison avec les fichiers standards montre que seules les raies caractéristiques de la phase monoclinique ZrO_2 ($2\theta = 30.10^\circ; 35.1^\circ$) sont présentes (Fichier JCPDS N° 01-079-1769), des petites raie supplémentaire sont observée par DRX cubique/tétragonal phase de zirconie ($2\theta = 30.2^\circ$ et 34.8°). Après imprégnation, l'analysée par diffraction de rayons X du catalyseur Ni5Zr

montre deux phase d'oxyde de nickel NiO de taille des cristallites 7.25 nm et la phase monoclinique ZrO₂ est de 5.16 nm après réaction le catalyseur résiste au frittage et la taille des cristallites est inférieur a 9.5 nm.

Dans les cas des catalyseurs Ni5Ce, Ni5ZrCe et Ni5Zr « usés », l'intensité de l'oxyde de nickel NiO est diminuée. Ainsi, le catalyseur a été réduit pendant la réaction (650 °C, 4 heures) ce qui est en accord avec les résultats reportés par Choudhary et al [4] qui ont observé que pour des températures supérieures à 600 °C, l'oxyde de nickel peut être réduit par la phase gazeuse.

III.3.4 L'analyse structurale de support La₂O₃ et de catalyseur Ni5La

Les diffractogrammes de support La₂O₃ et le catalyseur nickel supporté Ni5La sont présentés dans la figure III.4.

Les analyses DRX sont données sur la figure III.4. Avant réaction, les pics majoritaires sont ceux attribués à La(OH)₃ et La₂O₂CO₃ ($2\theta = 23^\circ ; 29.8^\circ ; 44.7^\circ$) sont présentes (Fichier JCPDS N° 00-023-0435) ainsi qu'à la structure perovskite LaNiO₃ ($2\theta = 33.12^\circ$). Par contre, après réaction, on note la désagrégation de la structure perovskite en oxyde de lanthane La₂O₃, avec toujours la présence de La(OH)₃ et La₂O₂CO₃, donc en accord avec les résultats publiés par Choudhary et al [5].

Notons que la présence de Ni et NiO n'est pas détectée par l'analyse DRX. Ceci est dû à la très faible teneur en métal dans le catalyseur.

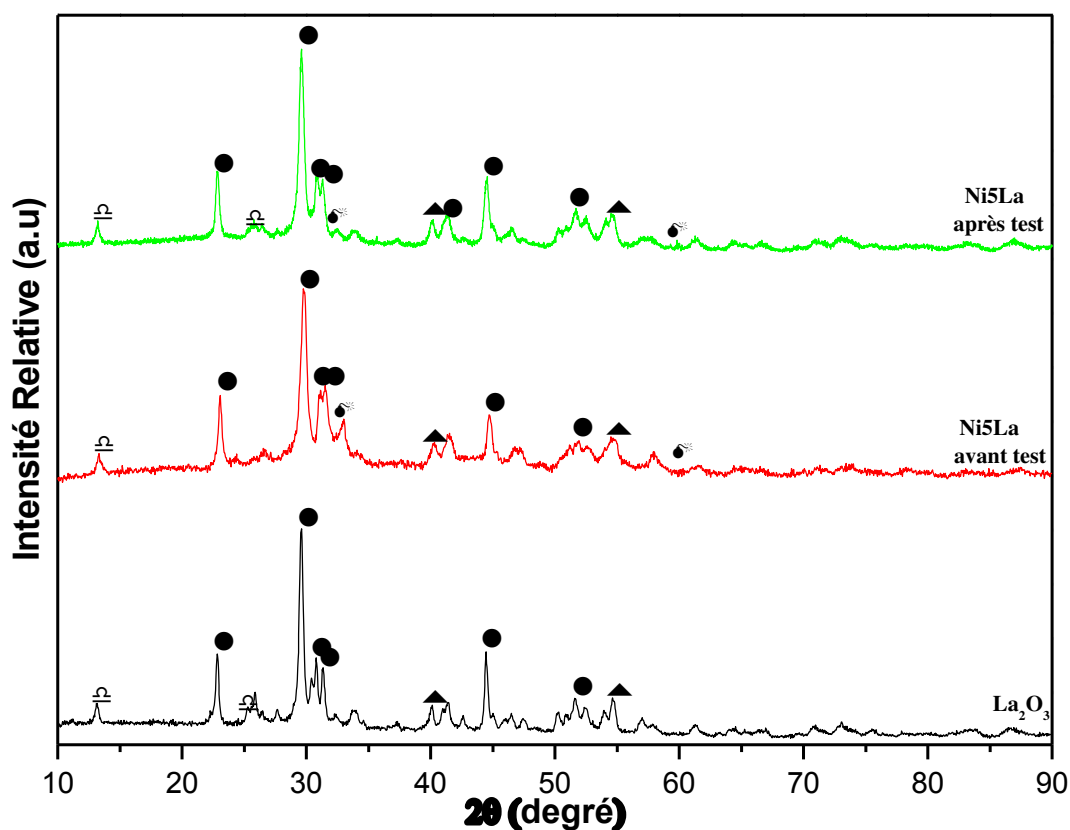


Figure III.4. Analyses DRX du support La₂O₃, catalyseur Ni5La avant et après réaction à 650 °C, pendant 4 heures. δ (La(OH)₃) ▲ (La₂O₃) ● (La₂O₂CO₃) M (LaNiO₃).

III.3.5. Analyse par DRX de support ZrO₂-La₂O₃ et catalyseur Ni5ZrLa

Les diffractogrammes du rayon X de catalyseur monométallique nickel supporté sur oxyde de ZrO₂-La₂O₃ sont présentés dans la Figure III.5.

On note l'apparition d'un oxyde mixte type pyrochlore La₂Zr₂O₇ formé suite à l'incorporation du zirconium (rayon ionique Z⁺⁴ 0.84°Å) dans la du lanthane (La⁺³ 1.04°Å) [6,7], sont présentes (Fichier JCPDS 01-073-0444) (2θ = 28.4°, 47.3°, 56.1°) avec une taille des cristallite est de l'ordre de 8.04 nm. Après l'imprégnation l'analysé par diffraction de rayons X de catalyseur Ni/ ZrO₂-La₂O₃ avant et après test montre deux autres phases détectées qui sont : la structure pérovskite LaNiO₃ et oxyde de nickel NiO, quant la structure du support La₂Zr₂O₇ elle reste stable.

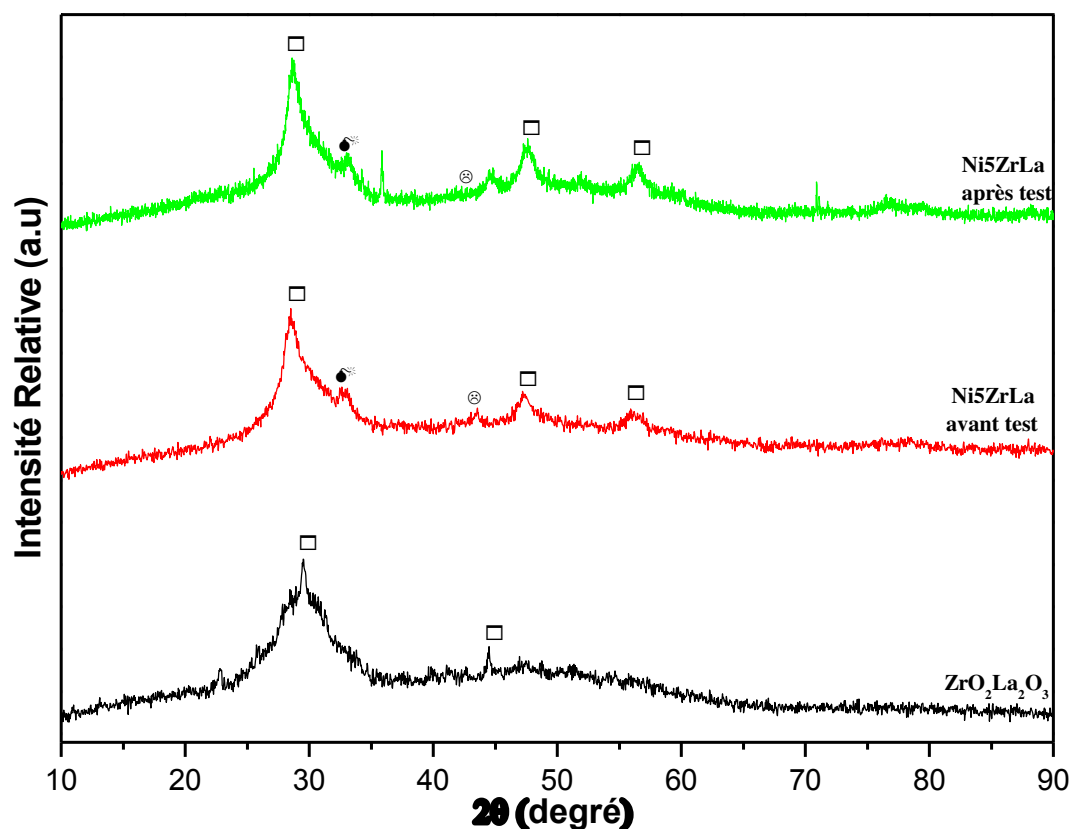


Figure III.5. Analyses DRX du support $ZrO_2-La_2O_3$, catalyseur Ni5ZrLa avant et après réaction à 650 °C, pendant 6 heures $\square La_2Zr_2O_7$ $\blacktriangle (NiO)_M(LaNiO_3)$.

Après réaction Ni5ZrLa « usés », l'intensité du pic NiO diminue et celle du pérovskite $LaNiO_3$ reste stable avec une augmentation de tailles des cristallites de 10.91nm à 35.06 nm a cause de la température élevée de réaction 650 °C ou du frittage «sintering» de catalyseur durant la réaction.

Tableau III.3. Taille des cristallites des différentes phases d'oxydes métalliques

Catalyseur	Tailles des cristallites des oxydes métalliques (nm)	
	avant test	après test
Ni5Ce	NiO (11.75)	NiO (15.09)
Ni5Zr	NiO (7.25)	NiO (9.16)
Ni5CeZr	NiO (10.68)	NiO (21.61)
Ni5La	$LaNiO_3$ (12.52)	$LaNiO_3$ (16.57)
Ni5LaZr	$LaNiO_3$ (10,91) ; NiO (12.18)	$LaNiO_3$ (35.06) ; NiO (16.37)

Tableau III.4. Taille des cristallites des différentes phases des supports

Catalyseurs	Tailles des cristallites en (nm)		
	support seul	Catalyseurs avant test	Catalyseurs après test
Ni5Ce	CeO ₂ (16.23)	CeO ₂ (13.16)	CeO ₂ (12.89)
	ZrO ₂ ^{ct} (16.03)	ZrO ₂ ^{ct} (8,75)	ZrO ₂ ^{ct} (8.47)
Ni5Zr	ZrO ₂ ^m (21.44)	ZrO ₂ ^m (5.16)	ZrO ₂ ^m (8.59)
	Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂ (4.72)	Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂ (4.3)	Zr _{0.5} Ce _{0.5} O (21.02)
Ni5CeZr	ZrO ₂ ^m (4.86)	ZrO ₂ ^m (3.94)	ZrO ₂ ^m (28.1)
	CeO ₂ (18.81)	CeO ₂ (17.3)	CeO ₂ (31.7)
	La(OH) ₃ (9.70)	La(OH) ₃ (10.43)	La(OH) ₃ (15.72)
Ni5La	La ₂ O ₃ (13.04)	La ₂ O ₃ (15.99)	La ₂ O ₃ (23.71)
	La ₂ O ₂ CO ₃ (19.87)	La ₂ O ₂ CO ₃ (10.23)	La ₂ O ₂ CO ₃ (17.22)
Ni5LaZr	La ₂ Zr ₂ O ₇ (8.04)	La ₂ Zr ₂ O ₇ (7.23)	La ₂ Zr ₂ O ₇ (21.22)

III.4. Microscopie électronique à balayage MEB-EDS

L'observation des films au microscope électronique à balayage permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films, la forme des grains et des agrégats ainsi que la composition chimique EDS.

Tableau III.5. La teneur réelle en pourcentage atomique de catalyseur en Ni

Métal, % mol	Ni5Zr	Ni/CeO ₂	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	Ni/La ₂ O ₃	Ni/La ₂ O ₃ -ZrO ₂
Théorique	5	5	5	5	5
Réelle	8.6	5.46	6.19	6.47	5.21

Tableau III.6. La teneur réelle en pourcentage atomique des supports

Support, % mol	Ni/ZrO ₂	Ni/CeO ₂	Ni/CeO ₂ -ZrO ₂	Ni/La ₂ O ₃	Ni/La ₂ O ₃ -ZrO ₂	
Théorique	ZrO ₂	95	-	47.5	-	47.5
	CeO ₂	-	95	47.5	-	-
	La ₂ O ₃	-	-	-	95	47.5
Réelle	ZrO ₂	91.4	-	45.12	-	46.13
	CeO ₂	-	94.54	48.68	-	-
	La ₂ O ₃	-	-	-	93.53	48.67

Le microscope électronique à balayage est capable de fournir des images topographiques très précises ainsi que plusieurs informations physiques et chimiques. Les clichés de MEB sont réalisés avec un microscope (PHILIPS-FEI Quanta 200) travaillant avec un courant d'accélération 15.0 kV.

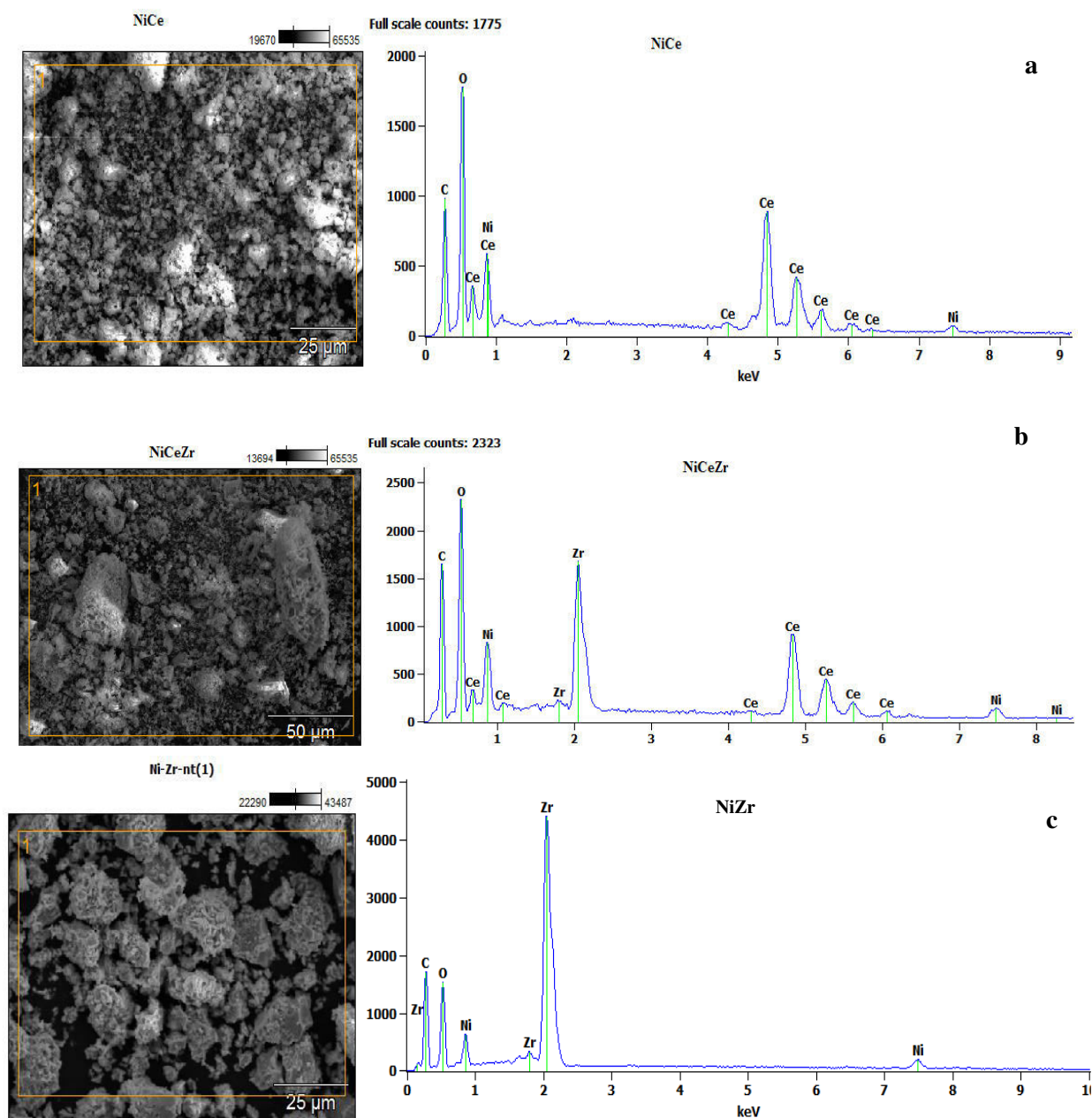


Figure III.6. MEB-EDS des catalyseurs avant test (a) Ni₅Ce, (b) Ni₅CeZr et (c) Ni₅Zr.

La figure III.6 a, b et c représente la microstructure des catalyseurs monométalliques de nickel supporté sur CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ et ZrO_2 respectivement synthétisés par les méthodes sol gel et imprégnation-EDTA. On peut remarquer que sur la figure III.6 que le MEB révèle la formation des gros grains de taille (6, 12 et 16 μm respectivement) de microstructure poreuse et de morphologie différente, l'introduction d'oxyde de zirconium dans l'oxyde de cérium augmente la taille des grains ce qui est dû à la formation de solution solide $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

La microanalyse (EDS) confirme la présence du nickel et des supports CeO_2 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ et ZrO_2 avec des pourcentages proches de la composition désirée Tableau III.5 et Tableau III.6, la teneur en nickel théorique est 5% (réelles 5.21 % à 6.47 %) Tableau III.5 ces résultats confirment qu'à partir de la synthèse par imprégnation-EDTA résulte une bonne dispersion du nickel sur les oxydes.

Les images MEB des catalyseurs Ni5La et Ni5LaZr sont fournies sur les figures III.7. On peut remarquer que les particules de nickel sont dispersées sur l'oxyde de lanthane et l'oxyde de lanthane-zirconium. La taille des particules est comprise entre 50 et 70 μm . les clichés MEB montrent une microstructure moins dense et poreuse qui ressemble à une éponge, on remarque que l'ajout de La^{3+} a fait augmenter le nombre des pores et diminue leurs diamètres.

D'après les analyses EDS, elle est constituée d'un mélange d'oxyde de lanthane et/ou oxyde de zirconium et de nickel. Cette interface a déjà été observée dans la littérature [8], elle pourrait participer à la bonne stabilité du catalyseur, comme le suggèrent Zhang et al [9].

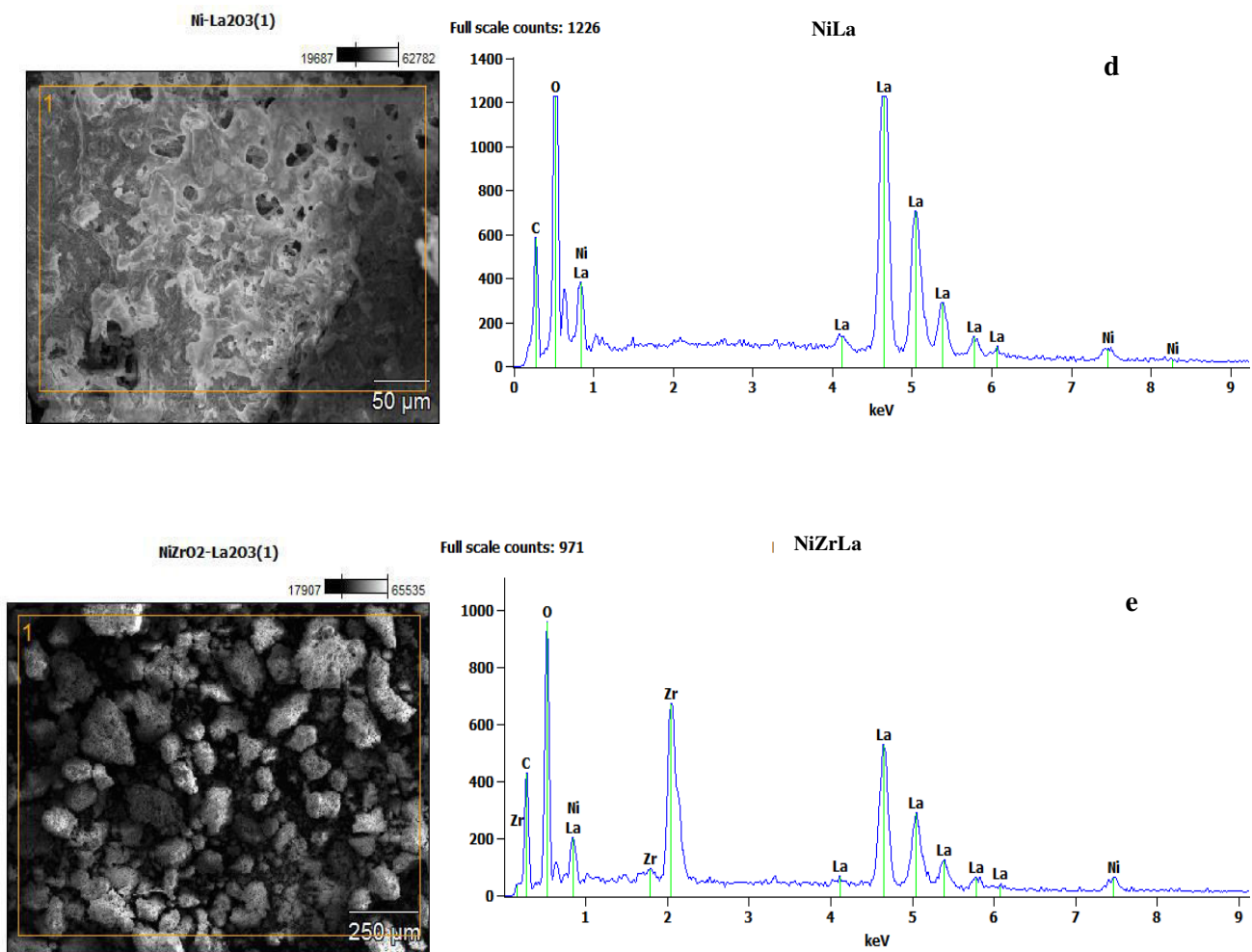


Figure III.7. MEB-EDS des catalyseurs avant test (d) Ni5La et (e) Ni5LaZr.

III.5. L'analyse par réduction en température programmée RTPH₂

La RTP-H₂ consiste à mesurer la consommation d'hydrogène nécessaire à la réduction d'un catalyseur soumis à une rampe de température constante. Les expériences ont été effectuées sur les catalyseurs, dans le domaine de température de 30-900 °C, sous mélange H₂ :N₂ en proportion 1 :10 pour un débit totale de 50 ml/min. Les profils RTP-H₂ obtenus sont donnés sur les figures III.8.

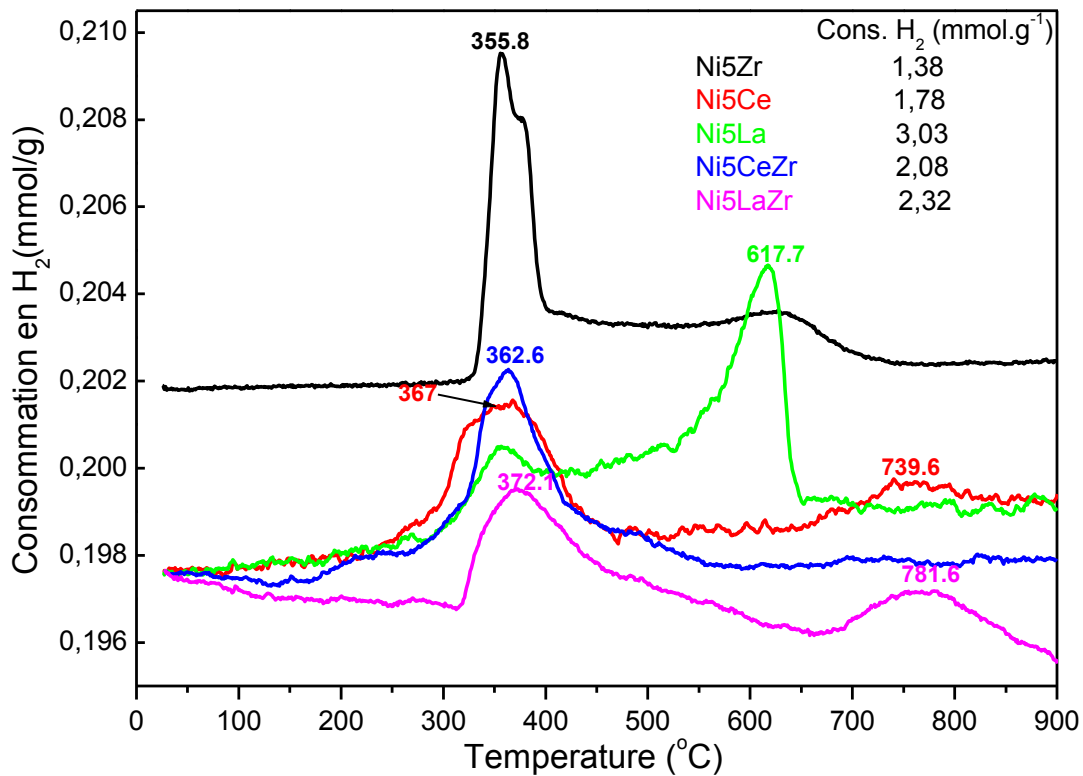


Figure III.8. Profile RTPH₂ des catalyseurs avant test (a) Ni5Ce, (b) Ni5Ce-Zr, (c) Ni5Zr, (d) Ni5La et (e) Ni5LaZr.

Le catalyseur à base de Ni est caractérisé par deux pics de réduction Figure III.8. Le premier pic de réduction détecté est inférieur à 400 °C d'une intensité réduite est attribué à la phase NiO libre qui est détecté par les DRX par des pics très petits en raison de sa très faible concentration ou bien par sa bonne dispersion à la surface de catalyseur. Le catalyseur Ni5Zr (figure III.8-c) montre la réduction de NiO (1.38 mmol) alors que le support ZrO₂ est irréductible [10].

Dans le cas du catalyseur Ni5Ce (Figure III.8-a), on peut distinguer deux types de pic. Le premier pic α qui apparaît à 367 °C, correspond à la réduction de NiO et comprend à la fois la réduction de petites particules de NiO fortement dispersées à la surface du catalyseur et des agrégats de NiO dont la réduction se fait plus lentement, pas à pas. Le second pic β apparaît vers 740 °C, il est dû à la réduction de l'oxygène composant la cérine CeO₂. Le catalyseur Ni/CeO₂-ZrO₂ (Figure III.8-b), montre que l'ajout de 50% l'oxyde de zirconium

ZrO₂ au catalyseur Ni5Ce forme une solution solide Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂ qui diminue la consommation en hydrogène, ou la valeur 2.08 mmol/g est due à la réduction de l'oxyde de nickel.

L'analyse RTP-H₂ du catalyseur Ni5La présente essentiellement deux pics, notés α et β , à 362 °C et 617 °C respectivement (Figure III.8-d). Le premier pic α correspond à la réduction de NiO en Ni tandis que le second est attribué à la réduction des oxycarbonates ou des groupes hydroxy. L'introduction de 50 % (en mol) de l'oxyde de zirconium ZrO₂ au catalyseur Ni5La (Figure III.8-e) diminue la consommation en hydrogène (2.32 mmol/g), cette diminution est due à la formation d'oxyde mixte type pyrochlore La₂Zr₂O₇.

Tableau III.7. La consommation d'hydrogène des catalyseurs Ni5Ce, Ni5CeZr Ni5Zr, Ni5La et Ni5LaZr

Catalyseur	Nbr des pics	Température	Quant. de H ₂ Cons. en mmol/g	
			La réduction du métal	La réduction totale
Ni5Ce	2	366.9	1.4	1.78
		739.6		
Ni5Zr	1	355.8	1.38	1.38
Ni5CeZr	1	362.6	2.08	
Ni5La	1	617.7	-	3.02
Ni5La ₂ Zr	2	372.1	1.6	2.32
		781.6		

III.6. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Les spectres infra-rouge en transmission s'étendent dans un intervalle optique entre 450-4000 cm⁻¹ ont été réalisés par un spectrophotomètre à transmission de fourrier Agilent Technologies Cary 630 FTIR. La figure ci-dessous montre les spectres IR-TF correspondant aux échantillons Ni5Ce et Ni5La avant et après calcination à 550 °C.

Les spectres IR de nos solides calcinés à 550 °C sont similaires. Une bande large de vibration apparaît dans le domaine (3400-3660) cm⁻¹ caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (OH) [11]. Les petites bandes apparaissant à 1632 cm⁻¹ et 1634 cm⁻¹ indiquent la présence des espèces hydrogénocarbonates HCO₃⁻ provenant du CO₂ de l'air. A 1384 cm⁻¹ apparaît une bande de vibration qui pourrait être attribuée aux ions nitrates (NO₃⁻) non décomposés au cours de la calcination généralement située dans le

domaine ($1410\text{-}1340\text{ cm}^{-1}$). Comme nous avons aussi une bande qui apparait aux longueurs d'onde 600 cm^{-1} qui est du à la liaison (Ni-O-M) avec (M=Ce, Zr et La) [12,13].

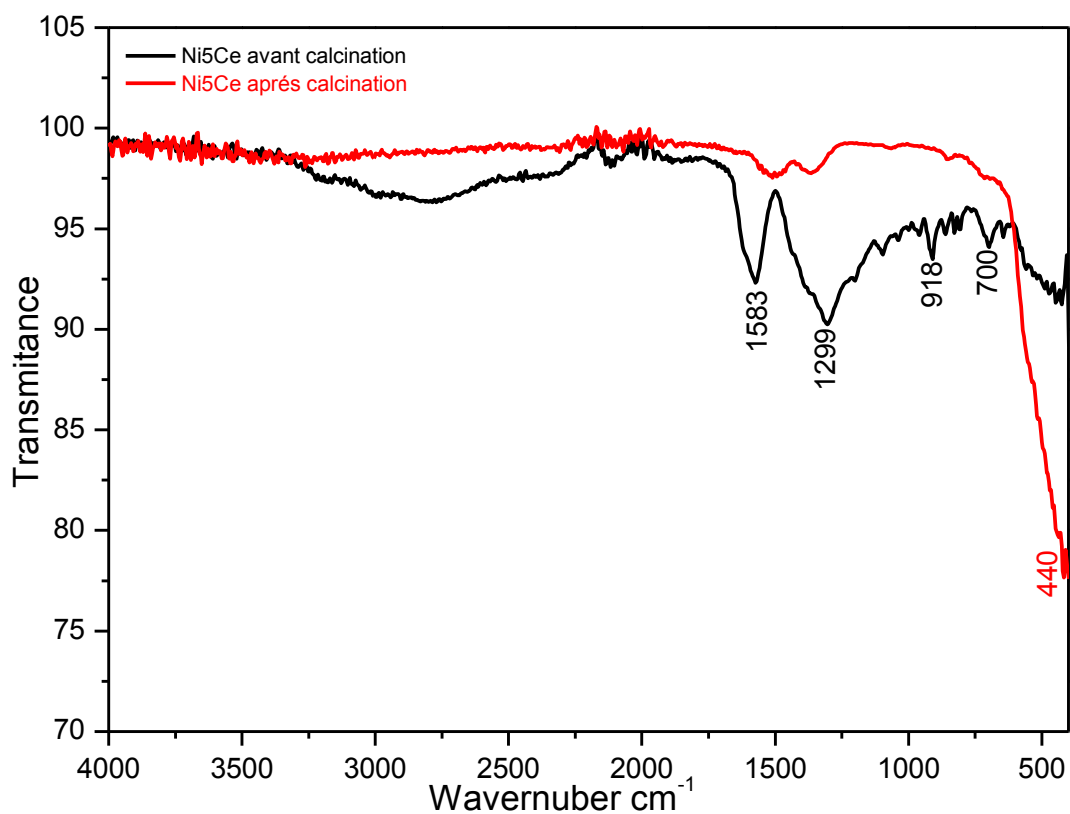


Figure III.9. Les spectres IR-TF de Ni5Ce avant et après calcination.

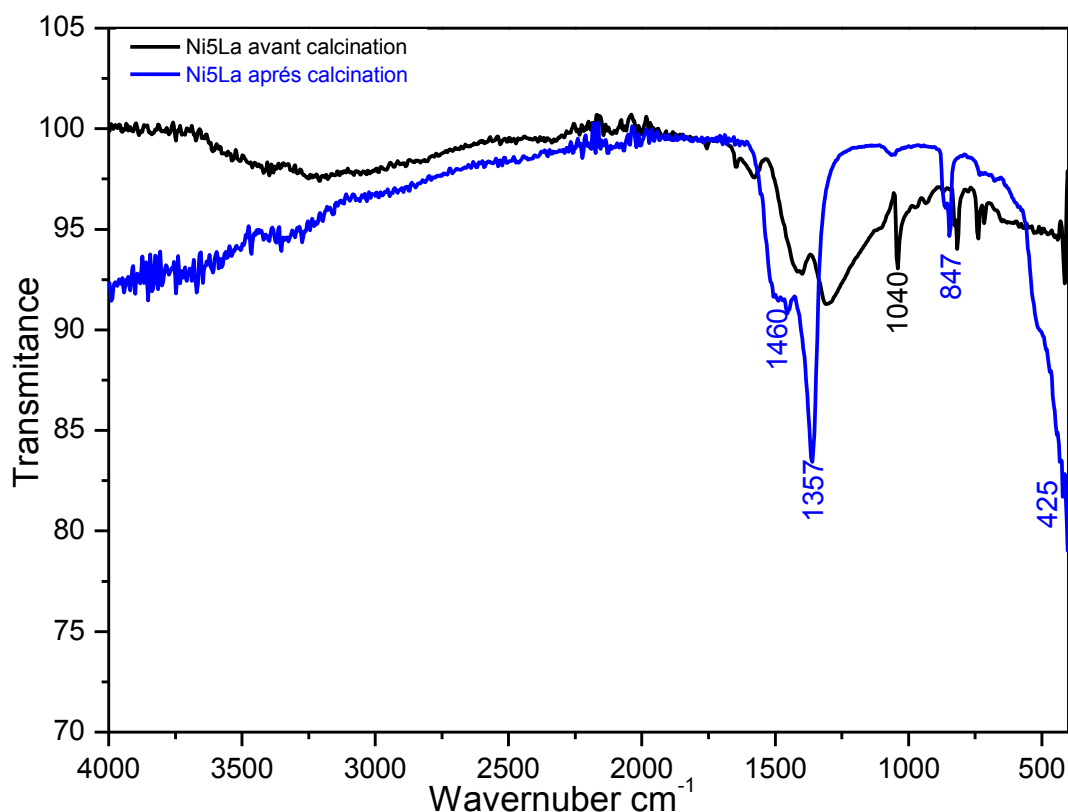


Figure III.10. Les spectres IR-TF de Ni5La avant et après calcination.

III.7. L'étude des performances catalytiques des catalyseurs pour reformage à la vapeur de l'éthanol

La littérature existante sur le reformage à la vapeur d'éthanol est diverse et montre des conditions optimales de processus considéré. La stœchiométrie de la réaction détermine trois moles d'eau par mole d'éthanol. Cependant, Il est bien connu qu'un excès d'eau améliore la stabilité du catalyseur [14].

L'objectif était d'essayer d'utiliser l'expérience acquise dans l'étude de reformage à la vapeur de l'éthanol. Il est efficace de développer des systèmes catalytiques afin d'obtenir un bon rendement de l'hydrogène [15]. Nous avons commencé avec les mêmes catalyseurs de nickel supportés, et des études précédentes dans la présentation de la littérature qui sont actifs dans la réaction de reformage de l'éthanol [16]. Selon les résultats les conditions opératoires de manière à montrer un rendement élevé en l'hydrogène, avec une plus grande stabilité du

catalyseur est optimisée [14]. Dans ce cas, la désactivation des catalyseurs, des procédés pour la récupération de l'activité, seront étudiés.

Le but de cette étude va être de comprendre les différentes réactions qui se produisent lors de la réaction de vaporeformage de l'éthanol avec les catalyseurs à base de nickel supportés sur les oxydes de zirconium ZrO_2 , lanthane La_2O_3 , cérium CeO_2 et les oxydes mixtes ou sans catalyseur. Les informations qui en ressortiront nous permettront d'établir un mécanisme réactionnel de la conversion de l'éthanol et de mieux comprendre quels sont les phénomènes à l'origine de la désactivation du catalyseur.

III.7.1. Tests catalytiques du réaction phase homogène pour reformage à la vapeur de l'éthanol

Pour faire une analyse correcte et discerner quels effets peuvent être attribués au catalyseur, il est nécessaire de connaître le comportement du système en l'absence de catalyseur. Pour cela, une série de tests a été effectuée dans les mêmes conditions des tests catalytiques concernant la composition de taux et d'alimentation flux mais sans catalyseur, avec le réacteur chargé de SiC seul.

La figure III.9 montre les résultats pour un rapport molaire eau-éthanol 6:1, aucune conversion apparente de l'éthanol jusqu'à 500°C. A cette température, une augmentation significative de la transformation de l'éthanol est observée, atteignant 17.65 % à 650°C. La conversion de l'eau est nulle ou même négative dans toute la plage de température étudiée, ce qui signifie que les chemins de réaction ne pas utiliser l'eau comme réactif. Par ailleurs. Les produits qui sont formés de réaction, l'éthylène par déshydratation de l'éthanol (R7), ce qui explique aussi le rendement élevé de CH_2CH_2 . L'acétaldéhyde (R6) est un autre produit principal, avec des rendements qui augmentent avec la température de réaction atteignant 11.12 % à 650 °C. Comme les sous-produits de l'hydrogène et de CO est obtenue, mais avec des rendements inférieurs à 2 %, méthane inférieurs à 3 %.

On peut conclure qu'en absence de catalyseur, le test à des températures supérieures à 500 °C, conduit à la formation d'éthylène par déshydratation de l'éthanol (R7) et l'acétaldéhyde par déshydrogénation (R6) (Figure III.9).

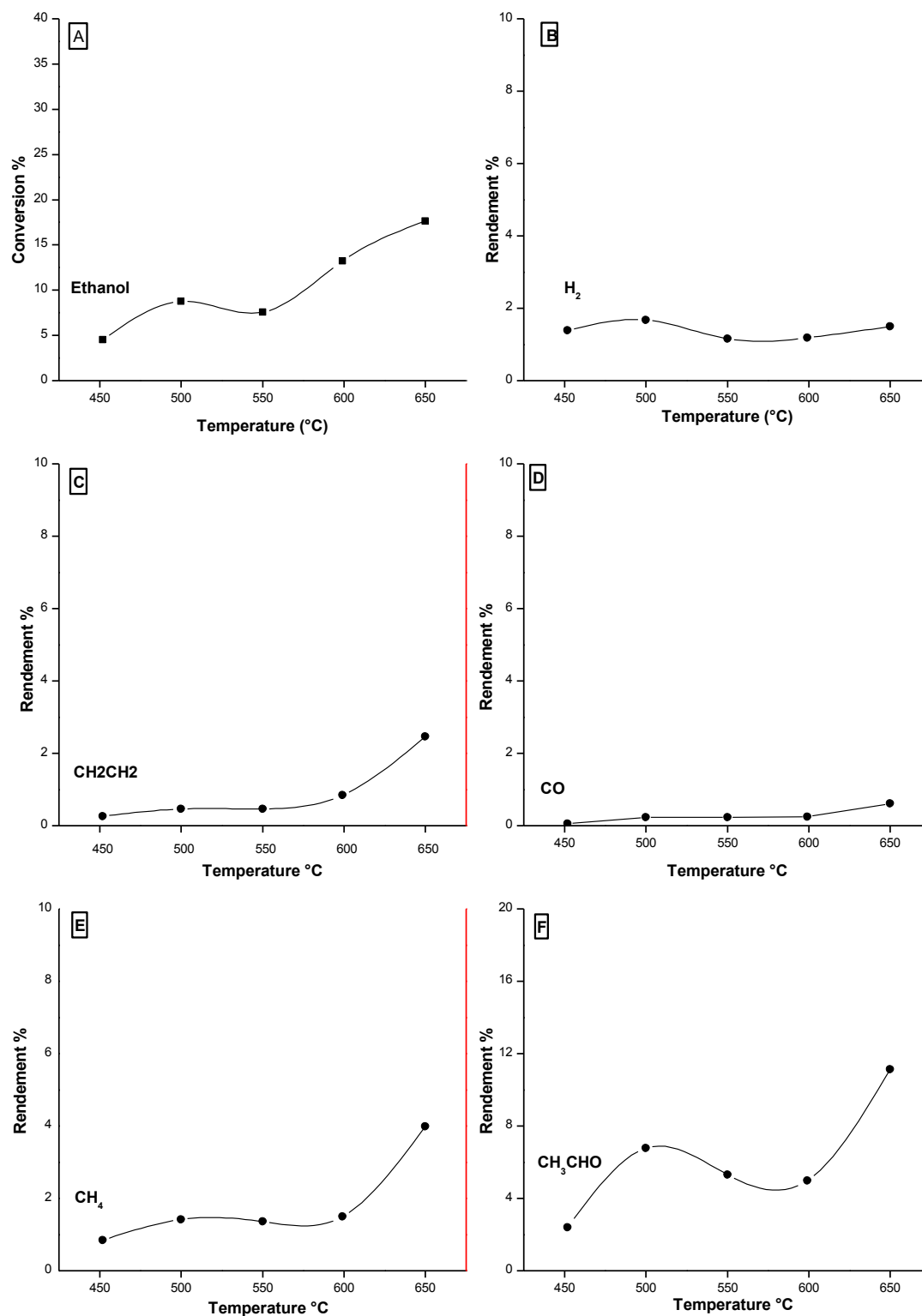


Figure III.9. RVE sans catalyseur a 500, 550, 600 et 650 °C. Conversion d'éthanol (A) rendement des produits principaux H₂ (B), éthylène (C), CO (D), méthane (E) et acétaldéhyde (F).

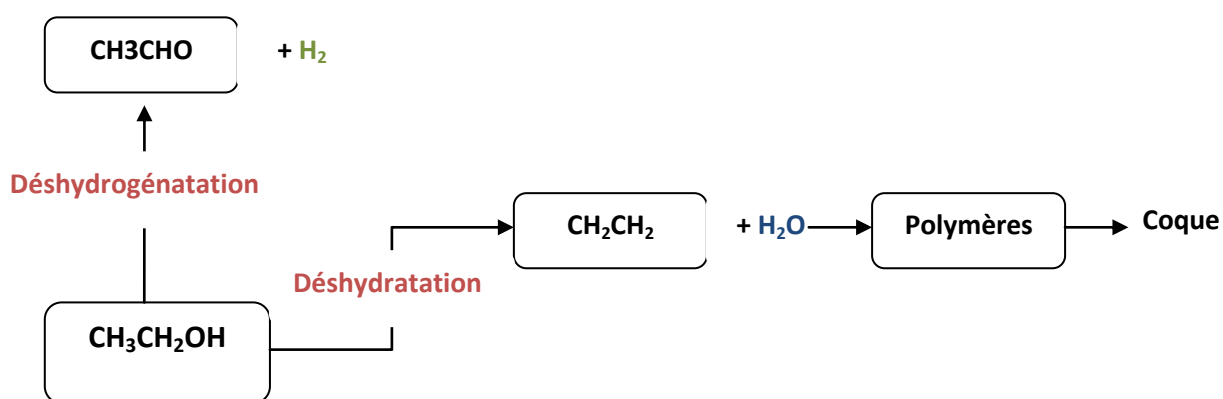


Figure III.10. Réaction RVE en phase homogène .

III.7.2. Tests catalytiques balayage de température sur Ni5Ce pour reformage à la vapeur d'éthanol

Le catalyseur Ni5Ce de conversion maximale atteint 87.42% à 500 °C, presque complète, son activité reste constante à des températures plus élevées, signifie que le catalyseur a une résistante au frittage étant donné que la convesion est presque constante au dela de 500 °C.

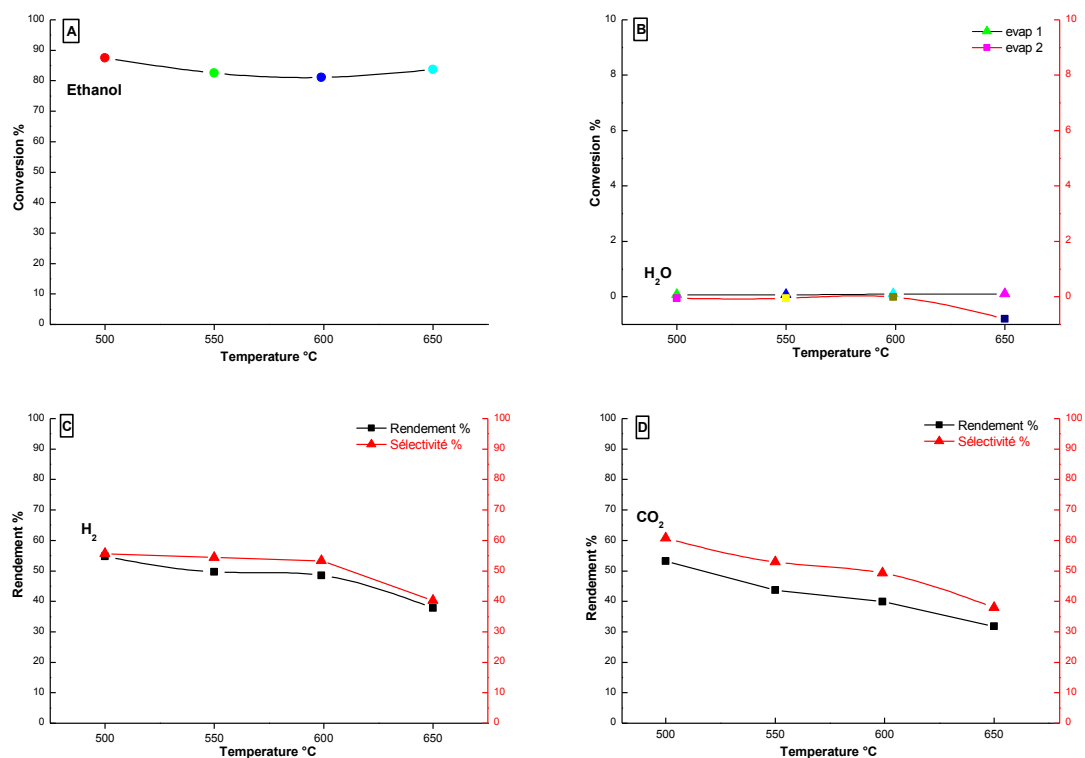


Figure III.11. Test balayage de la température sur Ni5Ce. La conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

Le rendement CO₂ (53 %) reste parallèle à l'évolution du rendement en hydrogène (55 %) avec une sélectivité 55,69 %, ce qui suggère leur origine commune dans la réaction de reformage (R3). Une tendance similaire est observée avec le rendement en CO, montrant une plus petite augmentation en fonction du T_R, en même temps le rendement en acétaldéhyde sur ce catalyseur ne diminue pas à des températures supérieures à 500 °C.

La quantité de méthane produite est nulle à toute température ce qui donne une performance au catalyseur Ni5Ce, car ce composé est reformé à H₂ et CO ce qui augmente le rendement, et la sélectivité en hydrogène (R16). Le rendement et la sélectivité des trois sous-produits acétone, éthane et éthylène sont inférieurs à 3 % à toute température.

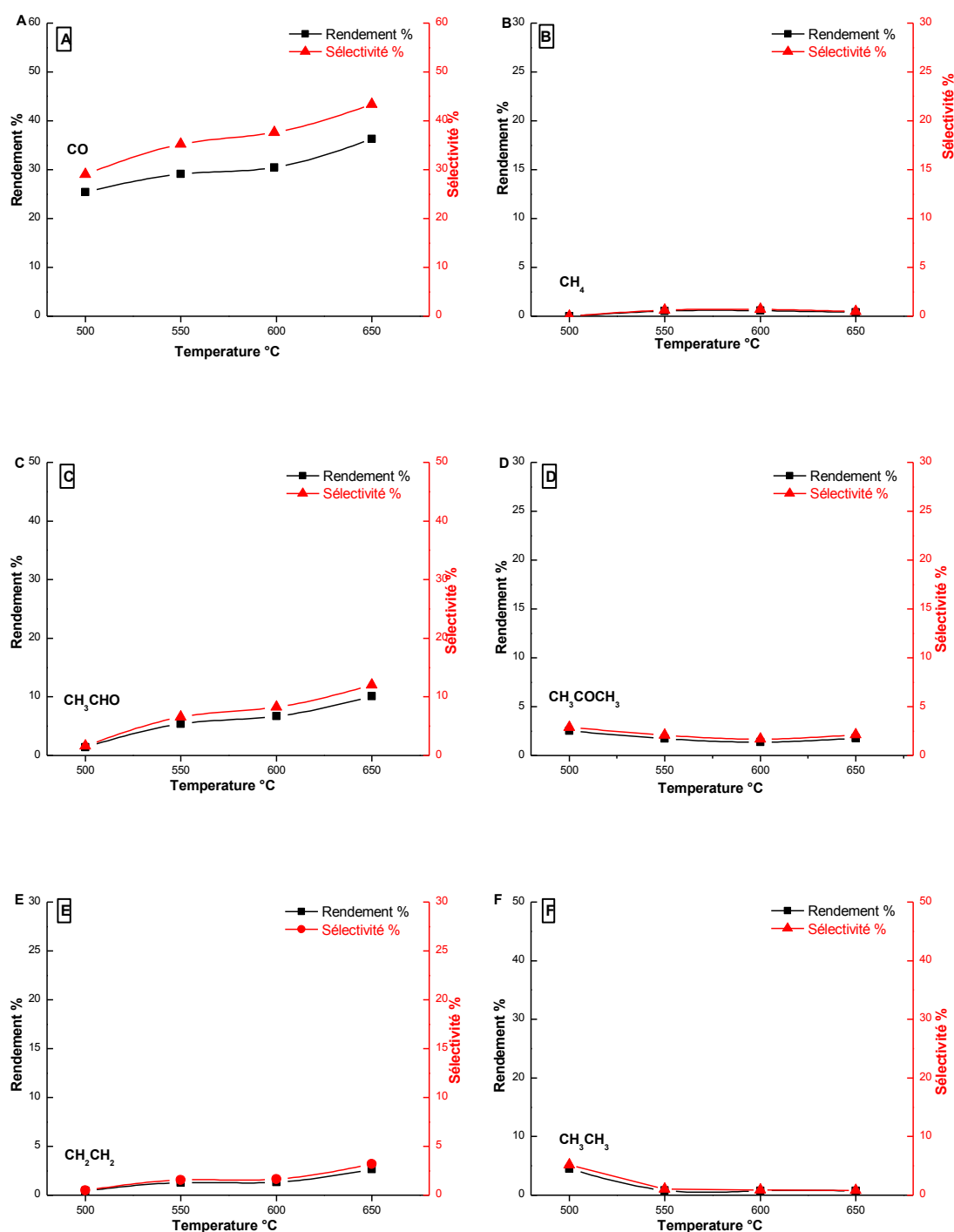


Figure III.12. Test balayage de la température sur Ni5Ce. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

III.7.3. Test isothermique à 500 °C sur le catalytique Ni5Ce pour reformage à vapeur de l'éthanol

La figure III.13 montre une diminution significative de la conversion de l'éthanol de 100 % le rendement en hydrogène 50 % et la sélectivité 50 %, après 2 heures la conversion se stabilise à 35 % et le rendement l'hydrogène 15 % et la sélectivité 23 %. Les résultats présente dans la figure III.14 montent une diminution de d'acétone par condensation (R11) et de l'éthylène par déshydratation (R7) et acétaldéhyde (R6). On signale la présence d'un faible rendement inférieur à 4 % de CO, CH₄, d'éthane et d'éthylène pendant les 8 heures.

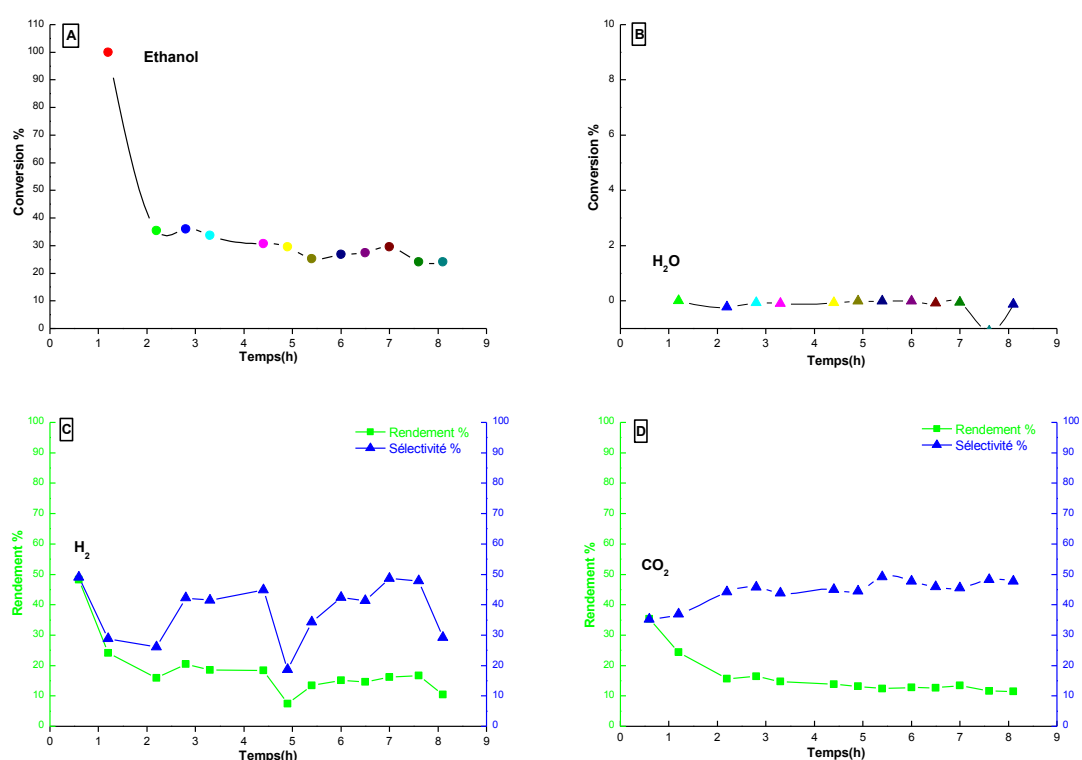


Figure III.13. Test isothermique à 500 °C sur Ni5Ce. La conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

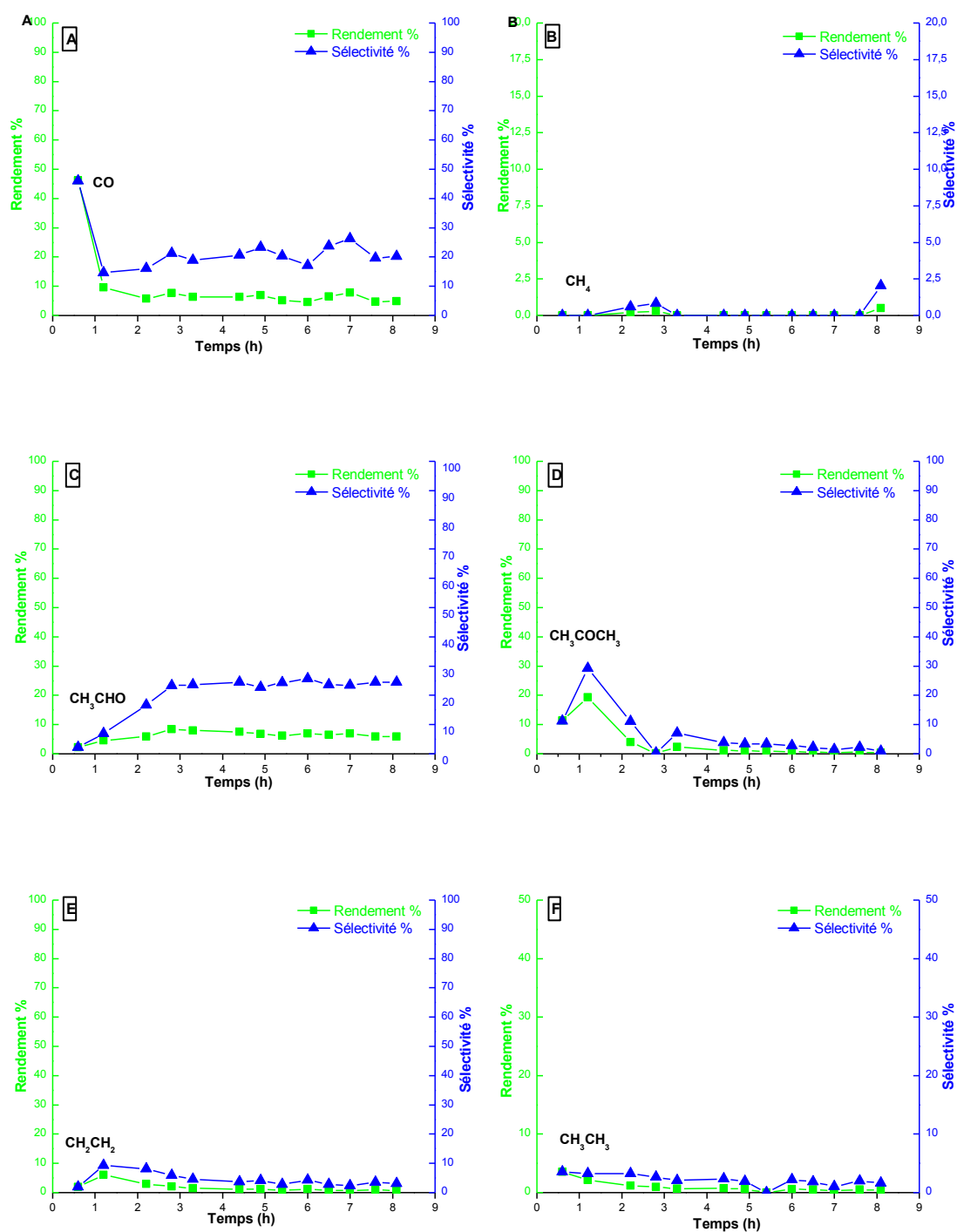


Figure III.14. Test isothermique à 500 °C sur Ni5Ce. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane(F).

Les chemins réactionnels prédominants dans l'RVE sur Ni5Ce sont décrits dans la figure III.15. Dans un premier temps, ils ont des quantités importantes de l'hydrogène et CO₂, on note des faibles quantités d'acétone et d'acétaldéhyde, qui sont formé par condensation (R11) et de déshydrogénation (R6), respectivement. De cela, on peut en déduire qu'une partie de l'éthanol est déshydrogénée pour produire des quantités importantes d'acétaldéhyde (R6), le rendement en CO est inférieur à 10 %, car il intervient dans la réaction transformation rapide en WGS pour former du CO₂ et H₂ (R17) et la réaction de méthanisation (R20) est non fosable dans la quelle l'éthylène et l'éthane sont faibles.

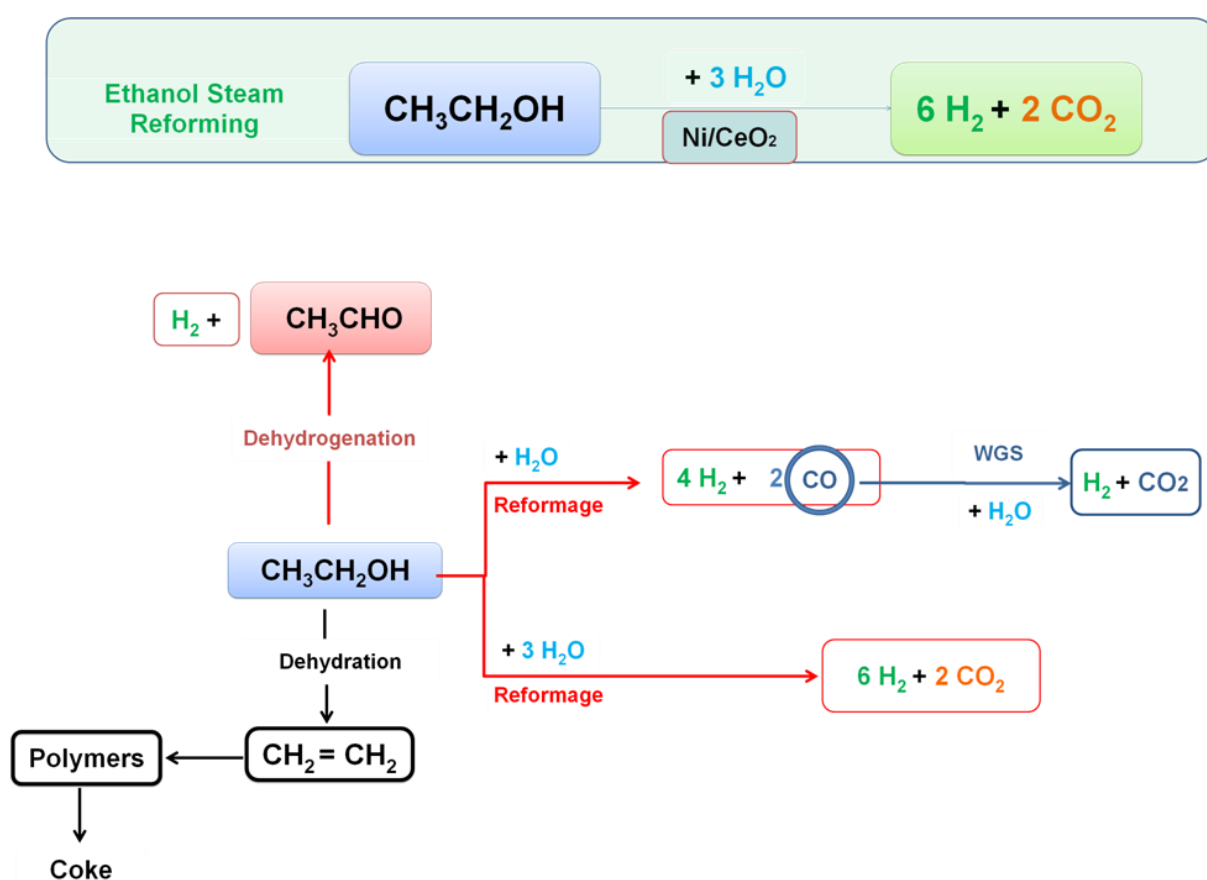


Figure III.15. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur Ni5Ce.

III.7.4. Tests catalytiques balayage de température sur Ni5Zr pour reformage à la vapeur d'éthanol

La figure III.16 montre les résultats obtenus avec le catalyseur Ni5Zr à 500 °C, 550 °C, 600°C et 650 °C. Dans un premier temps, on obtient une conversion de l'éthanol très

proche de 41 % à 500 °C, cependant, une faible partie de l'éthanol a réagi a suivi le chemin (R3) d'hydrogène (8 %) et de CO₂ (2.9 %).

Le produit principal est le acétaldéhyde (figure III.17), avec un rendement initial de 16.50 % à 650 °C, mais sont également détectées des quantités importantes de CH₂CH₂ (12 %) et des traces acétone (5 %) et méthane.

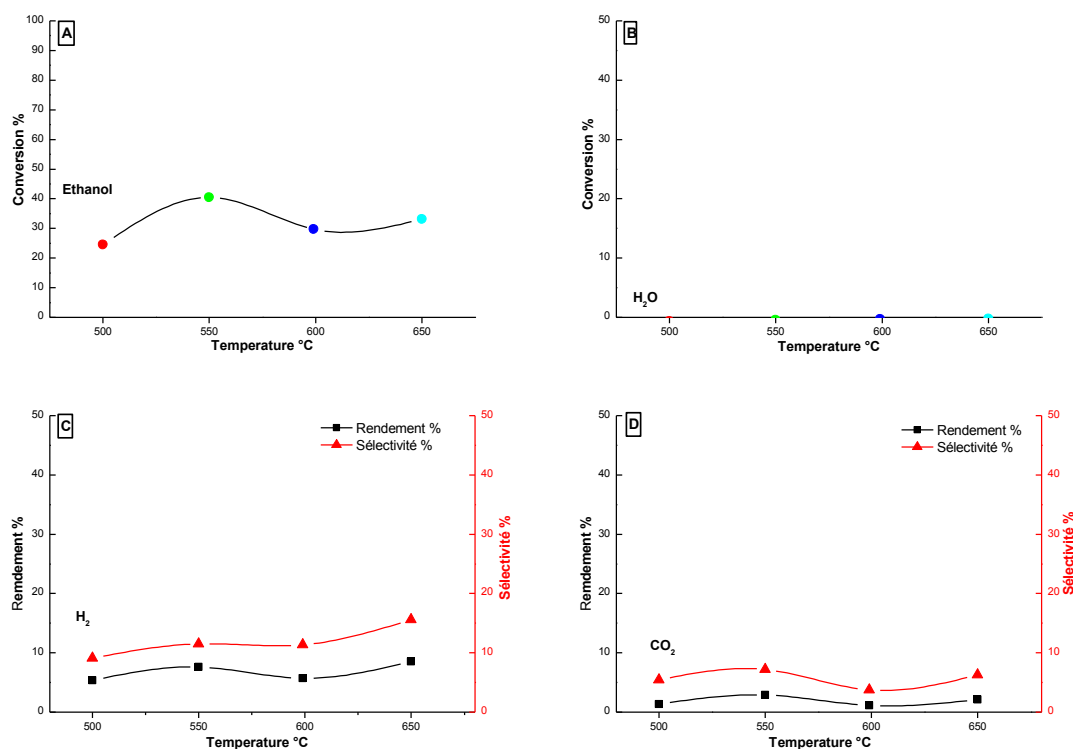


Figure III.16. Test balayage de la température sur Ni₅Zr. La conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène(C), CO₂ (D).

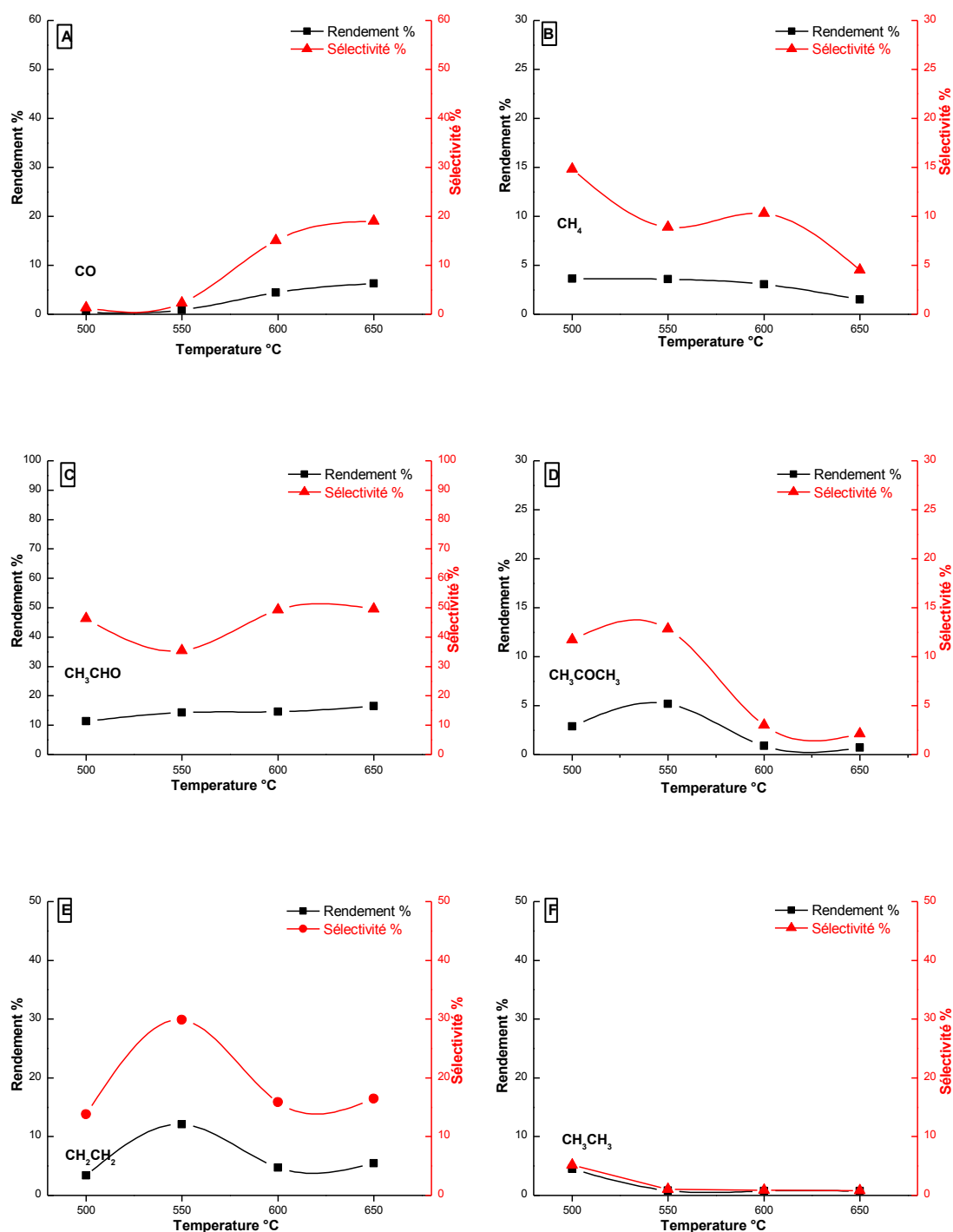


Figure III.17. Test balayage de la température sur Ni5Zr. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

III.7.5. Test isothermique à 500 °C sur le catalytique Ni5Zr pour reformage à vapeur de l'éthanol

Le catalyseur Ni5Zr subit une désactivation rapide, ce qui réduit son activité dans la moitié en seulement trois heures. Le phénomène influence sur les distributions des rendements et des sélectivités des produits: d'une part une diminution des rendements de l'hydrogène, méthane, CO et de CO₂ est observée, mais en même temps, l'augmentation de l'acétaldéhyde et de l'éthylène. Ce qui expliquerait la formation d'acétaldéhyde par déshydrogénation (R6), et de l'éthylène par déshydratation (R7).

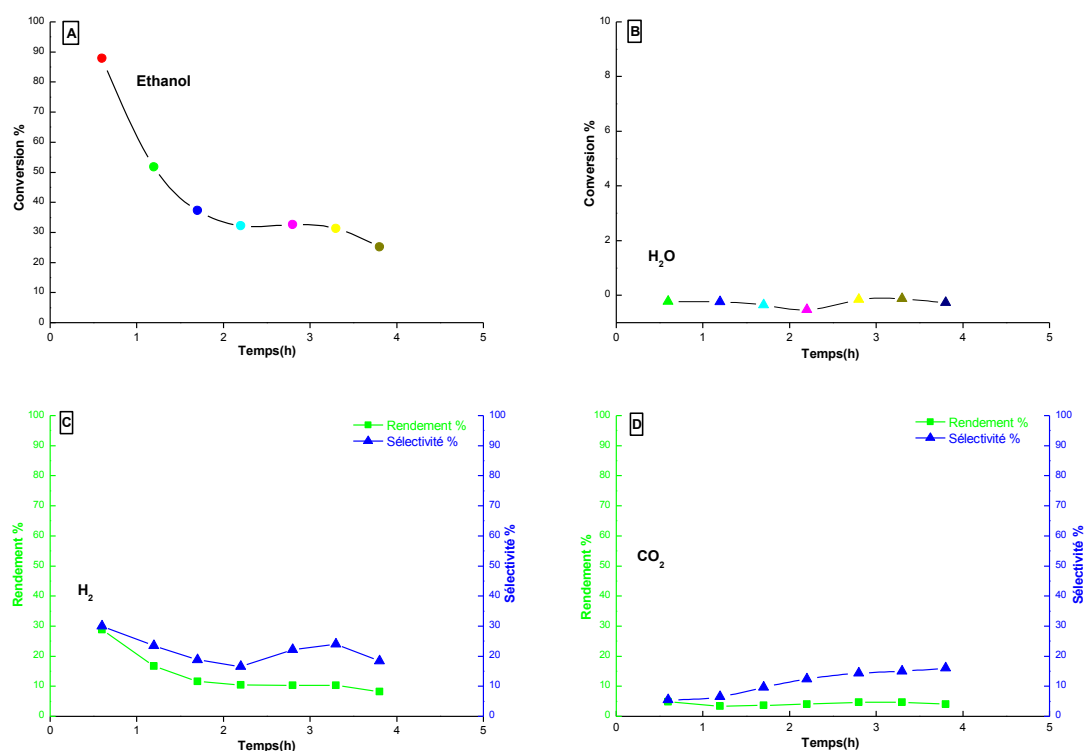


Figure III.18. Test isothermique à 500 °C sur Ni/ZrO₂ à 500 °C. La conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

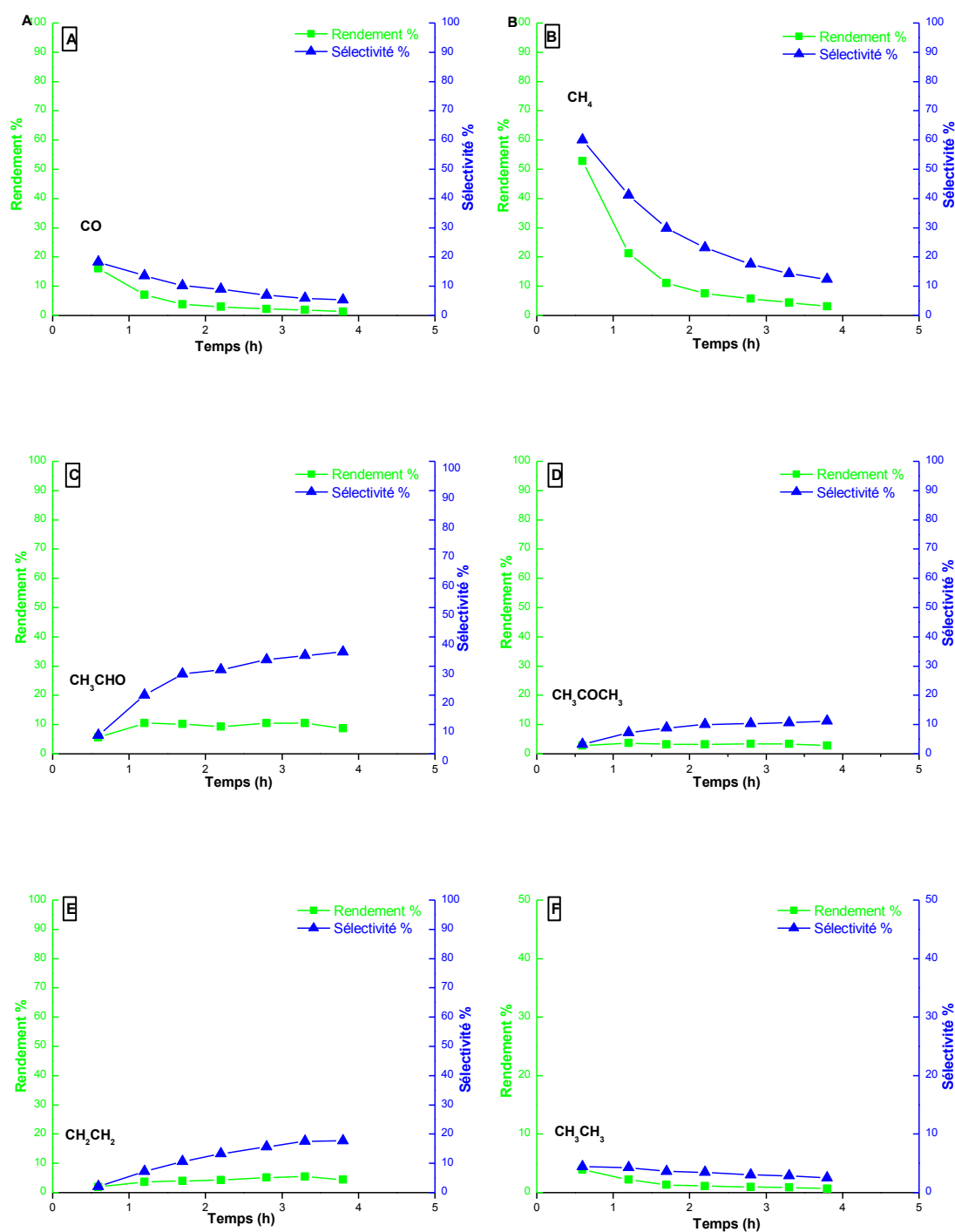


Figure III.19. Test isothermique à 500 °C sur Ni5Zr. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

La formation de méthane diminue la sélectivité de l'hydrogène, Epron y col. [17] ont étudié la relation entre le CO, le CO₂ et le méthane, en concluant que la formation de méthane est principalement due à l'hydrogénation de CO (R20). L'augmentation du rendement en acétaldéhyde tandis que la diminution du méthane et du CO indique que la désactivation ralentit la réaction de décomposition de l'acétaldéhyde (R10).

La présence de l'acétaldéhyde et de l'éthylène peut expliquer la désactivation; Roh et al. Ils ont montré que l'augmentation des produits intermédiaires de la réaction peut conduire à la désactivation d'un catalyseur supporté sur des oxydes de zirconium, Ces auteurs suggèrent que les produits les plus nocifs sont l'éthylène, l'acétone et l'acétaldéhyde [18-19].

On conclut que les chemins réactionnelles préférés du reformage à la vapeur de l'éthanol RVE sur catalyseur Ni5Zr est représentée dans la figure III.18.

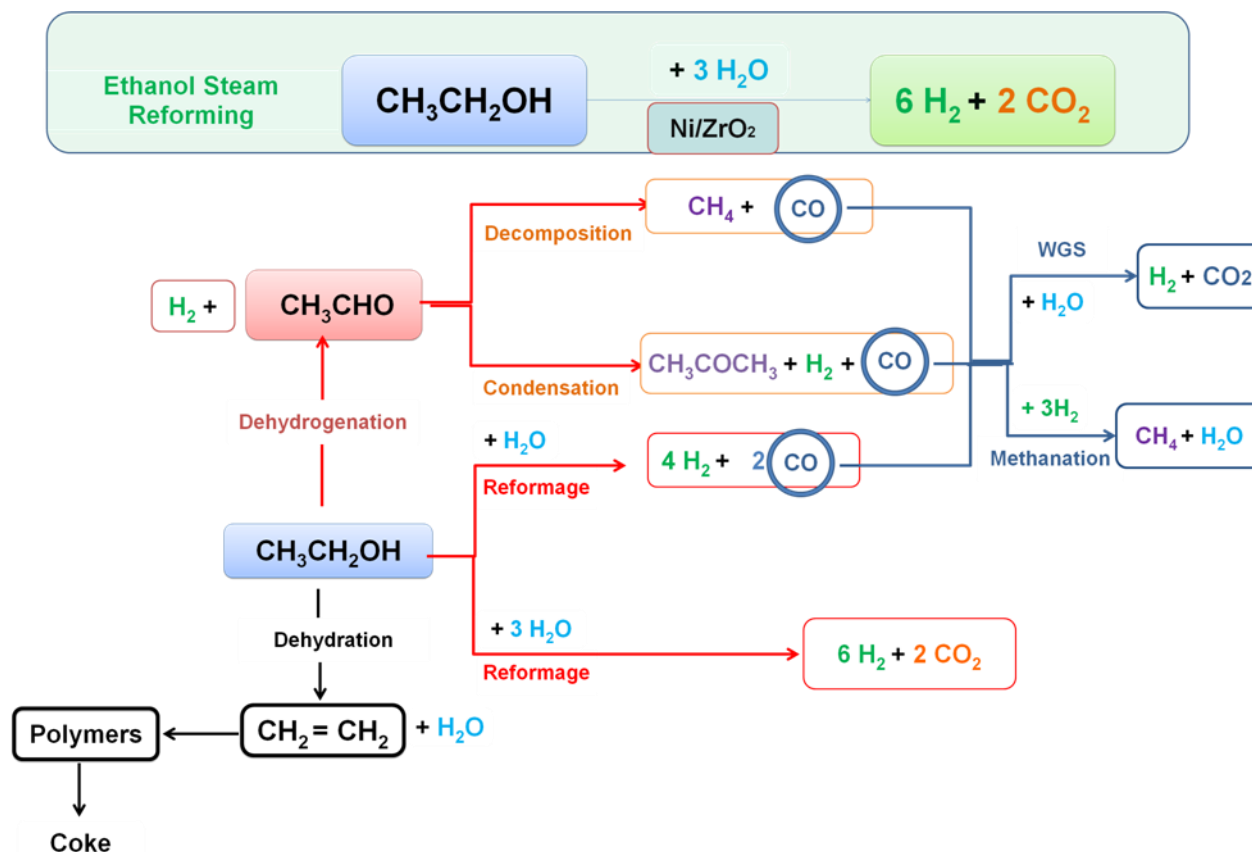


Figure III.20. Le chemin réactionnel pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur Ni5Zr.

III.7.6. Tests catalytiques balayage de température sur Ni₅ZrCe pour reformage à la vapeur d'éthanol

La figure III.21 montre les résultats obtenus sur le catalyseur Ni₅CeZr. Dans les conditions testées une conversion initiale de l'éthanol très proche de 75 % à 550 °C est obtenue; Cependant, seulement 30 % de conversion de l'eau est observée. Une partie de l'éthanol a suivi le chemin de reformage à la vapeur (R3) pour former un atome d'hydrogène (25 %) et de CO₂ (16 %) à 500 °C. Le reste de l'éthanol réagit sans eau, produisant des quantités importantes d'acétone (54 %), CO (13 %) et d'éthylène (6 %).

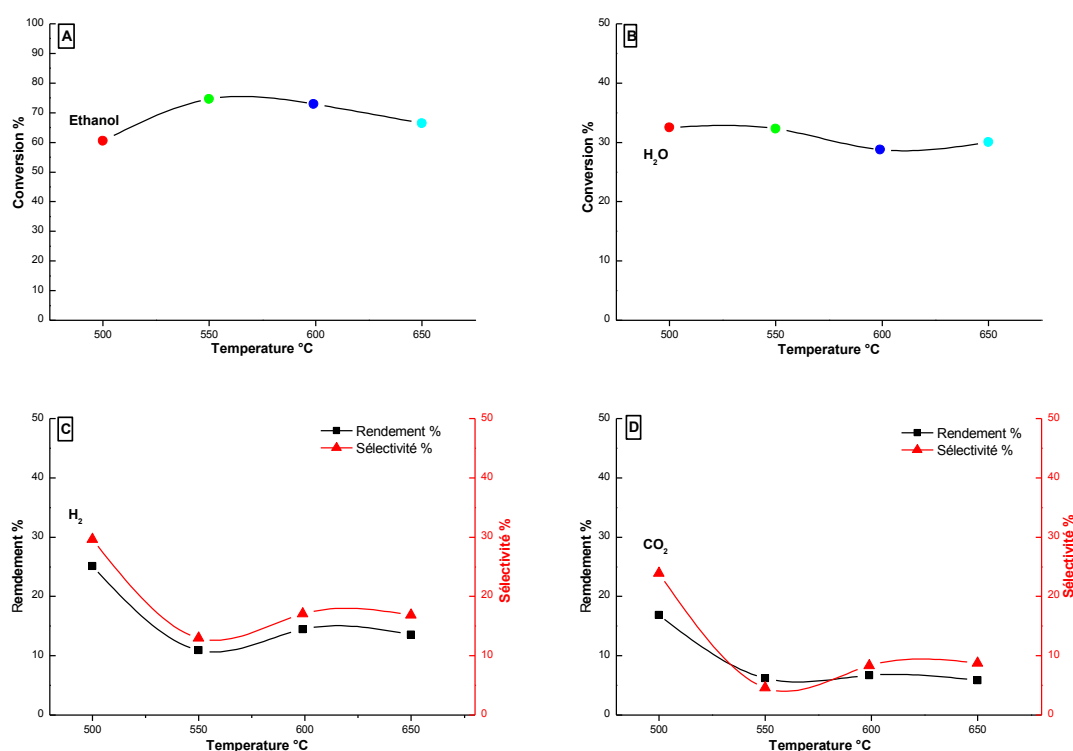


Figure III.21. Test balayage de la température sur Ni₅CeZr. La conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

On observe une diminution significative de la conversion de l'éthanol et le rendement l'hydrogène, et une augmentation de l'acétone, mais on ne signale pas la présence de l'acétaldéhyde à partir des produits de réaction, la réaction de décomposition de l'acétaldéhyde (R11) est très rapide.

Toutefois, plusieurs études montrent que l'introduction du zirconium dans le réseau de cérium améliore la capacité de stockage d'oxygène du support [20]. Cette propriété favorise la stabilité du catalyseur, le support peut produire de l'oxygène qui réagit avec le carbone déposé sur la surface du catalyseur, favorisant ainsi leur élimination.

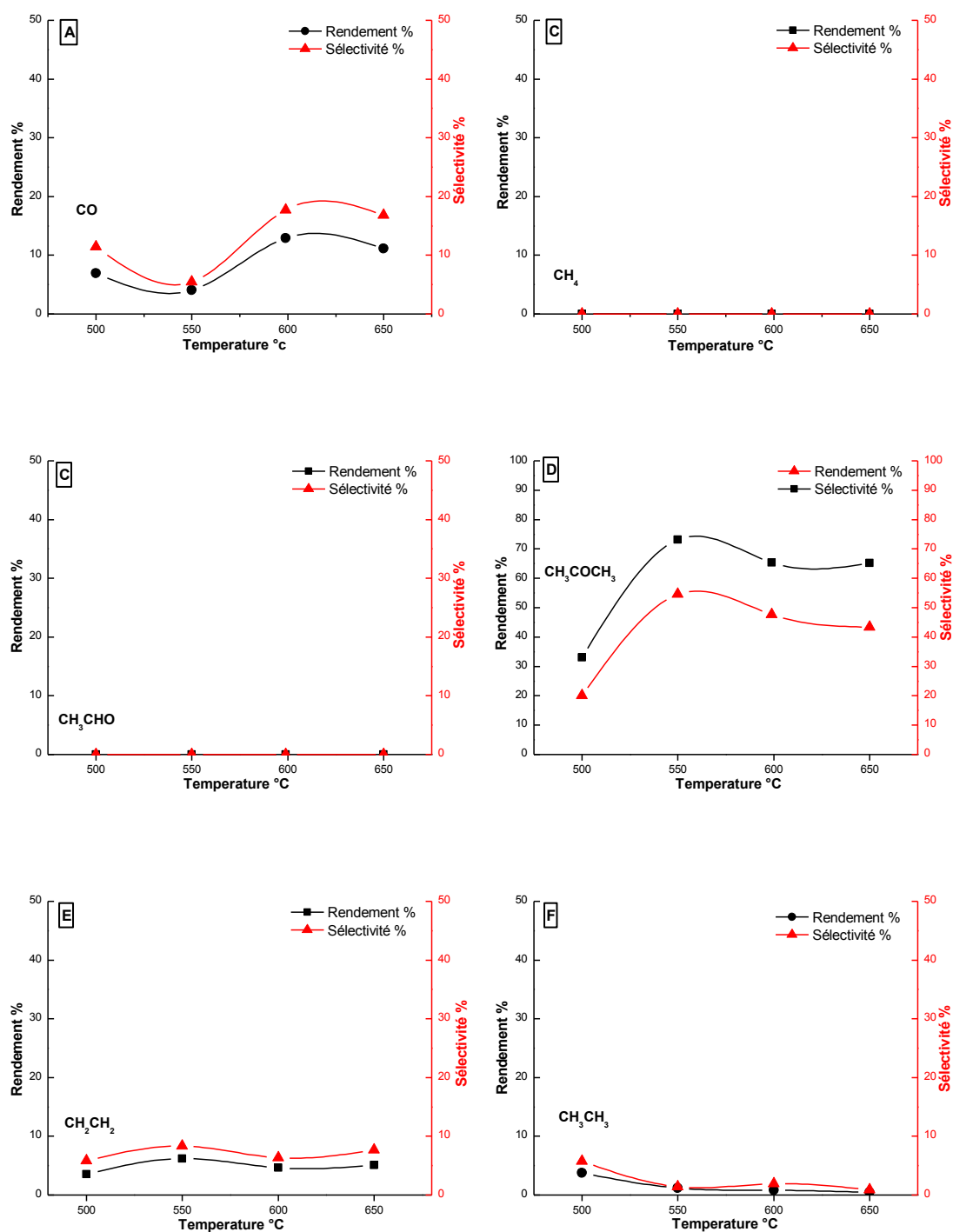


Figure III.21. Test balayage de la température sur Ni₅CeZr. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane(F).

III.7.7. Test isothermique à 500°C sur le catalytique Ni5ZrCe pour reformage à vapeur de l'éthanol

Le catalyseur se désactive, la réaction en fonction du temps (figure III.23) montre une diminution significative de la transformation de l'éthanol en deux heures qui est réduit à 33%. Les rendements des principaux produits de l'hydrogène, du méthane, du CO₂, du CO et de l'acétone sont diminués.

En revanche, les rendements éthylène et acétaldéhyde, augmentent avec le temps. La formation de l'éthylène, de l'acétaldéhyde et de l'acétone, a été identifiée comme une cause de la désactivation du catalyseur [21, 18,19], et étant donné qu'avec ce catalyseur des quantités importantes de ces trois produits sont obtenus, il est désactivé.

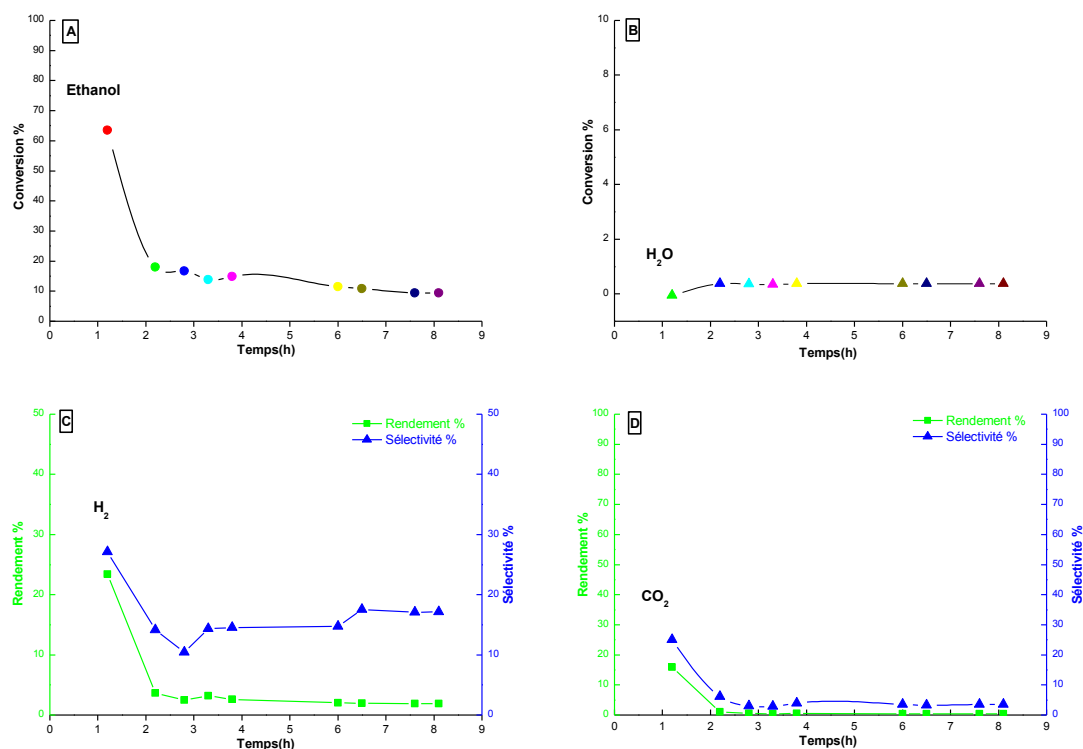


Figure III.23. Test isothermique à 500 °C sur Ni5CeZr. Conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

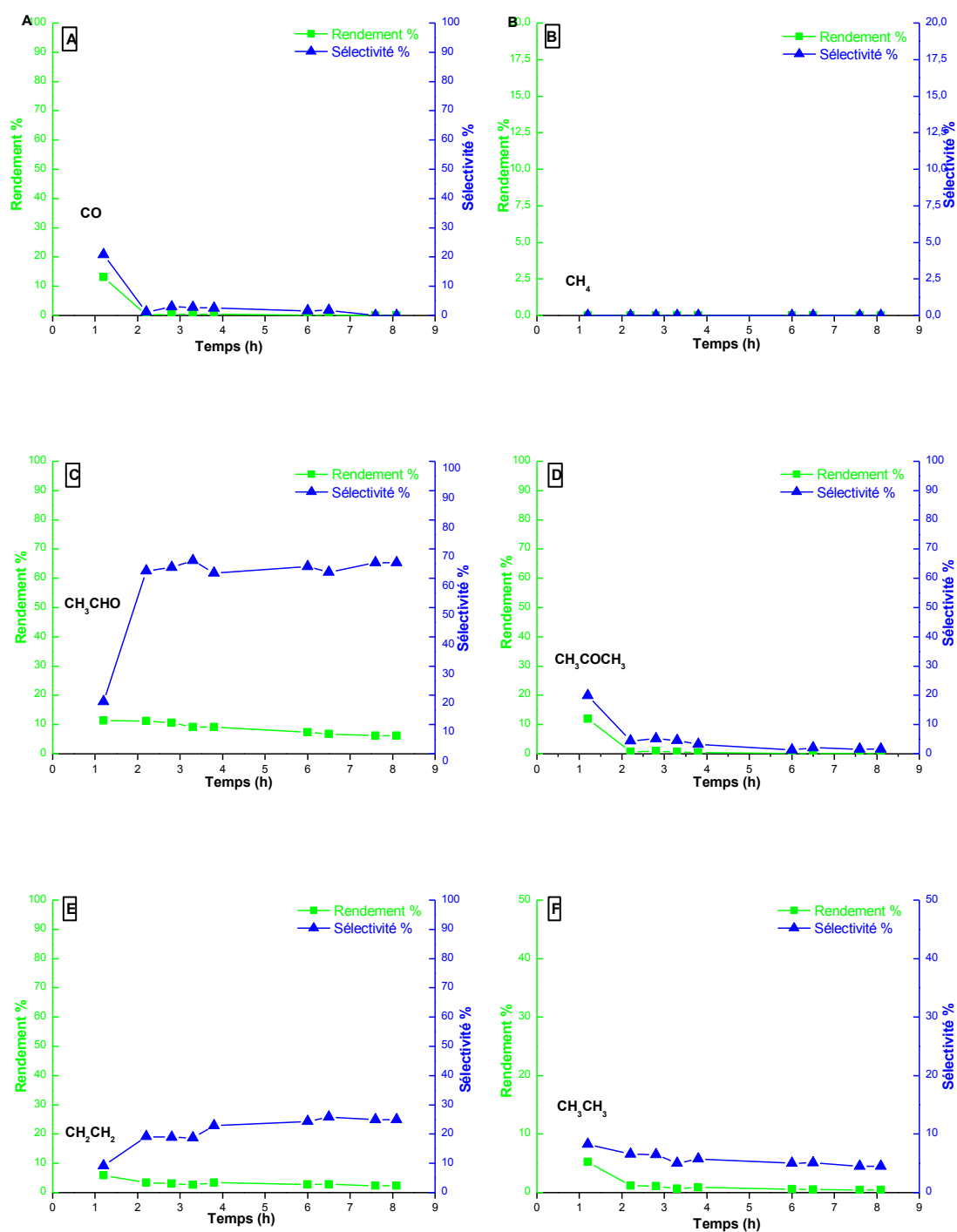


Figure III.24. Test isothermique à 500 °C Ni5CeZr. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

A partir de la figure III.25, on peut proposer un chemin préférés des voies réactionnelles sur le Ni5CeZr. Ce système est très similaire à celui proposé pour le Ni5Ce, à l'exception de l'absence d'acétaldéhyde et se condensé a l'acétone. Une partie de l'éthanol est reformé (R3), ce qui expliquerait la formation d'hydrogène et de CO₂.l'éthanol est réagi sans consommation d'eau, comme déshydrogénation (R6) ou la déshydratation (R7). Ceci explique que la conversion de l'eau est beaucoup plus faible que l'éthanol.

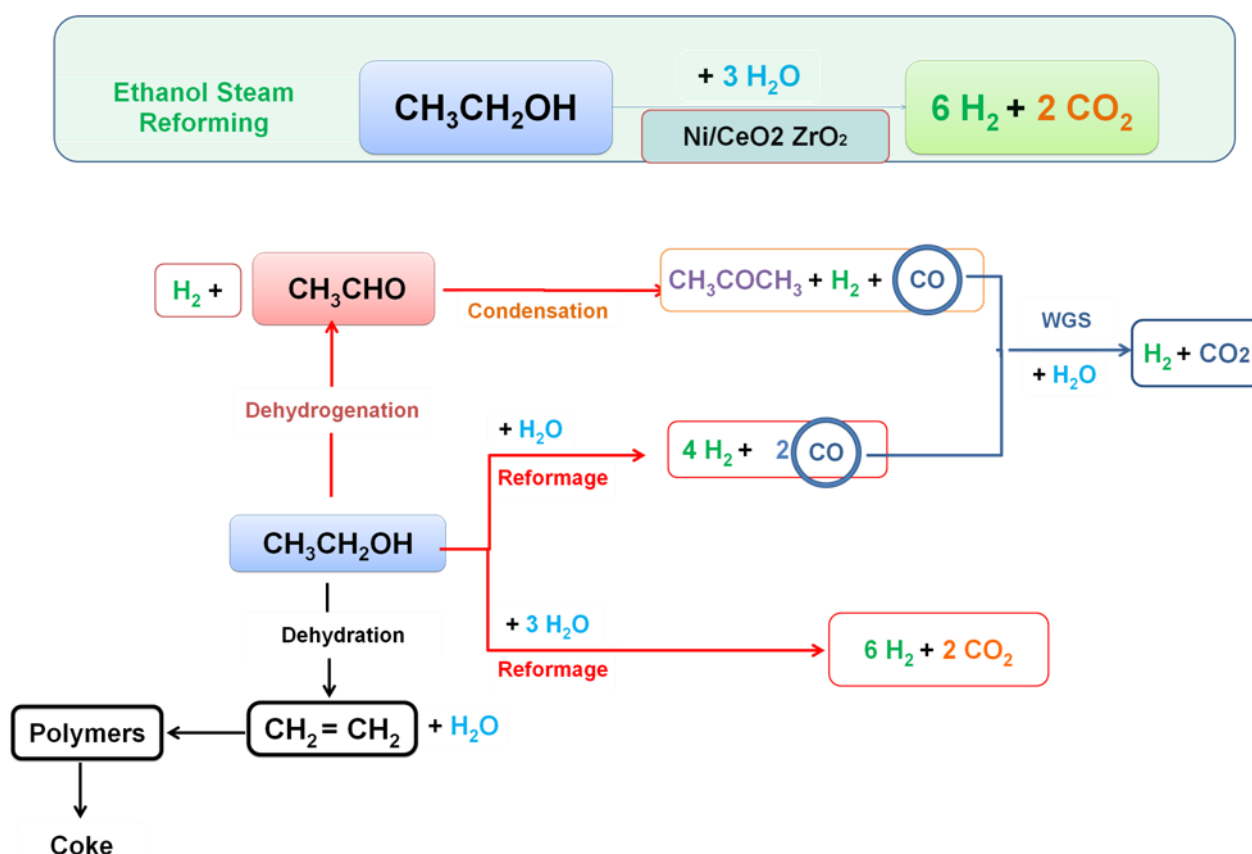


Figure III.25. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur Ni5CeZr.

III.7.8. Tests catalytiques balayage de température sur Ni5La pour reformage à la vapeur d'éthanol

Plusieurs études ont montré que l'utilisation du lanthane permet de neutraliser l'acidité du support et améliore la stabilité des catalyseurs au nickel [22-24]. La figure III. 26 montre les résultats obtenus avec le catalyseur Ni5La à différentes températures. Le catalyseur atteint une conversion initiale de 85 % d'éthanol pour donner 36 % d'hydrogène à 500 °C. Notez que

la conversion de l'eau est nulle pendant tout l'essai, ce qui signifie que l'eau est formée par déshydratation de l'éthanol (R7), éthylène étant l'un des principaux produits obtenus avec un rendement proche de 48 % à 600 °C (figure III.27). En outre, des quantités importantes de méthane (18 %), de l'acétone (19 %) et de CO₂ (26 %) sont obtenues à 500 °C.

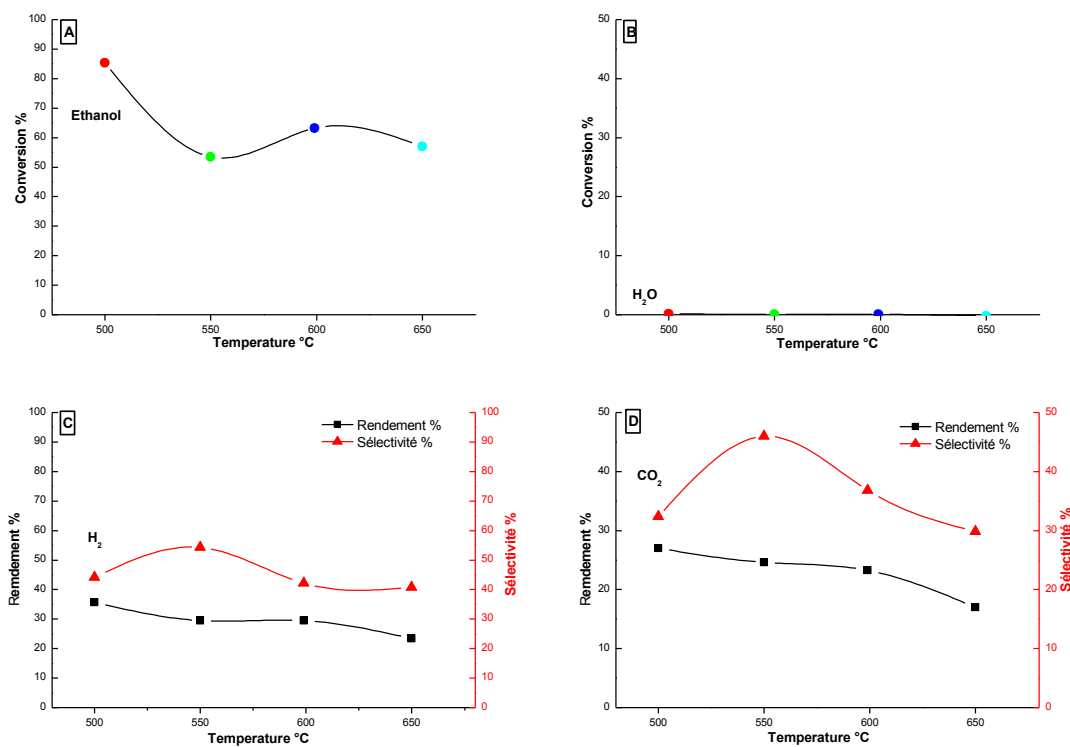


Figure III.26. Test balayage de la température sur Ni5La. Conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

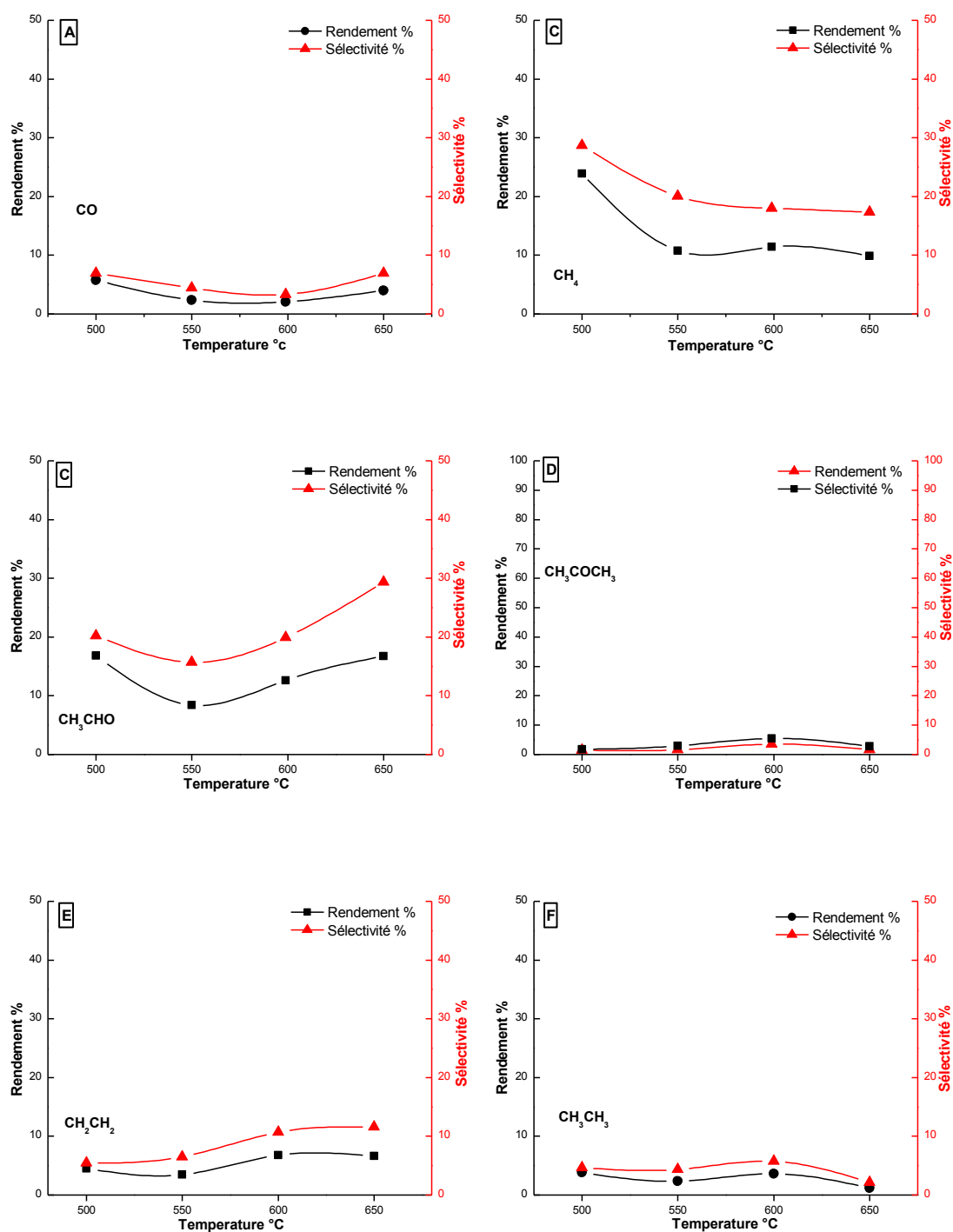


Figure III.27. Test balayage de la température sur Ni5La. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

III.7.9. Test isothermique à 500 °C sur le catalytique Ni5La pour reformage à vapeur de l'éthanol

La figure III.28 montre une stabilité du catalyseur de 90 % de conversion de l'éthanol, le rendement en hydrogène de 50 % et la sélectivité de 53 %, Après une heure l'activité du catalyseur commence à décliner, après cinq heures la conversion dimunie à 50 %, le rendement en hydrogène à 25 % et la sélectivité à 47 %. La désactivation se traduire par une diminution des valeurs inférieures à 3 % des rendements en hydrogène, CO₂, le catalyseur est encore active après 6 heures. Le rendement en méthane et l'acétaldéhyde augmente. L'éthylène et l'éthane diminue légèrement (Figure III.29).

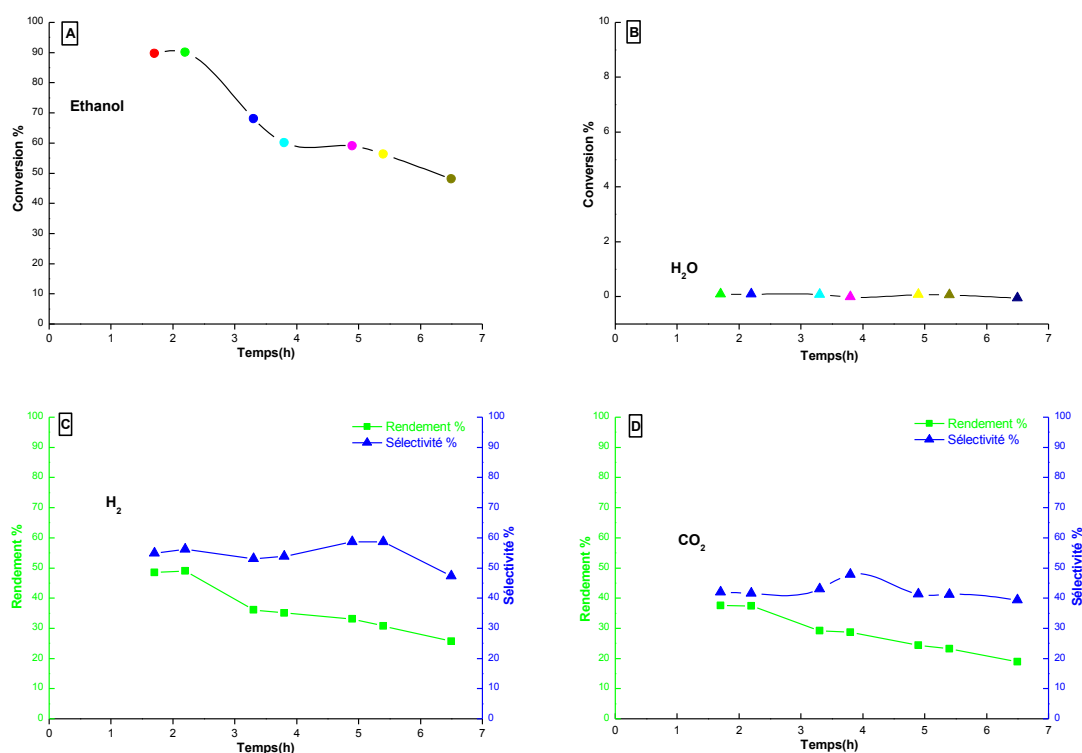


Figure III.28. Test isothermique à 500 °C sur Ni/La₂O₃. Conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

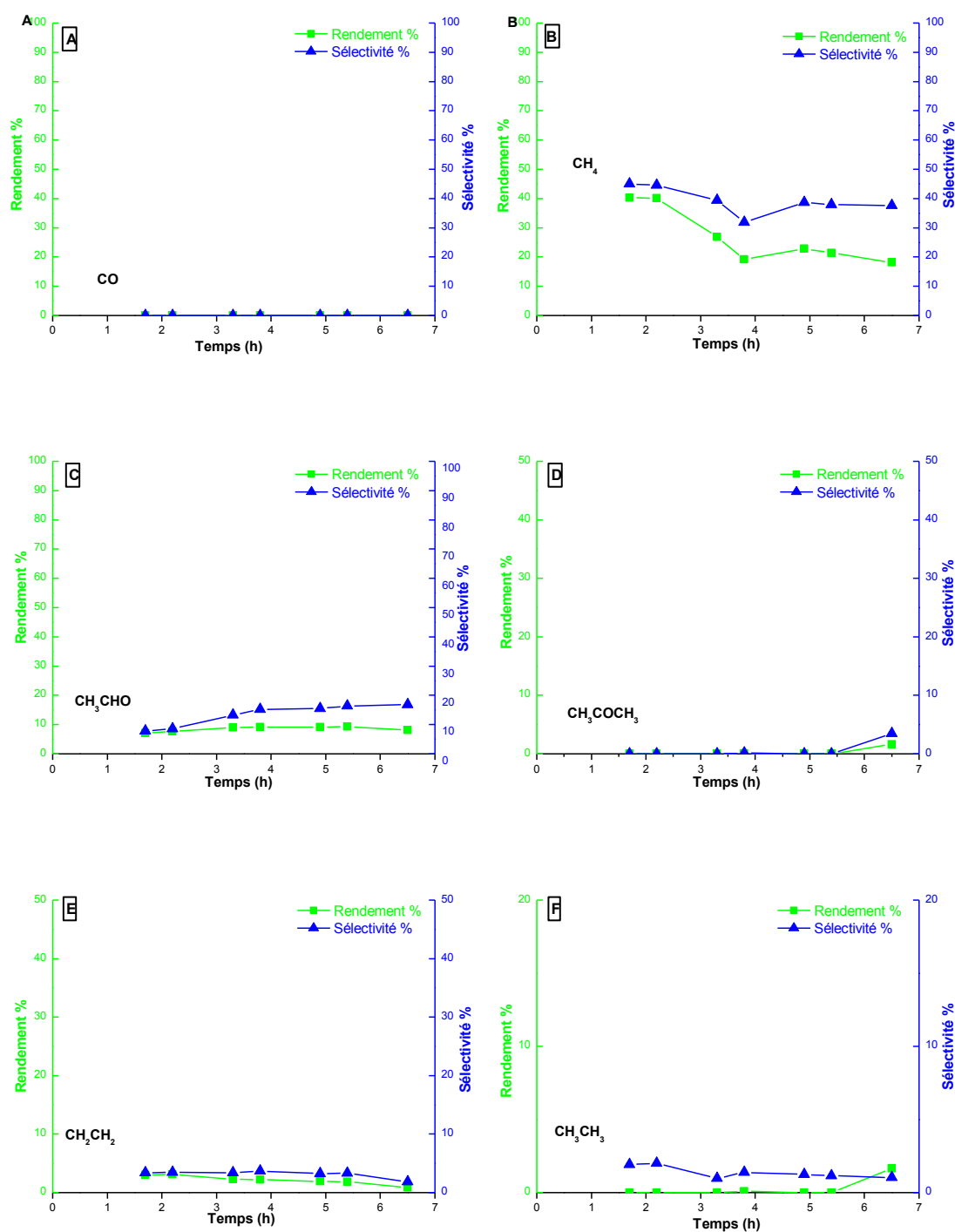


Figure III.29. Test isothermique à 500 °C Ni/La₂O₃ à 500 °C. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

Constatant la désactivation du catalyseur on peut déduire les voies réactionnelles prédominantes dans le RVE en présence de Ni5La (on figure III.30). Dans un premier temps, ils ont des quantités importantes de méthane et de l'acétaldéhyde, qui sont formé par décomposition (R10) et de déshydrogénation (R6), respectivement. De cela, on peut en déduire qu'une partie de l'éthanol est déshydrogénée pour produire des quantités importantes d'acétaldéhyde (R6), le rendement en CO est nulle qui transformation rapide en WGS en CO₂ et H₂ (R17) ou la réaction de méthanisation (20).

Aucune quantité de CO n'est obtenue (avec un rendement 0 %). Ce qui est avantage présente une propriété requise qui peuvent satisfaire aux critères de fonctionnement d'une pile à combustibles [25].

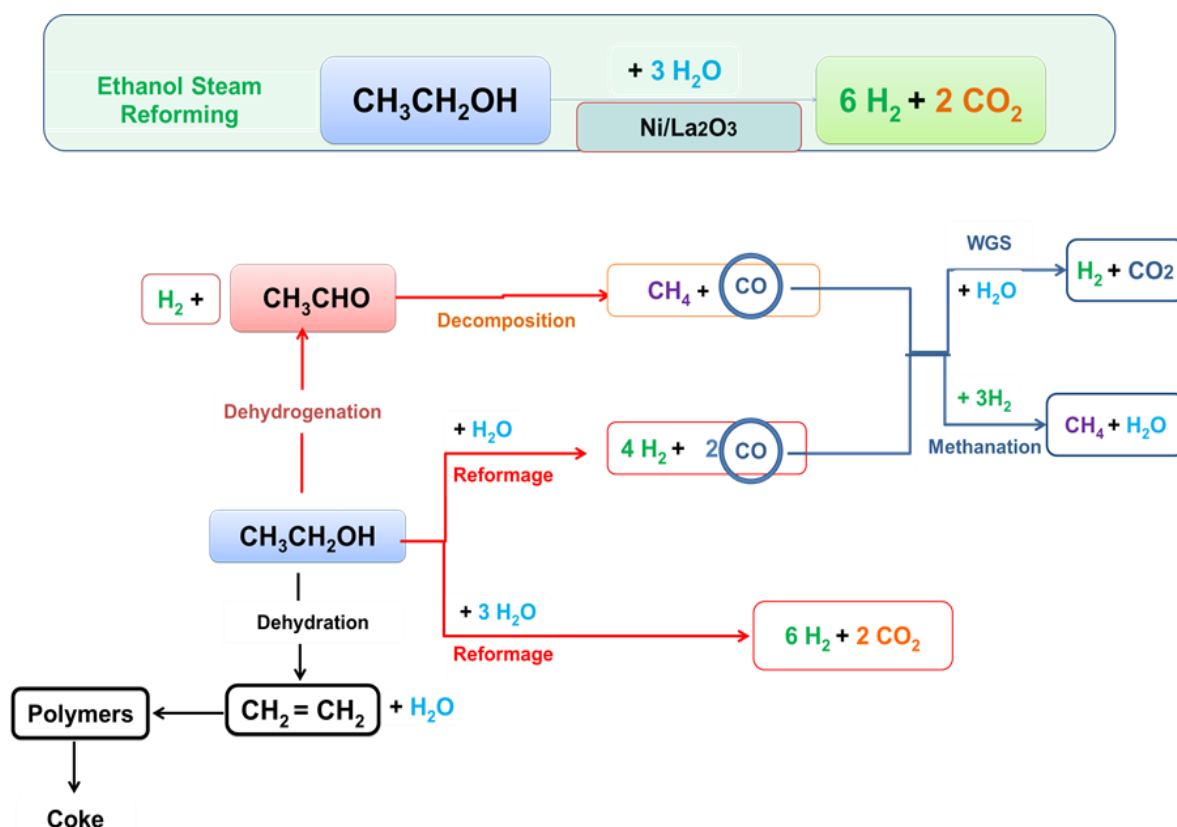


Figure III.30. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur Ni5La.

III.7.10. Test isothermique régénérée à 500°C sur le catalytique Ni5La pour reformage à vapeur de l'éthanol

Après le traitement de récupération du catalyseur, la figure III. 31 montre les résultats obtenus avec le catalyseur Ni5La dans les mêmes conditions que celles utilisées pour le test isothermique à 500 °C.

Ce catalyseur présente un comportement stable avec une conversion de 105 % d'éthanol et un rendement d'hydrogène près de 54 % la sélectivité de 55 % et 40 % en CO₂. Avec le méthane comme sous-produit seulement on obtient, avec un rendement de 52 %.

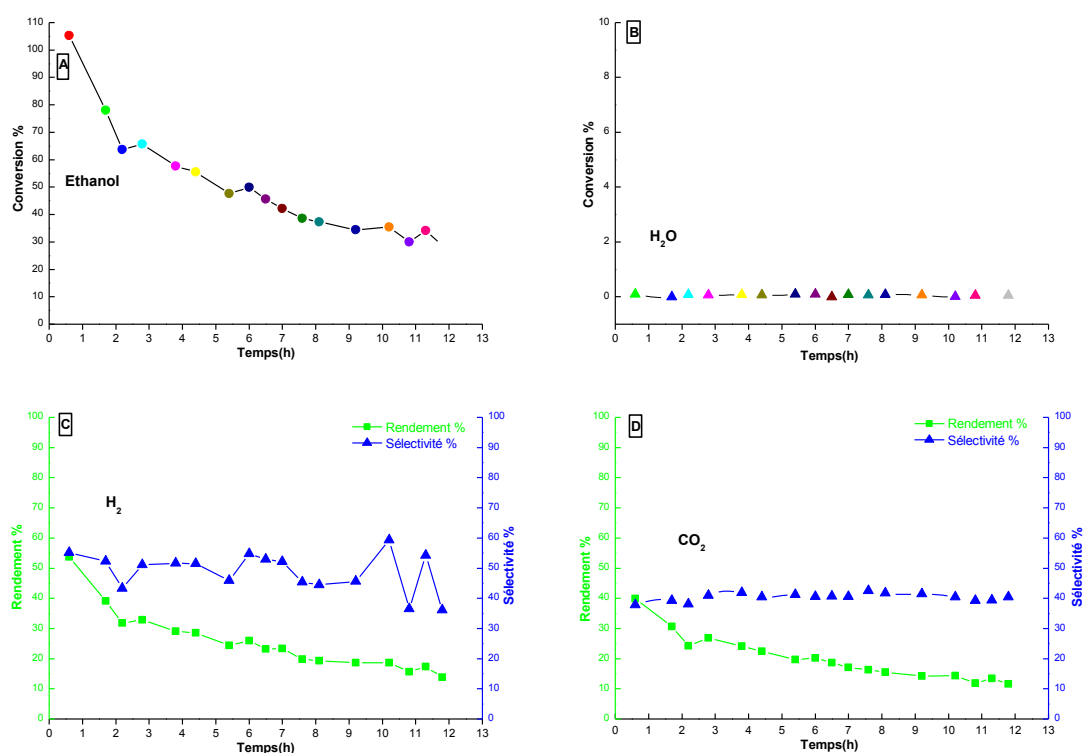


Figure III.31. Test isothermique régénéré à 500 °C sur Ni5La-Rég . Conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

L'absence du CO, l'acétone et de l'éthane, de l'acétaldéhyde et de l'éthylène comme produits principaux dans la réaction en phase homogène et le fait que les produits de désactivations à savoir l'acétone, l'éthane sont inférieurs à 10 % et 2.5 % respectivement, indiquant que le catalyseur régénéré n'est pas désactivé complètement.

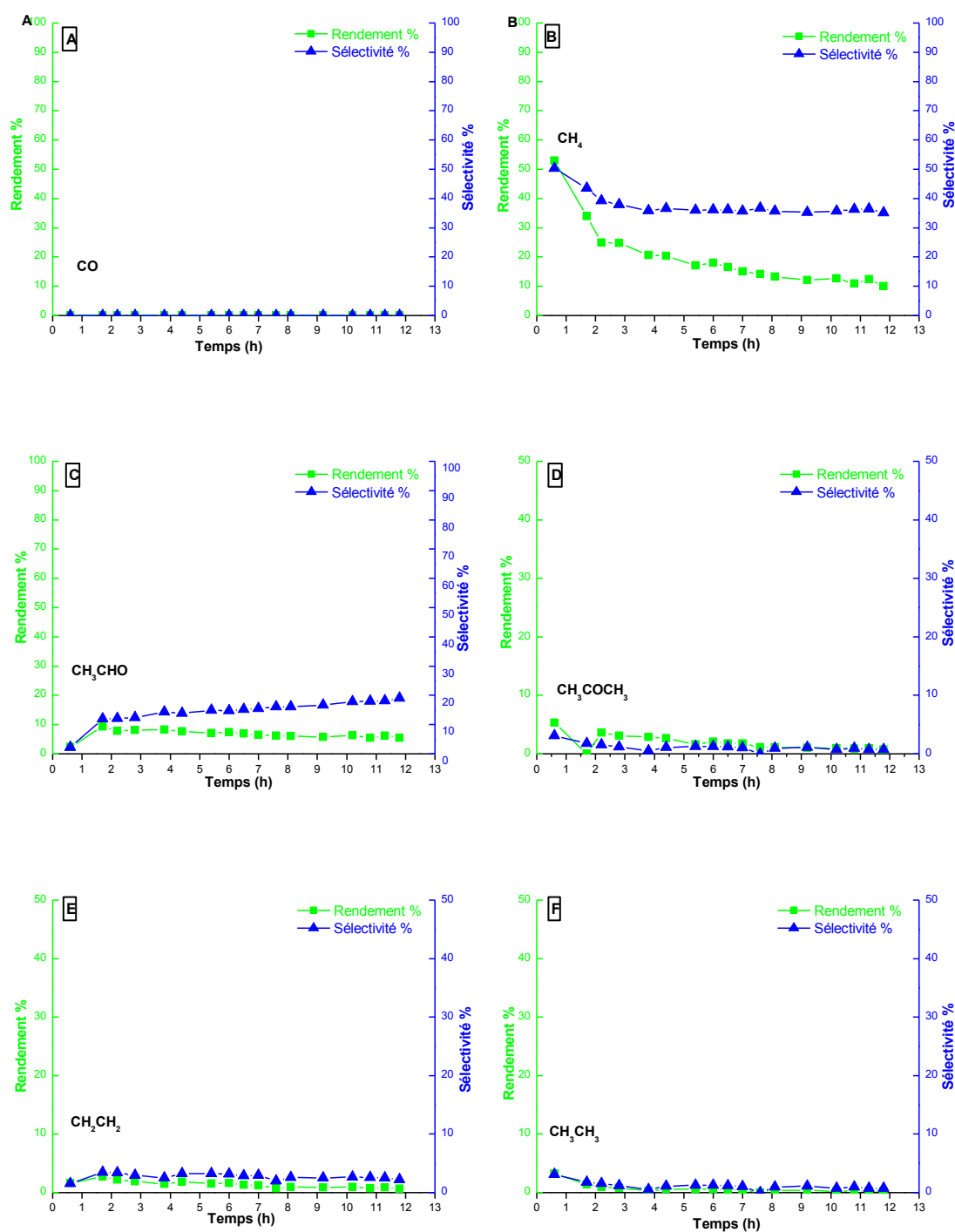


Figure III.32. Test isothermique régénérée à 500 °C sur le catalyseur Ni5La-Rég. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

Après 12 heures de réaction la conversion est diminuée à 29 % le rendement en hydrogène 14 % sélectivité 36 %, l'activité du catalyseur régénéré est supérieure à la réaction en phase homogène. Avec 0 % de CO en peut utiliser de catalyseur Ni5La-Rég régénéré plus de 12 heures (Figure III.32).

III.7.11. Tests catalytiques balayage de température sur Ni5ZrLa pour reformage à la vapeur d'éthanol

La figure III.33 montre les résultats obtenus sur le catalyseur Ni5LaZr. Dans les conditions testées une conversion initiale de l'éthanol très proche de 90 % à 550 °C est obtenue. Une partie de l'éthanol à suivi de chemin de reformage à la vapeur (R3) pour former d'hydrogène (30 %) avec 35 % de sélectivité de CO₂ (19 %) à 500 °C. Le reste de l'éthanol réagit sans eau, produisant des quantités importantes d'acétone (20 %), éthylène (12 %) et l'acétaldéhyde (7 %) à 500°C.

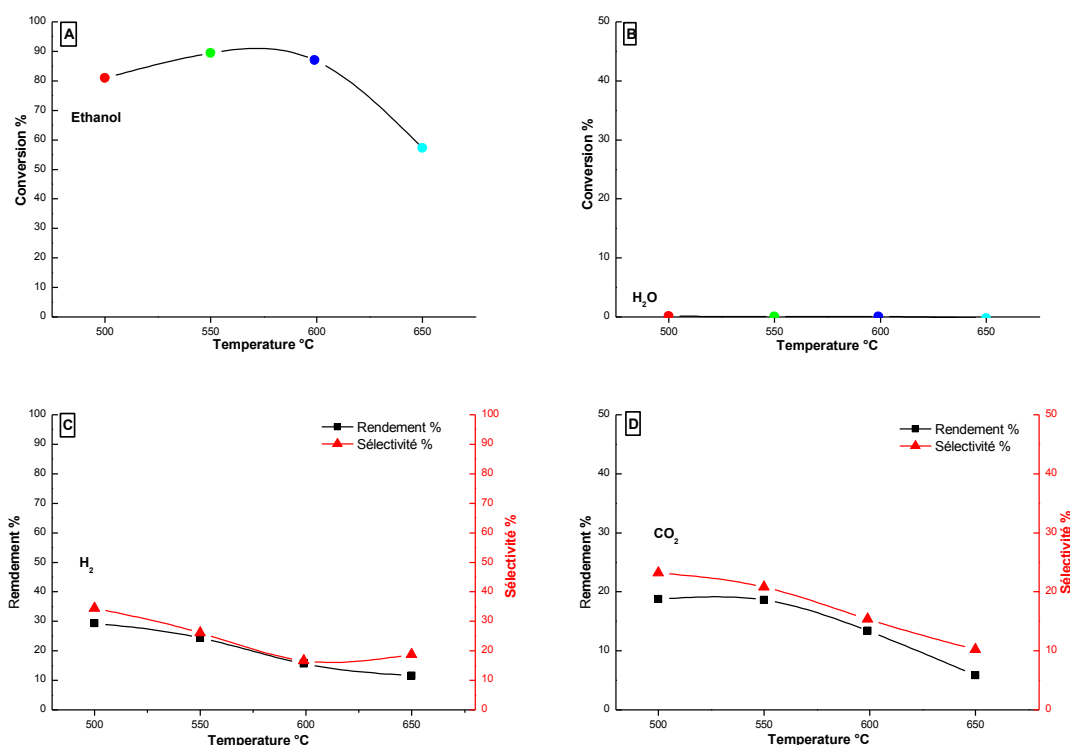


Figure III.33. Test balayage de la température sur Ni5LaZr. Conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

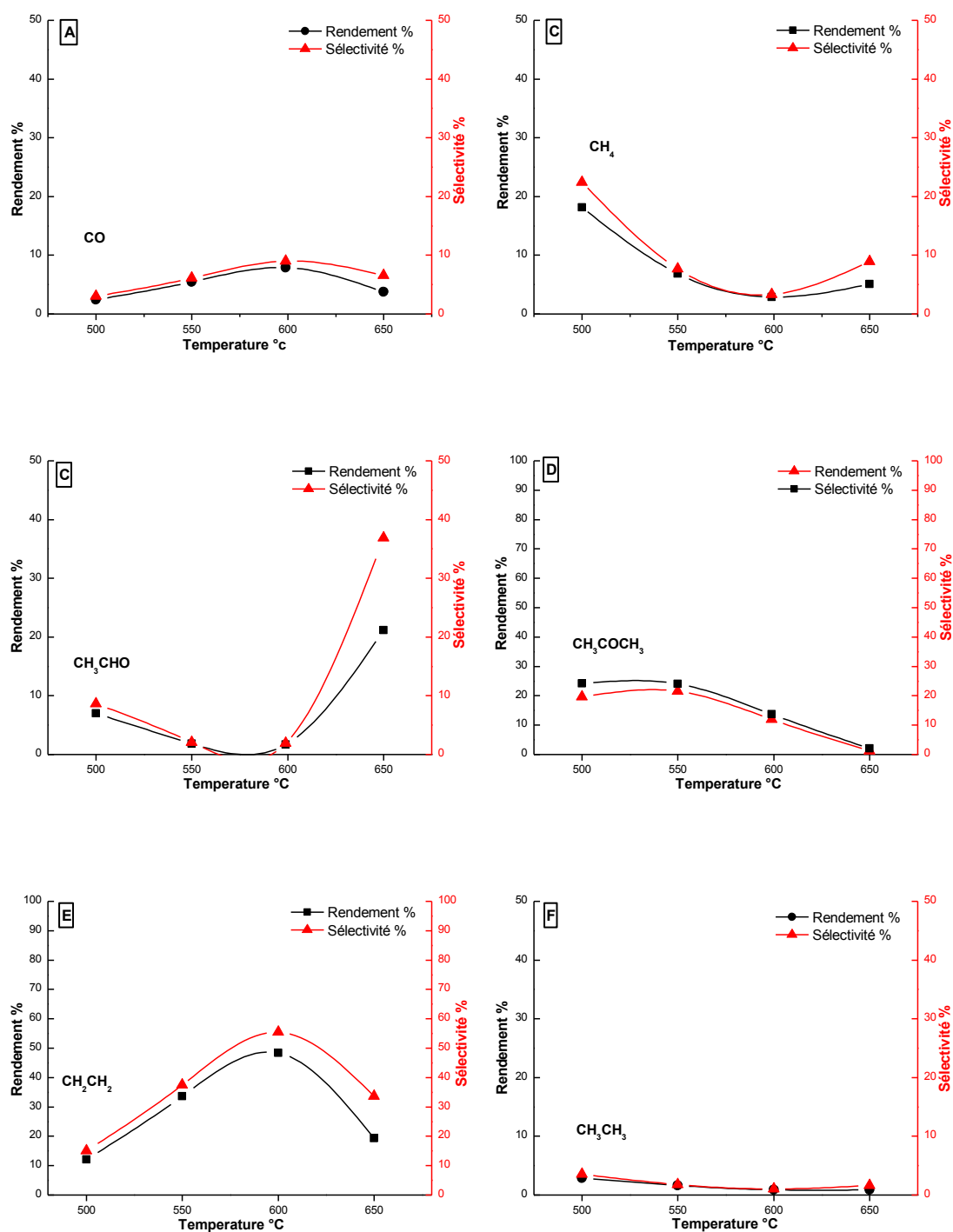


Figure III.34. Test balayage de la température sur Ni₅LaZr. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

Une diminution significative de la conversion de l'éthanol et le rendement l'hydrogène, et une augmentation d'acétone par condensation (R11) et de l'éthylène par déshydratation (R7), on signale la présence d'un faible rendement en méthane, en CO et en éthane à toute température.

Toutefois, plusieurs études montrent que l'introduction du zirconium dans le réseau de cérium améliore la capacité de stocker support d'oxygène [20]. Cette propriété favorise la stabilité du catalyseur, le support peut produire de l'oxygène qui réagit avec le carbone déposé sur la surface du catalyseur, favorisant ainsi leur élimination.

III.7.12. Test isothermique à 500°C sur le catalytique Ni5ZrLa pour reformage à vapeur de l'éthanol

La réaction en fonction du temps (figure III. 35) montre une augmentation de la conversion la première heure jusqu'à 77 % en suite on observe une diminution significative de la transformation de l'éthanol en quatre heures, qui est réduit à 50 %. Les rendements des principaux produits de l'hydrogène, du CO₂, l'acétone et éthylène sont diminués.

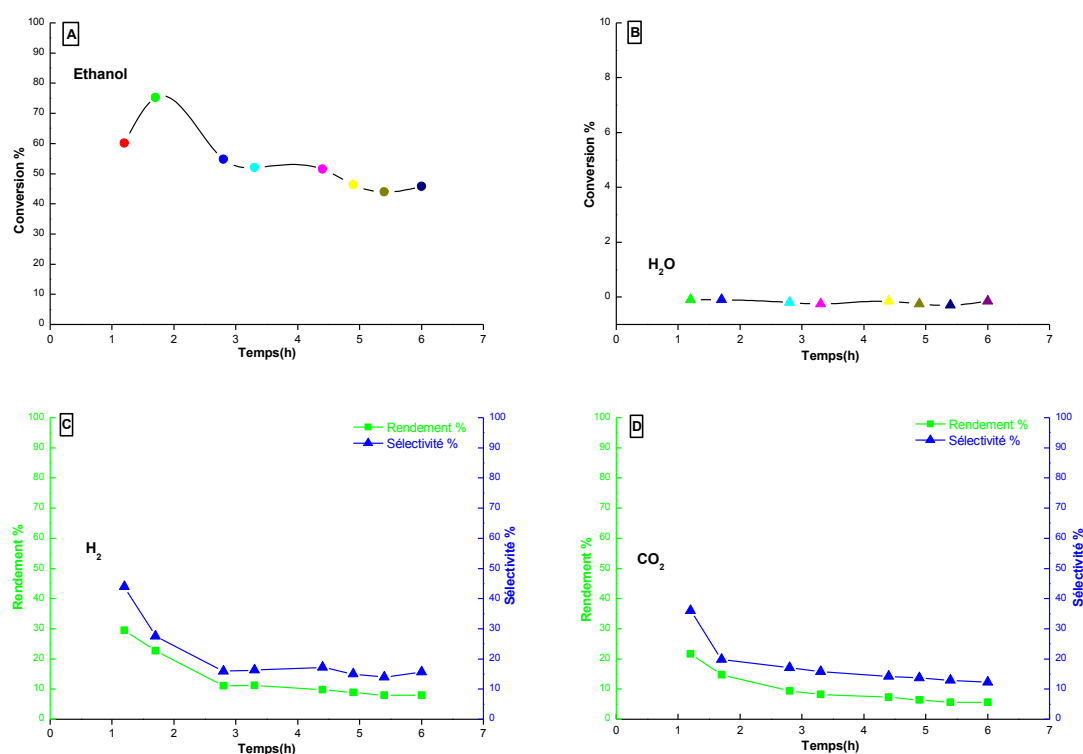


Figure III.35. Test isothermique à 500 °C sur Ni5LaZr. Conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

La figure III.36 montre que les rendements de l'éthylène et de l'acétone, augmentent avec le temps comme cause de désactivation [21, 18-19]. L'absence du méthane signifie que la vitesse de décomposition de l'acétaldéhyde par la réaction de méthanation sont très lentes, le rendement en CO, éthane et l'acétaldéhyde est inférieure à 2 %.

A partir de La figure III.35 et figure III.36, on peut proposer un chemin réactionnel sur le Ni₅LaZr (figure III.37). Ce système est très similaire à celui proposé pour le Ni₅CeZr, à l'exception du rendement en d'acétaldéhyde qui est faible et se condensé a l'acétone (R11). Une partie de l'éthanol est reformé (R3), ce qui expliquerait la formation d'hydrogène et de CO₂, l'éthanol réagi sans consommation d'eau, comme déshydrogénation (R6) ou la déshydratation (R7), faible rendement en CO par la réaction WGS (R17).

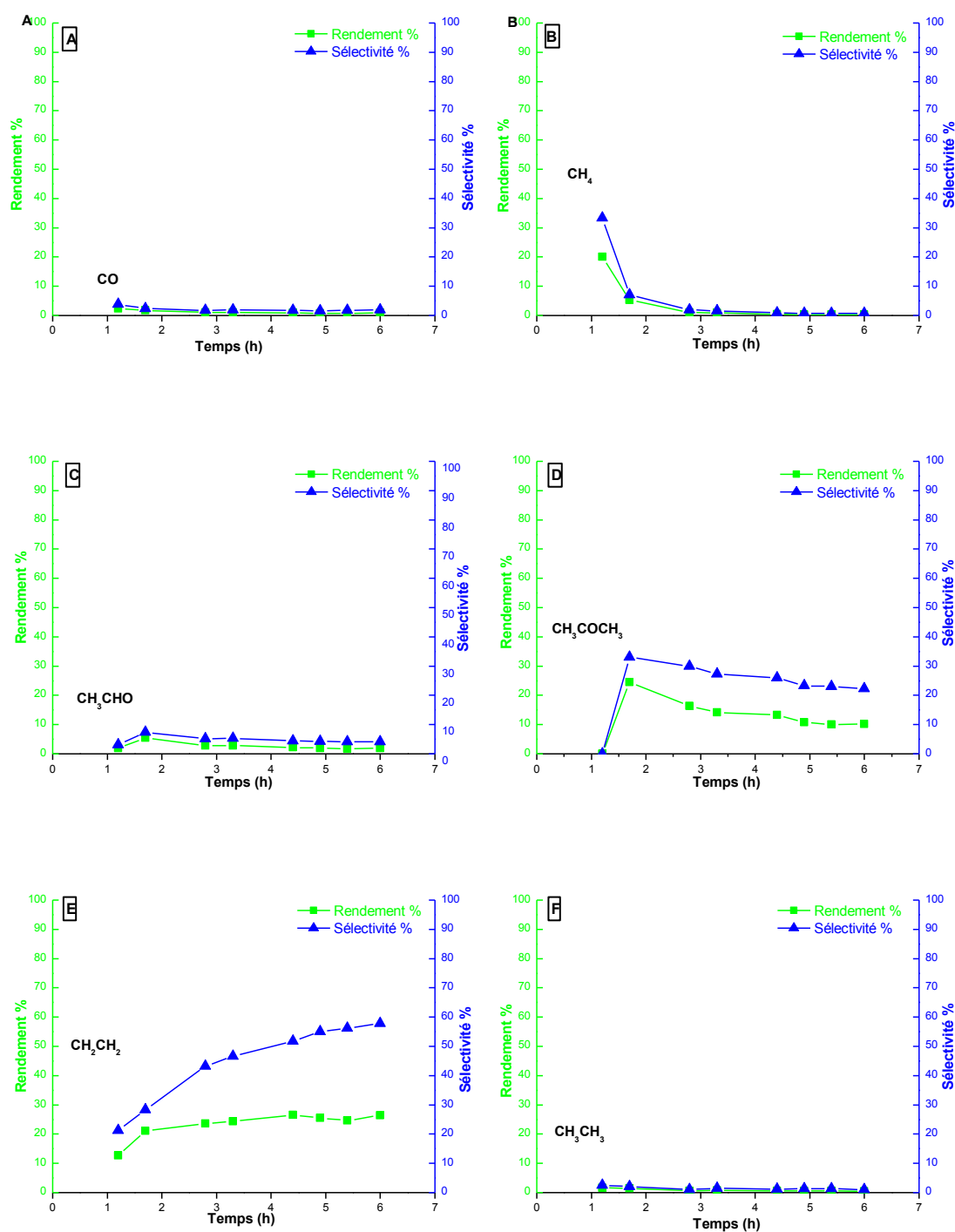


Figure III.36. Test isothermique à 500 °C Ni₅LaZr. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

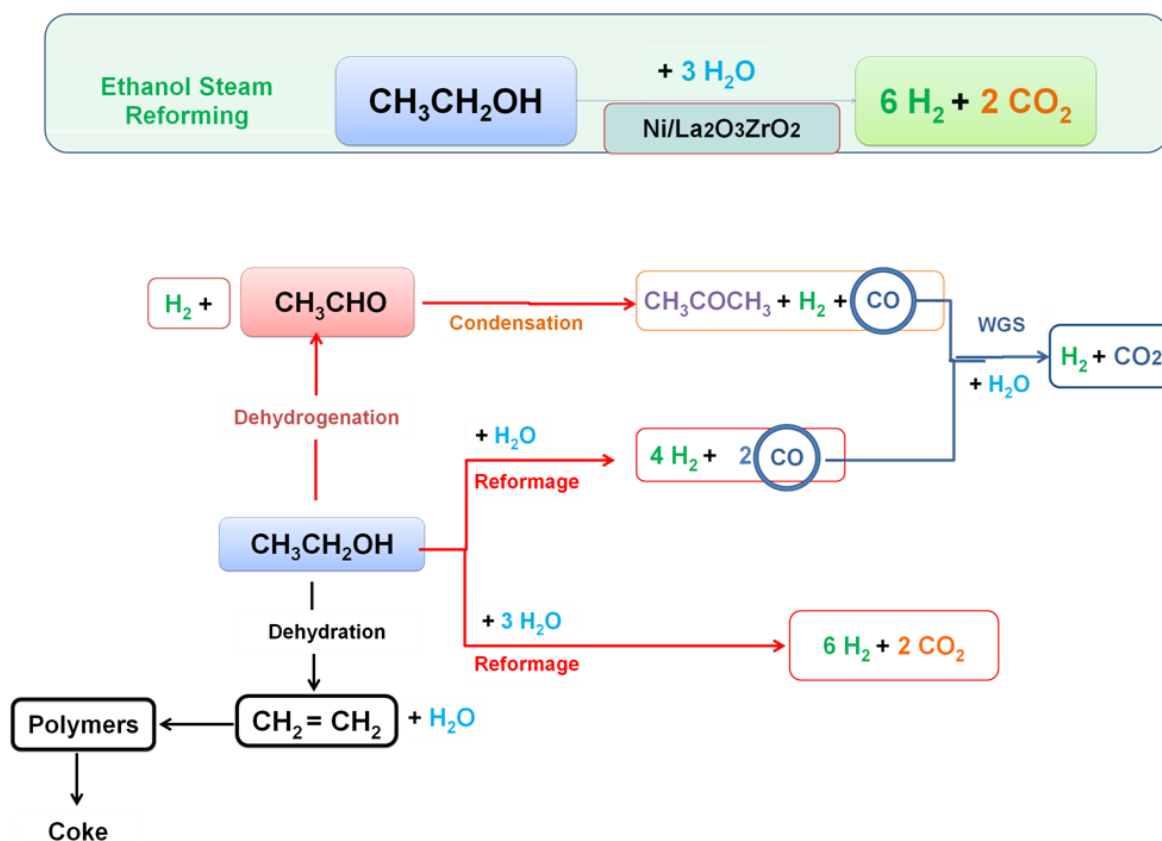


Figure III.37. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur Ni₅LaZr.

III.8. La comparaison des performances des catalyseurs à base de Nickel

La figure III.38 représente une comparaison des résultats catalytiques obtenus dans la réaction de vaporeformage de l'éthanol pour les catalyseurs les plus performants préparés au laboratoire. L'ensemble des résultats présentés fait apparaître cinq systèmes catalytiques qui se démarquent par d'excellentes performances à basse température (500 °C) en vaporeformage de l'éthanol: Ni₅Ce, Ni₅Zr, Ni₅La Ni₅ZrCe et Ni₅ZrLa. Dans la suite de ce manuscrit, nous allons présenter les résultats concernant l'influence du type des supports sur ces catalyseurs.

En comparant les performances des catalyseurs à base de Nickel vis-à-vis de la réaction de vaporeformage de l'éthanol, les catalyseurs sont actifs et sélectifs en hydrogène, quelques différences sont observées. En effet, les catalyseurs Ni₅Ce et Ni₅La sont plus actifs à 500 °C, le taux de conversion de l'éthanol obtenu est de 100%, supérieur à celui de Ni₅Zr, Ni₅ZrCe et Ni₅ZrLa. De plus, les catalyseurs Ni₅Ce et Ni₅La sont beaucoup plus sélectifs que Ni₅Zr, Ni₅ZrCe et Ni₅ZrLa, pour la formation d'hydrogène au-delà de 500 °C, de 56 %

et 55 % respectivement. Dans ce même intervalle de température, les sélectivités en CH_3CHO et CH_4 obtenues sont légèrement supérieures pour le Ni5Zr par rapport aux autres catalyseurs ce qui peut être dû à la faible surface spécifique et à l'acidité de la surface qui favorise la réaction de méthanation. Les plus faibles valeurs observées pour les rendements en H_2 et CO_2 indiquent que les réactions de Water Gas Shift et de vaporeformage du méthane ne sont pas favorisées dans ces conditions opératoires. La production de coke peut être attribuée à la polymérisation de l'éthylène, comme l'a montré Rostrup-Nielsen [26].

Suite à ces résultats, l'oxyde de cérium et de lanthane ont une bonne caractéristique qui consiste dans le fait que ces supports montrent des sélectivités en monoxyde de carbone CO moins importantes ou nulle par rapport aux catalyseurs Ni5Ce et Ni5La. De plus, la conversion du méthane est meilleure et l'oxydation du monoxyde de carbone est grande. Le choix du support a comme avantage de conduire à une sélectivité en CO plus faible et à un rapport H_2 / CO élevé que celui du $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_4$, ce qui se rapproche des conditions industrielles optimisées.

Afin d'évaluer nos systèmes catalytiques dans des conditions plus économiques, une étude de stabilité a été effectuée. On présente les résultats de vaporeformage de l'éthanol à 500 °C pour un temps de 6 h à 12 h. Les tests isothermique et isothermique régénéré sur Ni5La pendant 6 h montrent une bonne stabilité car il est actif et sélectif de 49 % et 50 % respectivement. La conversion est de 48 % et la sélectivité est de 37 % pour le test isothermique régénéré de catalyseur Ni5La. Le catalyseur Ni5Ce montre aussi une stabilité avec une conversion de 27 % et une sélectivité de 30 % après 6 h de réaction, il reste stable pendant les 12 h avec une sélectivité de 30 %.

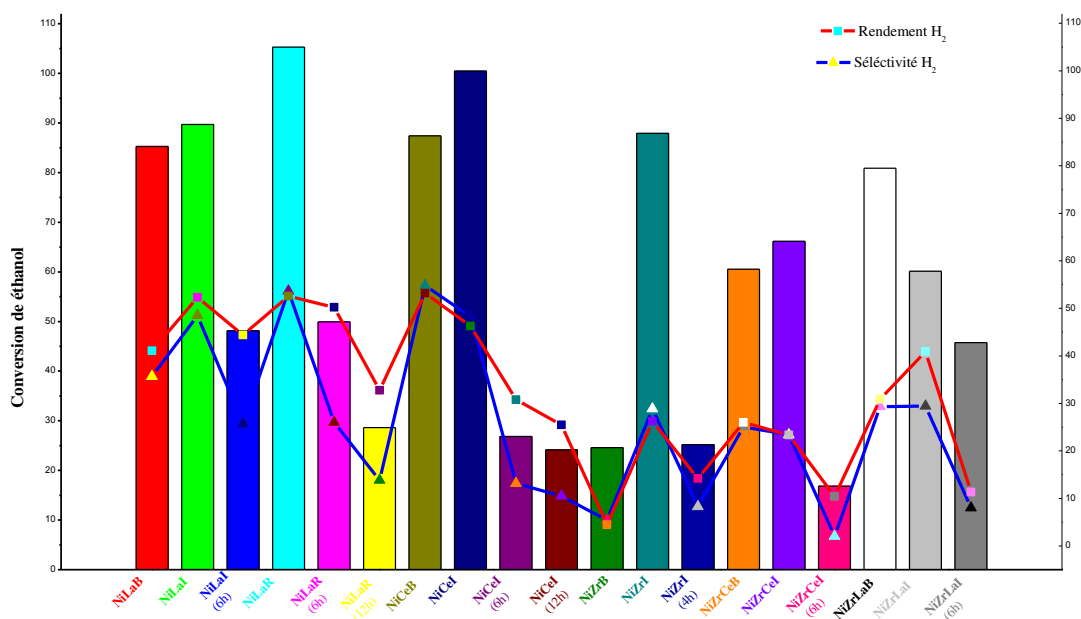


Figure III.38. La comparaison des performances des catalyseurs à base du Nickel.

Josh Y.Z. Chiou et col [27] ont synthétisé une série de catalyseurs par la méthode co-précipitation, dont le Ni/CeO₂ZrO₂ est testé par réaction de vaporeformage avec un rapport molaire H₂O/Ethanol=13. Ils trouvent une conversion de 100 % et une sélectivité en hydrogène de 85 %. On conclut que la quantité élevée en eau augmente la conversion. D'autres études confirment que le Nickel est actif avec une conversion de 100 % à 500 °C et sélectif de 73 % sur 15%Ni/Al₂O₃-ZrO₂ ce qui peut être dû à la grande teneur en nickel, selon Ji Hwan Song [28].

T. Mondal et al [29] ont conclu que le reformage à la vapeur du bioéthanol brut pour la production d'hydrogène a été étudié sur 30 % en poids de Ni/CeO₂-ZrO₂ et 1 % en poids de Rh et 30%Ni/CeO₂-ZrO₂ avec des conditions, EtOH/H₂O (mol/mol) = 1:13 à 600°C. Une conversion de 81 % d'éthanol est obtenue avec 59 % de sélectivité en hydrogène pour le reformage à la vapeur de bioéthanol brut sur Ni/CeO₂-ZrO₂, tandis qu'une conversion plus élevée d'éthanol (86 %) avec 73 % de sélectivité en hydrogène a été obtenue sur le catalyseurs Rh-Ni/CeO₂-ZrO₂ (9.17 kgcath / kg mol [EtOH]).

III.9. Caractérisation des catalyseurs après test

Des catalyseurs représentatifs ont été caractérisés après tests, afin d'évaluer les modifications structurales qui pourraient être induites par les conditions des tests, par DRX, et d'étudier les dépôts carbonés qui pourraient être liés à la désactivation des catalyseurs au cours du temps, par TPO, MEB-EDS.

Les catalyseurs à base de nickel supportés par l'oxyde de lanthane et/ou zirconium seront tout d'abord considérés, puis des catalyseurs supportés par l'oxyde de cérium et/ou oxyde de zirconium seront étudiés.

III.9.1. Evaluation de la présence d'espèces carbonées par MEB-EDS

Les clichés de MEB réalisés après test sont représentés sur les figures III.39-41.

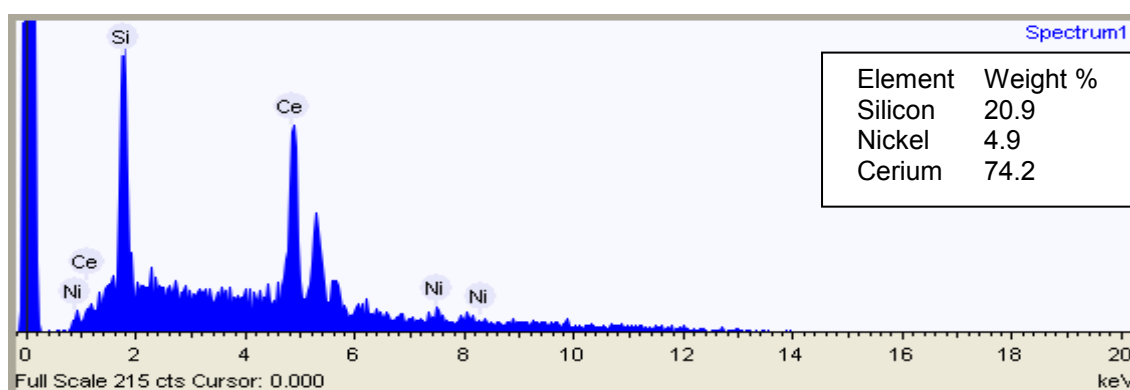
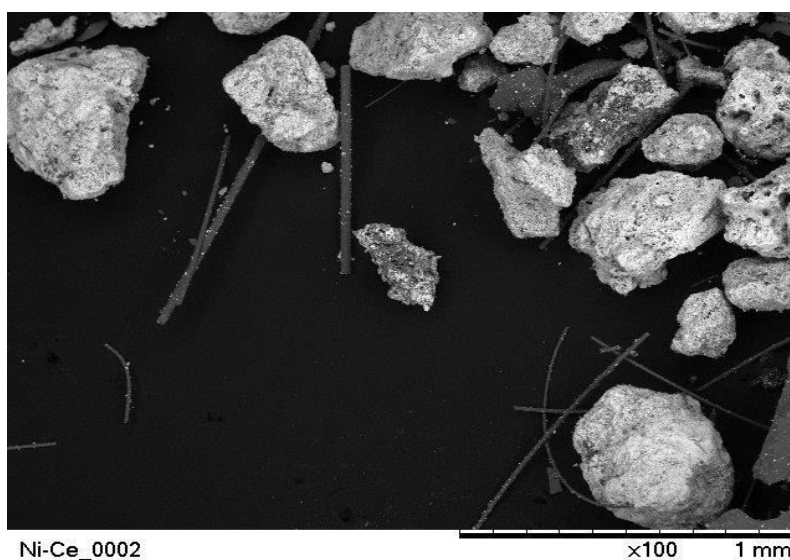


Figure III.39. MEB-EDS de catalyseur Ni5Ce après test isothermique à 500 °C.

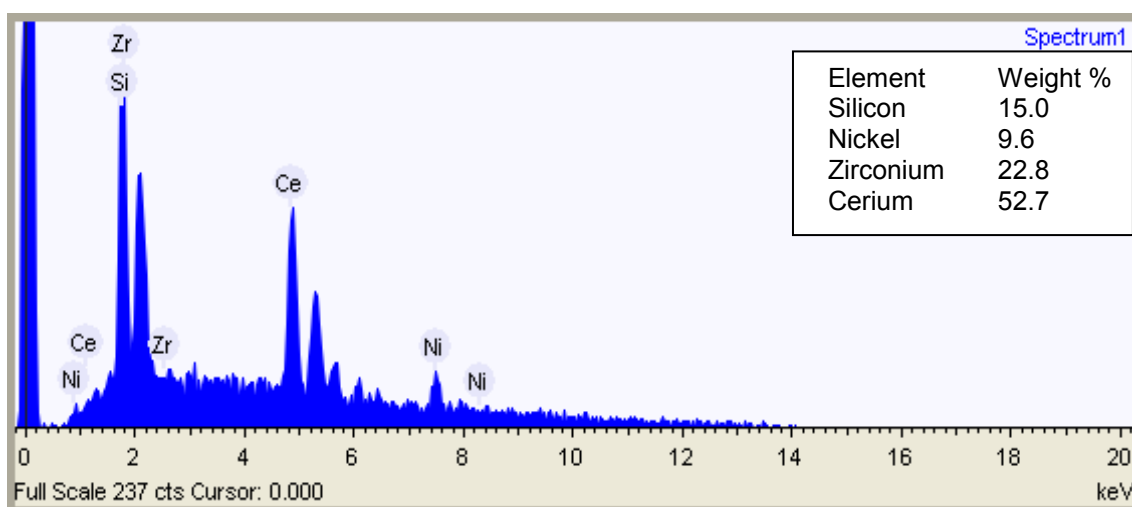
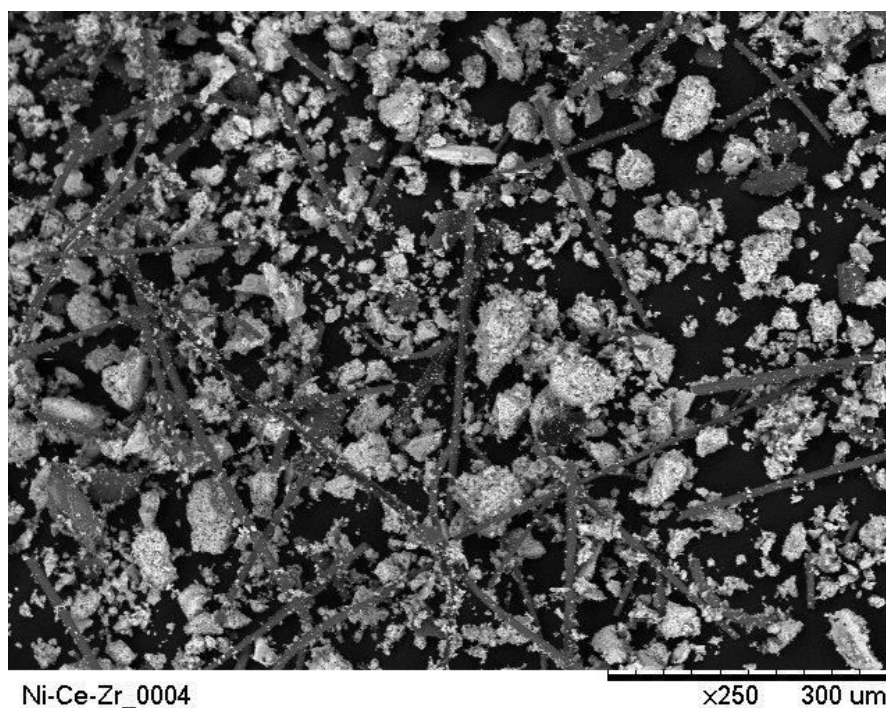


Figure III.40. MEB-EDS de catalyseur Ni₅CeZr après test isothermique à 500 °C.

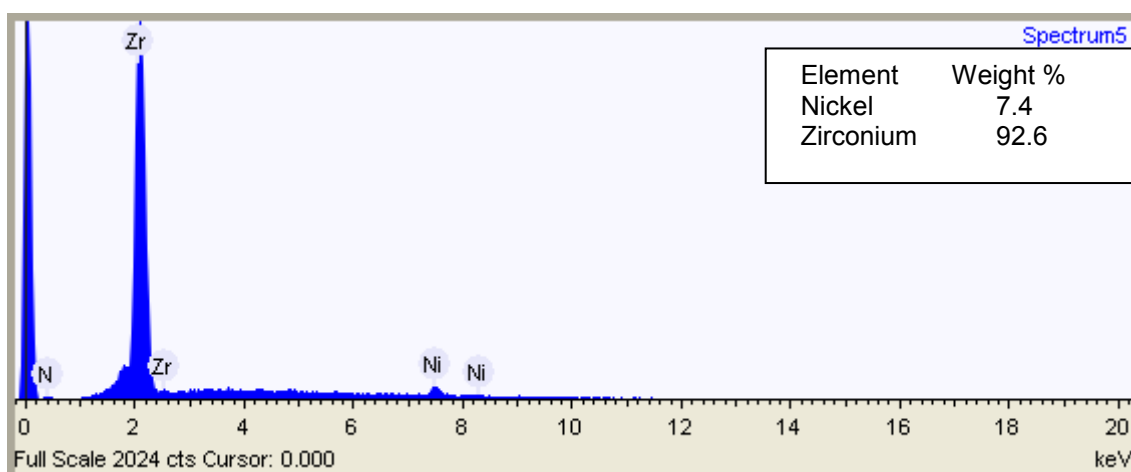
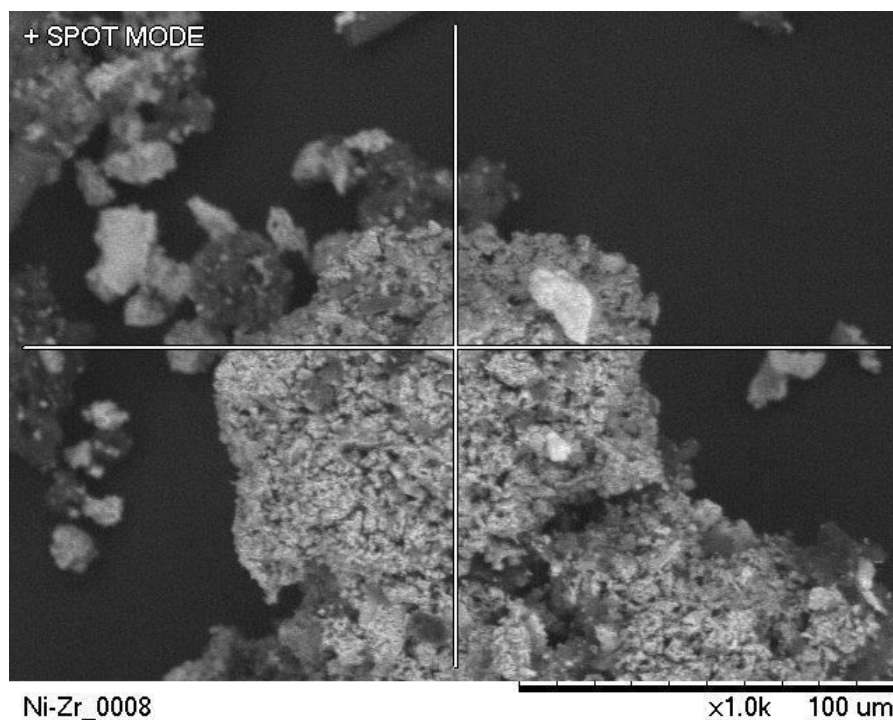


Figure III.41. MEB-EDS de catalyseur Ni5Zr après teste isothermique à 500 °C.

La caractérisation par microscopie électronique à balayage après test met en évidence la présence de fibres et de nanotubes de carbone sur les catalyseurs ce résultat est confirmé par Sujoy Bepari et al [30]. Ces espèces carbonées correspondent au carbone structuré qui se décompose à haute température lors dès la TPO et ce quel que soit le processus d'activation. Les particules est subit à un grandissement des tailles à cause du frittage

III.9.2. Caractérisation des catalyseurs après test réactionnel par oxydation en température programmée (OTP)

Après les tests catalytiques effectués à la suite de l'activation sous flux réactionnel avec les catalyseurs à base de nickel supportés, une TPO a été réalisée afin d'évaluer les dépôts carbonés, les signaux correspondant à la désorption du CO₂ sont présentés figures III.42-44.

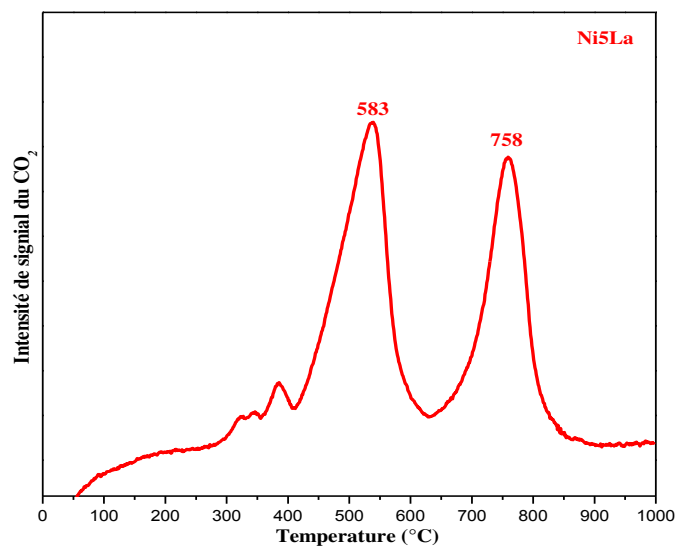


Figure III.42. Profile TPO du catalyseur Ni5La après 12 heures de réaction à 500 °C.

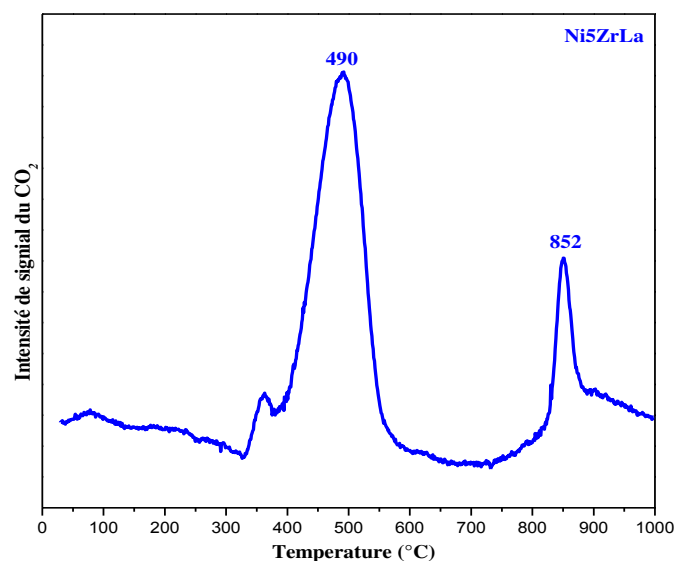


Figure III.43. Profile TPO du catalyseur Ni5LaZr après 6 heures de réaction à 500 °C.

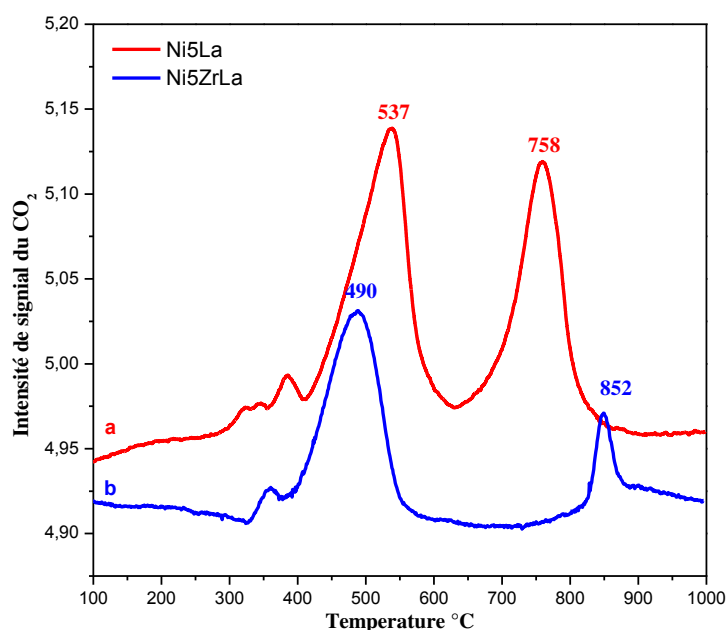


Figure III.44. Profile TPO des catalyseurs (a) Ni5La et (b) Ni5LaZr.

Pour les tests réalisés après activation sous flux réactionnel sur Ni5La (Figure III.42) et Ni5LaZr (Figure III.43), des espèces carbonées superficielles se décomposent à basse température (130-400 °C). Le signal à haute température (maximum à 486-540 °C) pourrait être attribué à du carbone amorphe. Li et coll [31] ont suggéré que le pic (> 700 °C) correspondrait au coke de type graphitique (polycyclique aromatique) provenant de la décomposition thermique de l'éthanol.

Ces signaux ont apparu particulièrement pour le catalyseur Ni5La qui est plus actif, il pourrait correspondre à la formation de carbone amorphe ou graphitique responsables de la désactivation au cours du temps de la réaction [32].

III.10. Conclusion

Les différentes techniques de caractérisations DRX, mesure de la surface spécifique et l'analyse élémentaire MEB et TPRH₂ nous ont renseigné sur les propriétés structurales et texturales de nos catalyseurs à base de nickel supporté sur l'oxyde de zirconium et l'oxyde de lanthane et l'oxyde de cérium synthétisé par la méthode sol gel et imprégnation-EDTA. Nous avons pu constater que pour les catalyseurs à base de nickel supportés sur l'oxyde de zirconium et/ou l'oxyde de cérium, la taille moyenne des particules métalliques est comprise

entre 6 et 12 Å, tandis que la teneur en l'oxyde de lanthane est plus grand. Ce qui peut expliquer la différence de taille des particules obtenues après le traitement thermique et la diminution de la surface spécifique notamment pour les catalyseurs à base de nickel supporté par l'oxyde de lanthane Ni5La et Ni5LaZr.

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons calcinés à 550 °C, montre la présence de pics moins intenses en raison probable de sa grande dispersion à la surface du catalyseur. Dans le cas du catalyseur Ni5La et Ni5LaZr la présence des raies attribuées à la structure spinelle NiLaO₃, et la phase pyrochlore La₂Zr₂O₇ est observée.

La caractérisation des catalyseurs par microscopie électronique à balayage couplée aux rayons X (MEB-EDS) à révélé que les catalyseurs présentent la formation des gros grains de taille de microstructure de morphologie différente, l'introduction d'oxyde de zirconium augmente la taille des grains qui est dûe a la formation de solution solide.

Les profils RTPH₂ ont montré que le catalyseur Ni5Zr est caractérisé par une faible consommation en hydrogène, contrairement au Ni5La qui présentent une consommation notable dûe à la réduction de NiO en Ni et celle des oxycarbonates ou des groupes hydroxy. L'introduction de 50% (en mol) de l'oxyde de zirconium ZrO₂ au catalyseur Ni5La (Figure III.8-e) diminue la consommation en hydrogène (2.32 mmol/g), cette diminution est dûe à la formation d'oxyde mixte type pyrochlore La₂Zr₂O₇.

Des tests catalytiques ont alors été réalisés selon ces conditions avec diverses séries de catalyseurs présentées dans ce chapitre.

Les catalyseurs à base de nickel s'avèrent bénéfique en termes d'activité et sélectivité catalytique à la réaction de reformage à vapeur d'éthanol. La richesse en cérium et l'oxyde de lanthane améliore l'activité catalytique.

Après comparaison des catalyseurs supportés sur l'oxyde de cérium et l'oxyde de lanthane sont plus active et sélectives en hydrogène par rapport les catalyseurs dopé au l'oxyde de zirconium qui augment l'acidité du surface des catalyseurs.

Les études de la réaction activité catalytique ont été réalisées par deux tests un balayage de température à 500,550, 600 et 650 °C et isothermique à 500 °C.

La conversion et la production d'hydrogène sont plus élevées lors du vaporeformage de l'éthanol sur les catalyseurs à base du nickel supportés sur les supports basiques CeO₂ et La₂O₃, les supports acides ZrO₂ augmentent le rendement en l'acétaldéhyde, de l'éthylène et

l'acétone peut expliquer désactivation; l'augmentation des produits intermédiaires de la réaction peut conduire à la désactivation d'un catalyseur supporté sur des oxydes de zirconium. CO est obtenu est nulle, avec un rendement 0% sur Ni5La. Ceci est avantage d'utiliser ce catalyseur dans une pile à combustible.

D'après les analyses OTP et MEB, la désactivation du catalyseur est attribuée à deux phénomènes : le premier est du par la formation de nanotube de carbone sur la surface du catalyseur, OTP confirme la présence de deux type du coke amorphe et graphitique (polycyclique aromatique) provenant de la décomposition thermique de l'éthanol ; le deuxième phénomène correspond au frittage de la phase métallique entraînant une chute drastique de l'accessibilité métallique.

Références Bibliographiques

- [1] K. Takehira , T. Kawabata , T. Shishido, K. Murakami, T. Ohi , D. Shoro , M. Honda, K. Tabaki, *Journal of Catalysis*, 231 (2005) 92
- [2] K. Takehira , T. Shishido , D. Shouro , K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata, K. Takaki, *Applied Catalysis A*, 279 (2005) 41
- [3] Y. Madier, C. Descorme, A.M. Le Govic, D.Duprez, *Journal of Physical Chemistry B* 103 (1999) 10999
- [4] V.R. Choudhary, K.C. Mondal, A.S.J. Mamman , *Catalysis*, 233 (2005) 36
- [5] V.R. Choudhary, B.S. Uphade, A.A. Belhekar , *Journal of Catalysis* 163 (1996) 312
- [6] K. Aribi, Z. Soltani, M. Ghelamallah, P. Granger, *Journal of Molecular Structure* 11156 (2018) 369
- [7] A. Trovarelli, *Catalysis Reveux Science and Enginneering* 38(4) (1996) 439
- [8] A. Slagtern, Y. Schuurman, C. Leclercq, X. M Verykios, C. irodatos, *Journal of Catalysis* 172 (1997) 118
- [9] Z. Zhang , X.E. Verykios, S.M.A MacDonald, S. ffrossman,. *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 744
- [10] K. Otsuka , Y .Wang, and M. Nakamura, *Applied Catalysis A* 183(2) (1999) 317
- [11] IRM. Brigante,P.C. Schulz, *Chemical Engineering Journal* 191 (2012) 563
- [12] R.C. Deus, M. Cilense, C.R. Foschini, M.A. Ramirez, E. Longo, A.Z. Simões, *Journal of Alloys and Compounds* 550 (2013) 245251
- [13] IRQ. Shen, G. Lu, C. Du, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, X. Gong, *Chemical Engineering Journal* 218 (2013) 164
- [14] S.M. de Lima, A.M. Silva, U.M. Graham, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Applied Catalysis A: General* 352 (2009) 95
- [15] W. Cai, F. Wang, A. Veen, C. Descorme, Y. Schuurman, W. Shen, C. Mirodatos; *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 1152
- [16] J. Kugai, S. Velu, C. Song, *Catalysis Letters* 101 (2005) 255
- [17] A. Birot, F. Epron, C. Descorme, D. Duprez, *Applied Catalysis B: Environmental* 79 (2008) 17
- [18] H. Roh, A. Platon, Y. Wang, D. L. King, *Catalysis Letters* 110 (2006) 1

- [19] A. Platon, H.S. Roh, D.L. King, Y. Wang, *Topics in Catalysis* 46 (2007) 374
- [20] S.M. de Lima, A.M. Silva, I.O. da Cruz, G. Jacobs, B.H. Davis, L.V. Mattos, F.B. Noronha, *Catalysis Today* 138 (2008) 162
- [21] J.M. Guil, N. Homs, J. Llorca, P.R. de la Piscina, *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 10813
- [22] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Catalysis Today* 75 (2002) 145
- [23] A.N. Fatsikostas, X.E. Verykios, *Journal of Catalysis* 225 (2004) 439
- [24] A.N. Fatsikostas, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, *Chemical Communications* (2001) 851
- [25] J. Chen, W. Hu, F. Huang, G. Li, S. Yuan, M. Gong, L. Zhong, Y. Chen, *Journal of Rare Earths Volume* (9) (2017) 857
- [26] J.R. Rostrup-Nielsen, *Catalysis Today* 18 (1993) 305
- [27] J.Y.Z. Chiou, C. Liang Lai, S-W. Yu, H-H. Huang, C-L. Chuang, C-B. Wang, *international journal of hydrogen energy* 39 (2014) 20689
- [28] H. Ji Hwan Song, Seung Ju Han, Jaekyeong Yoo, Seungwon Park, Do Heui Kim, In Kyu Song, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 415 (2016) 151
- [29] T. Mondal, K. Kamal Pant, K. Dalai Ajay, *Applied Catalysis A: General* 499 (2015) 19
- [30] S. Bapari, S. Basu, N. C. Pradhan, A. K. Dalai, *Catalysis Today* 291 (2017) 47
- [31] B.S. Liu, C.T. Au, *Applied Catalysis A: General* 244 (2003) 181
- [32] I. Luisetto, S. Tutia, C. Battocchio, S. Lo Mastro, A. Sodo, *Applied Catalysis A: General* 500 (2015) 12

Chapitre IV

Vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs monométalliques à base de Cobalt

IV.1. Introduction

Le cobalt a été largement étudié pour son utilisation comme catalyseur alternatif aux métaux nobles pour le reformage de l'éthanol à la vapeur. Parmi les nombreux autres supports de catalyseurs testés, l'oxyde de cérium a contribué de manière significative à l'activité catalytique et à la stabilité du catalyseur $\text{Co}_{7.5}\text{CeO}_2$ en raison de sa mobilité élevée en oxygène et sa capacité de stockage [1].

L'activité du catalyseur au cobalt et son interaction avec une large gamme de support d'oxyde métallique (MgO , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , ZnO , La_2O_3 , CeO_2 et Sm_2O_3) ont été étudiés par Llorca et al. [2].

Ce chapitre est consacré aux propriétés intrinsèques des catalyseurs à base de cobalt Co. Nous avons caractérisé les propriétés texturales et structurales des catalyseurs par mesures de la surface spécifique (BET) et par diffraction des rayons X (DRX) ainsi étude leurs activités catalytiques.

IV.2. La mesure des aires spécifiques par la méthode BET

Les surfaces spécifiques des catalyseurs imprégnés ont été déterminées par la méthode d'analyse BET (Tableau IV.1). Afin d'étudier l'évolution, les aires spécifiques des catalyseurs supportés à base du cobalt ont été additionnées au tableau. En général, nous observons une diminution des aires spécifiques des échantillons imprégnés par rapport à celle obtenue pour le support calciné ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ et $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. La diminution la plus accentuée correspond à l'échantillon $\text{Co}_{7.5}\text{ZrLa}$. Ce phénomène de décroissement de l'aire spécifique a déjà été évoqué dans la littérature [1,2].

Tableau IV.1. Surfaces spécifiques des catalyseurs à base de cobalt

Catalyseurs	BET (m^2/g)	
	Support	Catalyseur
$\text{Co}_{7.5}\text{Ce}$	23.7	22.7
$\text{Co}_{7.5}\text{Zr}$	-	5.3
$\text{Co}_{7.5}\text{ZrCe}$	25.3	20.3
$\text{Co}_{7.5}\text{La}$	12.0	8.8
$\text{Co}_{7.5}\text{ZrLa}$	16.5	9.0

On indique que la pénétration des ions Co^{2+} dans les pores de la structure des différents supports ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ et $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ diminue les valeurs de leurs surfaces spécifiques.

Cette diminution de surface spécifique peut être reliée à la forte teneur en cobalt (7.5 % molaire) qui conduit vraisemblablement à une obturation partielle de la porosité.

IV.3. L'analyse structurale des catalyseurs par diffraction de rayons X

Les échantillons synthétisés par voie sol-gel et imprégnation-EDTA ont été analysés par diffraction des rayons X dans un large domaine angulaire ($10^\circ < 2\theta < 90^\circ$) avec un temps de comptage de 2s et un pas de 0.02° .

Les analyses ont été réalisées sur les supports calciné ZrO_2 , CeO_2 , La_2O_3 , $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ et $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ et le catalyseur avant réaction (« frais ») de balayage 500, 550, 600 et 650°C , $\tau = 3\text{s}$, pendant 4 heures.

Tableau IV.2. Les principales Phases détectées par DRX

Echantillons	Les pics à 2θ ($^\circ$)	Phases détectées	JCPDS
CeO_2	28.9 ; 33.4 ; 47.8 ; 56.6	Oxyde de cérium CeO_2	00-001-0800
$\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$	29.3 ; 34 ; 48.8 ; 57.9	Oxyde de cérium-zirconium $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$	00-038-1436
$\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$	29.5 ; 44.4	Oxyde de zirconium ZrO_2	00-049-1642
La_2O_3	22.8 ; 29.6 ; 44.4	Oxycarbonate de lanthanum $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$	00-048-1113
$\text{Co}_{7.5}\text{Ce}$	28.7 ; 33.2 ; 47.6 ; 56.6	Oxyde de cérium CeO_2	01-075-0076
$\text{Co}_{7.5}\text{ZrCe}$	29.5 ; 33.8 ; 48.7 ; 57.9	Oxyde de cérium-zirconium $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$	00-038-1436
$\text{Co}_{7.5}\text{Zr}$	30.2 ; 36.8 ; 50.6 ; 60.1	Oxyde de zirconium ZrO_2	01-079-1769
$\text{Co}_{7.5}\text{ZrLa}$	28.5 ; 31.4 ; 33.1 ; 47.5 ; 56.4	Oxyde de lanthanum-zirconium $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	01-073-0444 01-075-0346
$\text{Co}_{7.5}\text{La}$	29.6 ; 22.9 ; 32.9	La_2CoO_3	01-086-1662

IV.3.1. L'analyse structurale de support CeO_2 et catalyseur $\text{Co}_{7.5}\text{Ce}$

Une analyse structurale a été réalisée sur les catalyseurs métalliques Co supportés sur les oxydes de terres rares. Sur la figure IV.1, nous avons représenté le diffractogramme expérimental de l'échantillon analysé $\text{Co}_{7.5}\text{Ce}$. On peut distinguer deux phases cristallines les divers pics les plus intenses sont attribués essentiellement au support CeO_2 selon la référence (JCPDS No. 00-001-0800) et la phase d'oxyde métallique oxyde de cobalt Co_3O_4 . La figure confirme qu'après la calcination, le cobalt (Co) est présent sous forme d'oxyde de cobalt Co_3O_4 (pic 37°) ont été indexés dans la maille spinelle cubique Co_3O_4 (Fiche JCPDS: 00-043-1003). Quant à la structure du support elle reste inchangée (voir paragraphe 1 page 3 chapitre III).

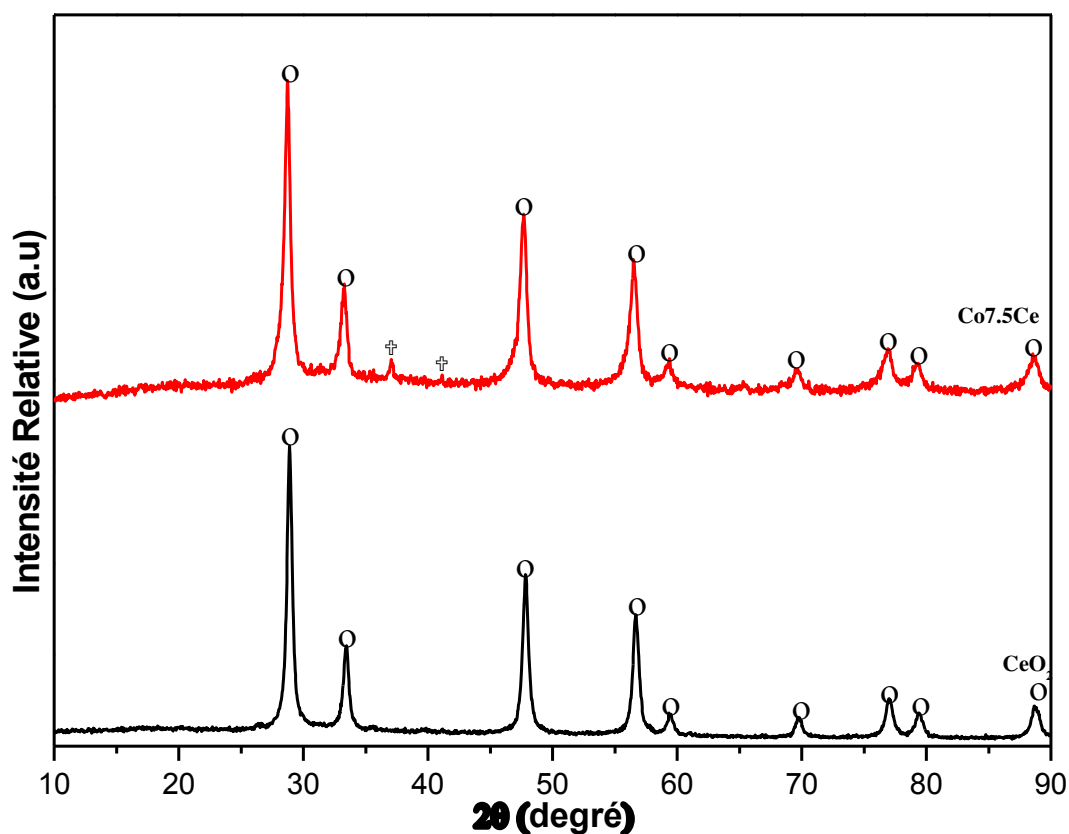


Figure IV.1. Analyses DRX du support CeO_2 , catalyseur $\text{Co}_{7.5}\text{Ce}$, $\circ(\text{CeO}_2)$, $\times(\text{Co}_3\text{O}_4)$.

Nous avons également estimé la taille moyenne des particules (tableau IV .3) par la relation de Debye-Scherrer pour le catalyseur $\text{Co}_{7.5}\text{Ce}$ qui présente de grosses particules de l'oxyde cerium (147 \AA).

IV.3.2. L'analyse structurale du support ZrO_2 et catalyseur $Co_{7.5}Zr$

Il est noté à partir de la Figure IV.2 qui se représente les diffractogrammes RX du catalyseur $Co_{7.5}Zr$ que divers pics sont attribués essentiellement à ZrO_2 phase monoclinique ZrO_2 ($2\theta = 30.10^\circ$; 35.1°) selon le Fichier (JCPDS 01-079-1769), des petites raie supplémentaire sont observées dans la phase cubique/tétragonal du zircon ($2\theta = 30.2^\circ$ et 34.8°) et dans la phase de l'oxyde métallique oxyde de cobalt Co_3O_4 .

Les analyses par diffraction de rayons X de catalyseur $Co_{7.5}ZrO_2$ montrent la bonne dispersion des petites cristallites de phase l'oxyde de cobalt Co_3O_4 de taille des cristallites 11.5 nm sur la phase monoclinique ZrO_2 est de 4,5nm après imprégnation.

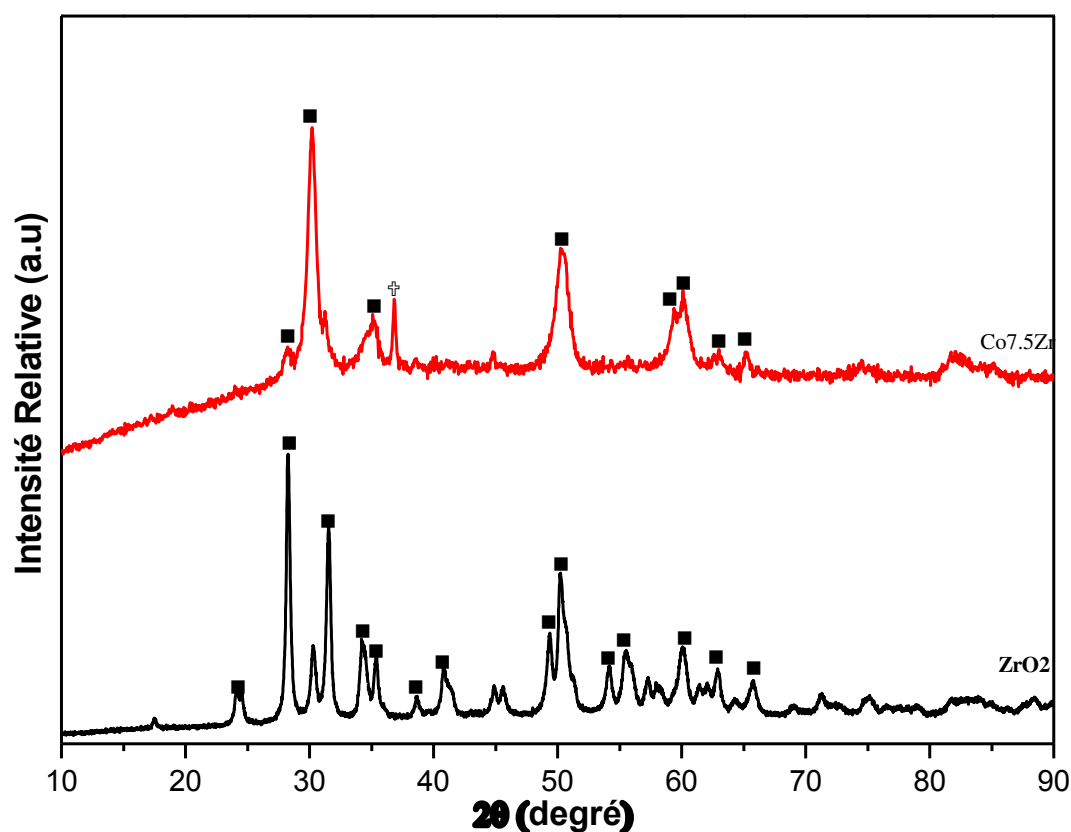


Figure IV.2. Analyses DRX du support ZrO_2 , catalyseur $Co_{7.5}Zr$ ■ (ZrO_2) \times (Co_3O_4).

IV.3.3. L'analyse structurale de support CeO_2 et catalyseur $\text{Co}_{7.5}\text{ZrCe}$

Les analyses DRX obtenues de support $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ et $\text{Co}_{7.5}\text{ZrCe}$, sont fournies sur la Figure IV.3.

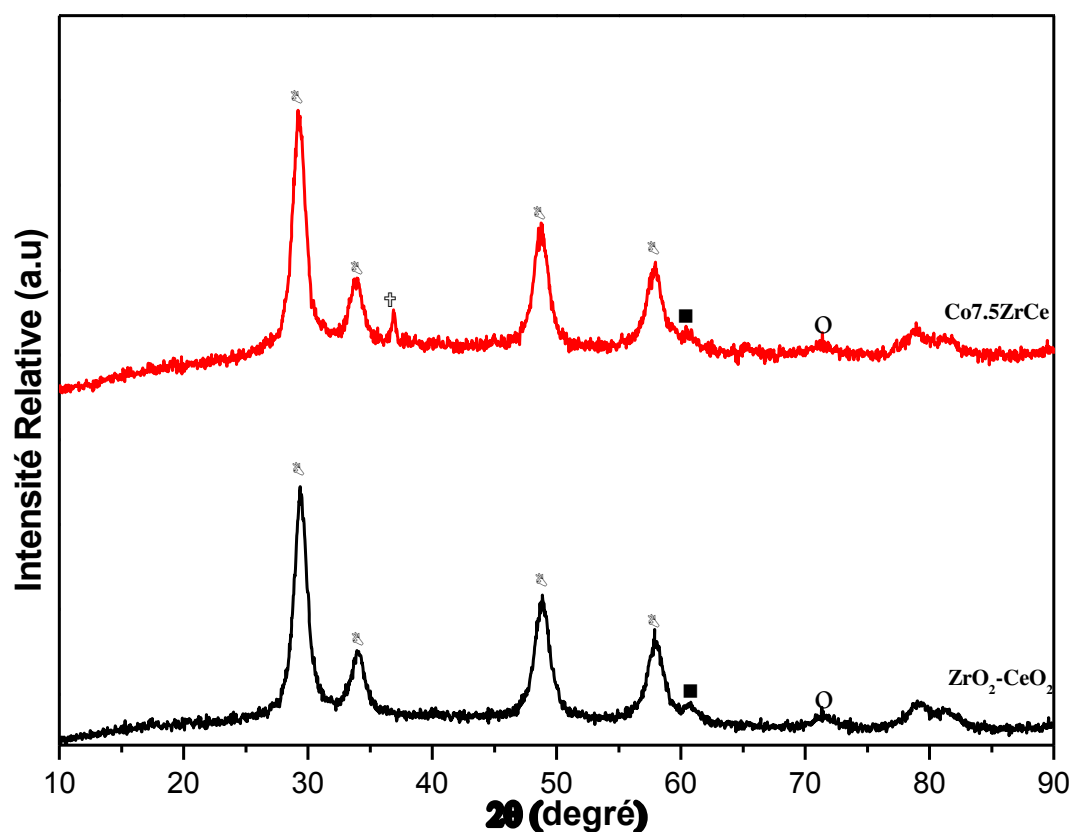


Figure IV.3. Analyses DRX du support $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, catalyseur $\text{Co}_{7.5}\text{ZrCe}$ $\text{B}(\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2)$ ■ (ZrO_2) ○ (CeO_2) Y (Co_3O_4) .

Les analyses DRX sont données sur la figure IV.3, les pics majoritaires sont ceux attribués à l'oxyde mixte $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ ($2\theta = 29.3 ; 34 ; 48.8 ; 57.9$) indexés selon le (Fichier JCPDS 00-038-1436) et l'oxyde de cobalt de maille spinelle cubique Co_3O_4 (37°), ZrO_2 et CeO_2 coexistent également.

La taille des cristallites du support est 4.72 nm après imprégnation le support garde la même valeur 4.65nm, la phase d'oxyde cristallite Co_3O_4 est 10.54 nm.

IV.3.4. L'analyse structurale de support CeO_2 et catalyseur $\text{Co}_{7.5}\text{La}$

Les diffractogrammes enregistrés du support La_2O_3 et du catalyseur $7.5\text{Co}/\text{La}_2\text{O}_3$ calcinés à 500°C , sont représentés sur la figure IV.4.

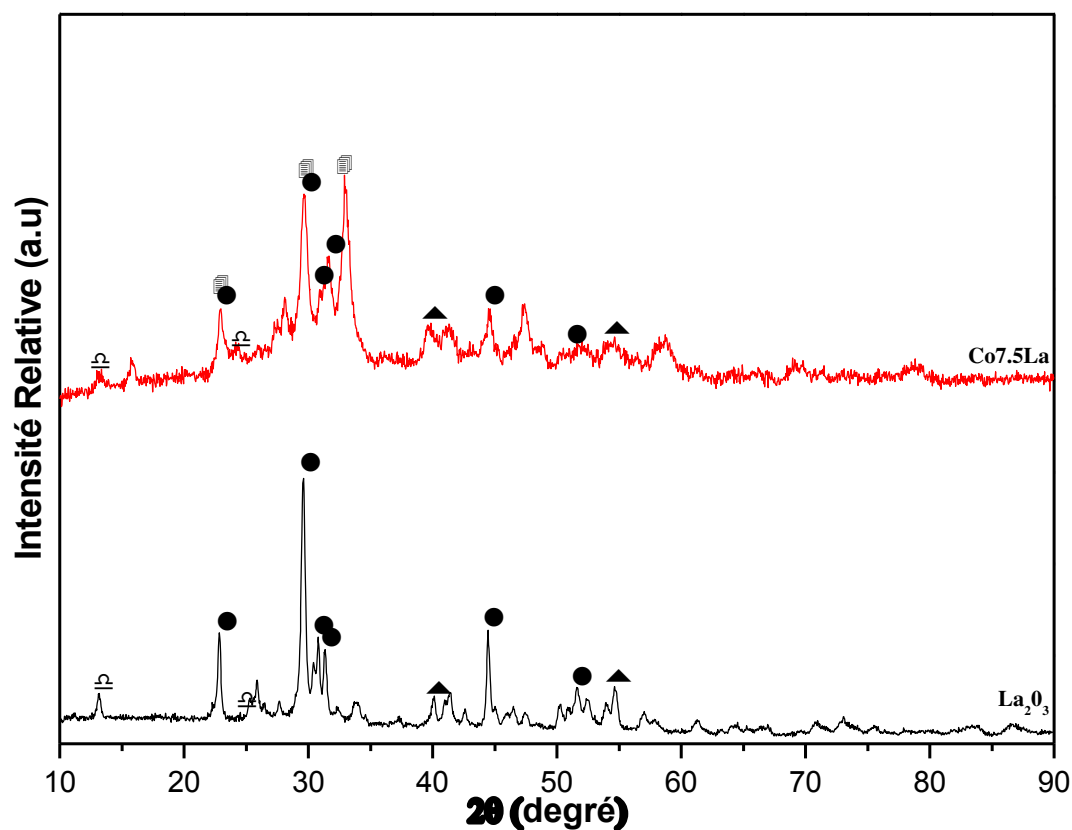


Figure IV.4. Analyses DRX du support La_2O_3 , catalyseur $\text{Co}_{7.5}\text{La}_2 \delta$ (\square) ($\text{La}(\text{OH})_3$) \blacktriangle (La_2O_3) \bullet ($\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$) \blacklozenge (LaCoO_3).

Une analyse structurale a été réalisée sur les catalyseurs métalliques Co supportés sur les oxydes de La_2O_3 . Sur la figure IV.4, nous avons représenté le diffractogramme expérimental de l'échantillon analysé $\text{Co}_{7.5}\text{La}$. L'affinement des raies montre la présence majoritaire des oxydes simples $\text{La}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ à $2\theta = 22.8$; 29.6 ; 44.4 (Fichier JCPDS 00-048-1113) et des pics très peu intenses de l'oxyde de lanthane La_2O_3 et trihydroxylanthane $\text{La}(\text{OH})_3$. Des raies supplémentaires intenses aux valeurs 2θ égales à 29.6° ; 22.9° ; 32.9° caractérisent la présence de la phase pérovskite LaCoO_3 rhomboédrique (Fichier JCPDS 01-086-1662). Le support oxyde de lanthane La_2O_3 reste inchangé (Voir chapitre III, page 65, paragraphe 3).

Suite à la calcination, on observe une augmentation de l'intensité et une diminution de la largeur à mi-hauteur des raies (tableau IV .4) du support soulignant une augmentation de cristallisation sous l'effet de la température. La taille de la phase pérovskite LaCoO_3 rhomboédrique est 10.3 nm.

IV.3.5. L'analyse structurale de support $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ et catalyseur $\text{Co}_{7.5}\text{ZrLa}$

La diffraction des rayons X est utilisée pour confirmer la présence de la structure pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ à 2θ égal 28.5° ; 31.4° ; 33.1° ; 47.5° et 56.4° (Fichier JCPDS 01-073-0444), après l'imprégnation par le cobalt cette structure est conservée comme le montre (figure IV.5) En plus deux entiers pics caractéristique à 2θ égal 37° ; 72° supplémentaires apparaissent qui correspondent à la phase cubique l'oxyde de cobalt Co_3O_4 .

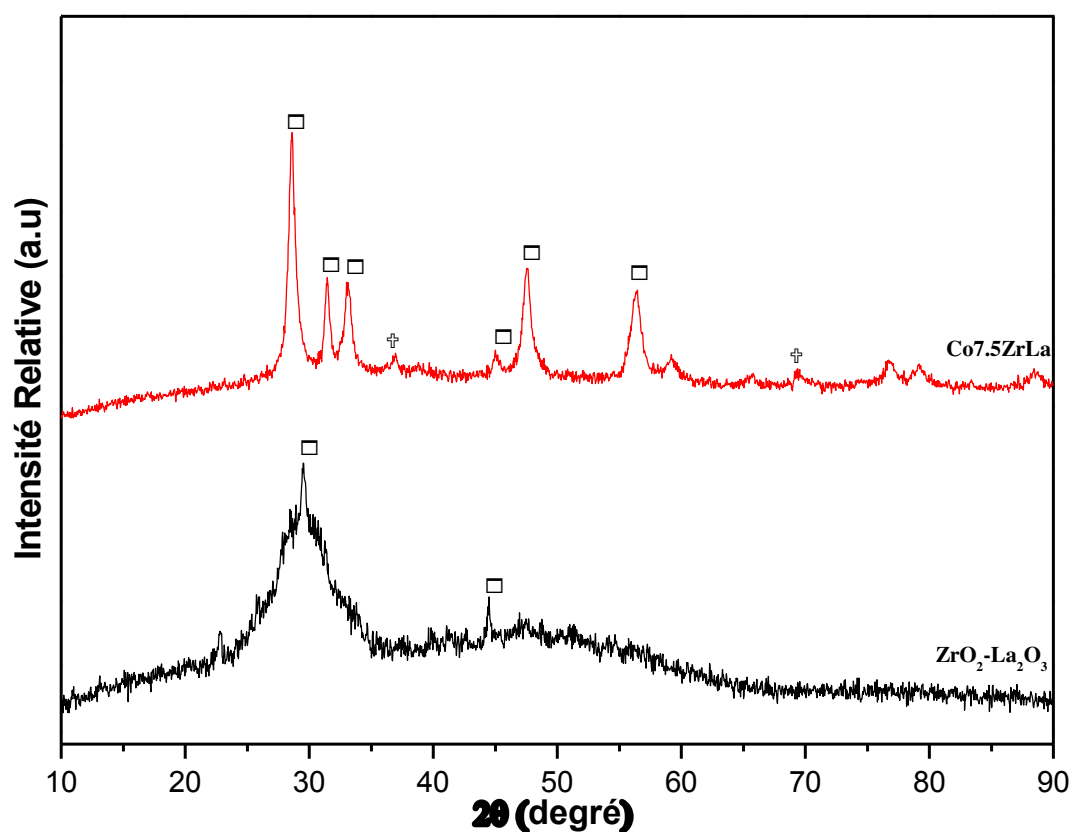


Figure IV.5. Analyses DRX du support $\text{ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, catalyseur $\text{Co}_{7.5}\text{ZrLa}$ □ $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
⊕ $\gamma(\text{Co}_3\text{O}_4)$.

Apartir de la figure IV.5, on déduit que l'échantillon imprégné en cobalt Co7.5ZrLa donne des pics plus fins et plus intenses que le support seul ZrO₂-La₂O₃, donc le catalyseur obtenu est plus cristallisé.

Les particules de Co₃O₄ et La₂Zr₂O₇ ont des tailles de cristallites de l'ordre de 10.3 nm et 10.23 nm respectivement (Tableau IV.3), celle du support augment en absence du métal actif .

Tableau IV .3. Taille des cristallites des différentes phases des supports

Catalyseurs	support seul	Catalyseurs avant teste	Oxyde métalliques Avant teste
Co7.5Ce	CeO ₂ (16.2)	CeO ₂ (14.7)	Co ₃ O ₄ (16.2)
Co7.5Zr	ZrO ₂ ^{cht} (16.0)	ZrO ₂ ^{cht} (12.8)	Co ₃ O ₄ (11.5)
	ZrO ₂ ^m (21.4)	ZrO ₂ ^m (4.2)	
Co7.5CeZr	Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂ (4.7)	Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂ (4.6)	Co ₃ O ₄ (10.5)
	ZrO ₂ ^m (4.9)	ZrO ₂ ^m (9.0)	
	CeO ₂ (18.8)	CeO ₂ (26.9)	
Co7.5La	La(OH) ₃ (9.7)	La(OH) ₃ (10.5)	LaCoO ₃ (7.0)
	La ₂ O ₃ (13.0)	La ₂ O ₃ (15.7)	
	La ₂ O ₂ CO ₃ (19.8)	La ₂ O ₂ CO ₃ (21.9)	
Co7.5 LaZr	La ₂ Zr ₂ O ₇ (8.0)	La ₂ Zr ₂ O ₇ (10.2)	Co ₃ O ₄ (8.0)

IV.4. Microscopie électronique à balayage-EDS

L'observation des films au microscope électronique à balayage permet à la fois de vérifier l'homogénéité des films et la morphologie du catalyseur, qui sont des solides divisés, à l'échelle nanométriques, en formes des grains et d'agrégats. L'analyse EDS qui y est associée permet de déterminer la composition chimique du catalyseur a l'échelle locale.

Les clichés de microscopie électronique en transmission des catalyseurs Co7.5Ce, Co7.5CeZr, Co7.5La et Co7.5LaZr sont représentés sur la figure IV.6 et la figure IV.7 et les analyses effectuées par EDS sur les tableaux IV.4 et le tableau IV.5.

Tableau IV.4. La teneur réelle en pourcentage atomique de catalyseur en Cobalt

Métal, % mol	Co7.5Zr	Co7.5Ce	Co7.5CeZr	Co7.5La	Co7.5LaZr
Théorique	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
Réelle	-	8.57	7.53	10.25	9.33

Pour les catalyseurs Co7.5Ce et Co7.5CeZr, les analyses locales sont proches de la valeur théorique pour le Ce, le Zr et le Co, montrant la bonne homogénéité de l'oxyde mixte.

La répartition du cobalt dans le catalyseur supporté sur cérium et/ou zirconium (Tableau IV.4) est relativement homogène et la teneur en cobalt expérimentale correspond à la valeur théorique.

Pour le catalyseur Co7.5La et Co7.5LaZr, les analyses locales présentent des variations de la teneur en cobalt, supérieurs à la valeur globale qui est légèrement supérieure à la valeur théorique. Le cobalt est donc réparti de façon inhomogène sur la surface du catalyseur.

Les analyses élémentaires sont comparées aux valeurs théoriques dans le Tableau IV.5, les teneurs en cérium et lanthane sont proches des valeurs théoriques, toujours légèrement supérieurs comme cela été précédemment observé. Le pourcentage atomique réel en zirconium et 41% peut être expliqué par l'insertion du zirconium dans la matrice de l'oxyde de cérium et l'oxyde de lanthane.

Tableau IV.5. La teneur réelle en pourcentage atomique de catalyseur

Support, % mol	Co7.5Zr	Co7.5Ce	Co7.5CeZr	Co7.5La	Co7.5LaZr	
Théorique	ZrO ₂	92.5	-	46.25	-	46.25
	CeO ₂	-	92.5	46.25	-	-
	La ₂ O ₃	-	-	-	92.5	46.25
Réel	ZrO ₂	-	-	41.12	-	41.43
	CeO ₂	-	94.54	48.68	-	-

La_2O_3	-	-	-	89.74	49.25
-------------------------	---	---	---	-------	-------

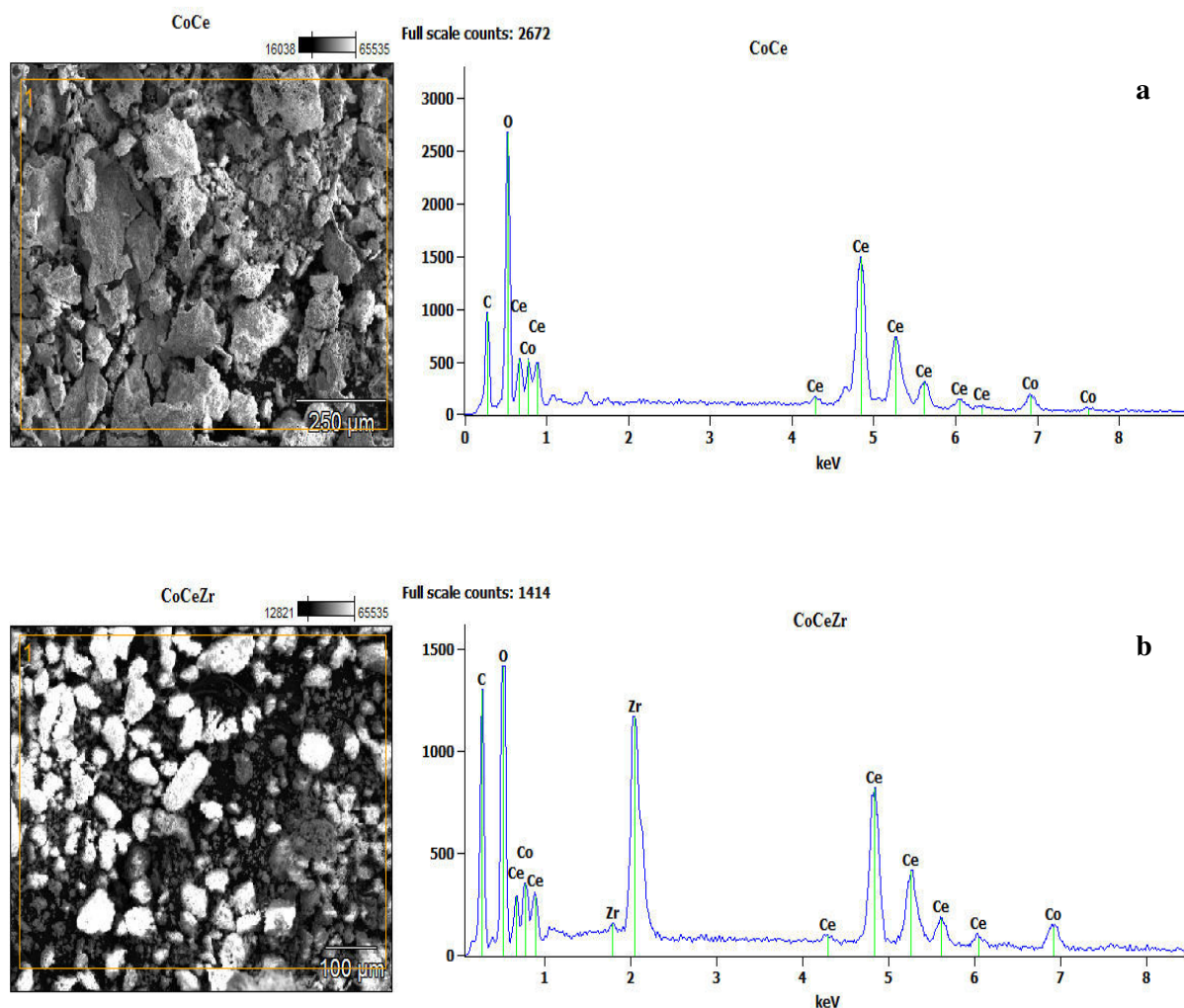


Figure IV.6. MEB-EDS des catalyseurs avant teste (a) Co_{7.5}Ce et (b) Co_{7.5}CeZr.

Le microscopie électronique à balayage montre que les catalyseurs Co_{7.5}Ce et Co_{7.5}CeZr Figure IV.6 présentent globalement le même aspect. La taille des particules apparait homogène pour l'ensemble des échantillons entre 20 à 30 µm avec une structure poreuse et une morphologie différente.

Les clichés des catalyseurs Co_{7.5}La et Co_{7.5}LaZr sont fournies sur les figures IV.7. La taille des particules est comprise entre 50 et 60 µm. Les MEB montrent une microstructure moins

dense et poreuse ressemblent à une éponge cette porosité est effectuée par l'ajout de Zr^{4+} a fait diminué la porosité.

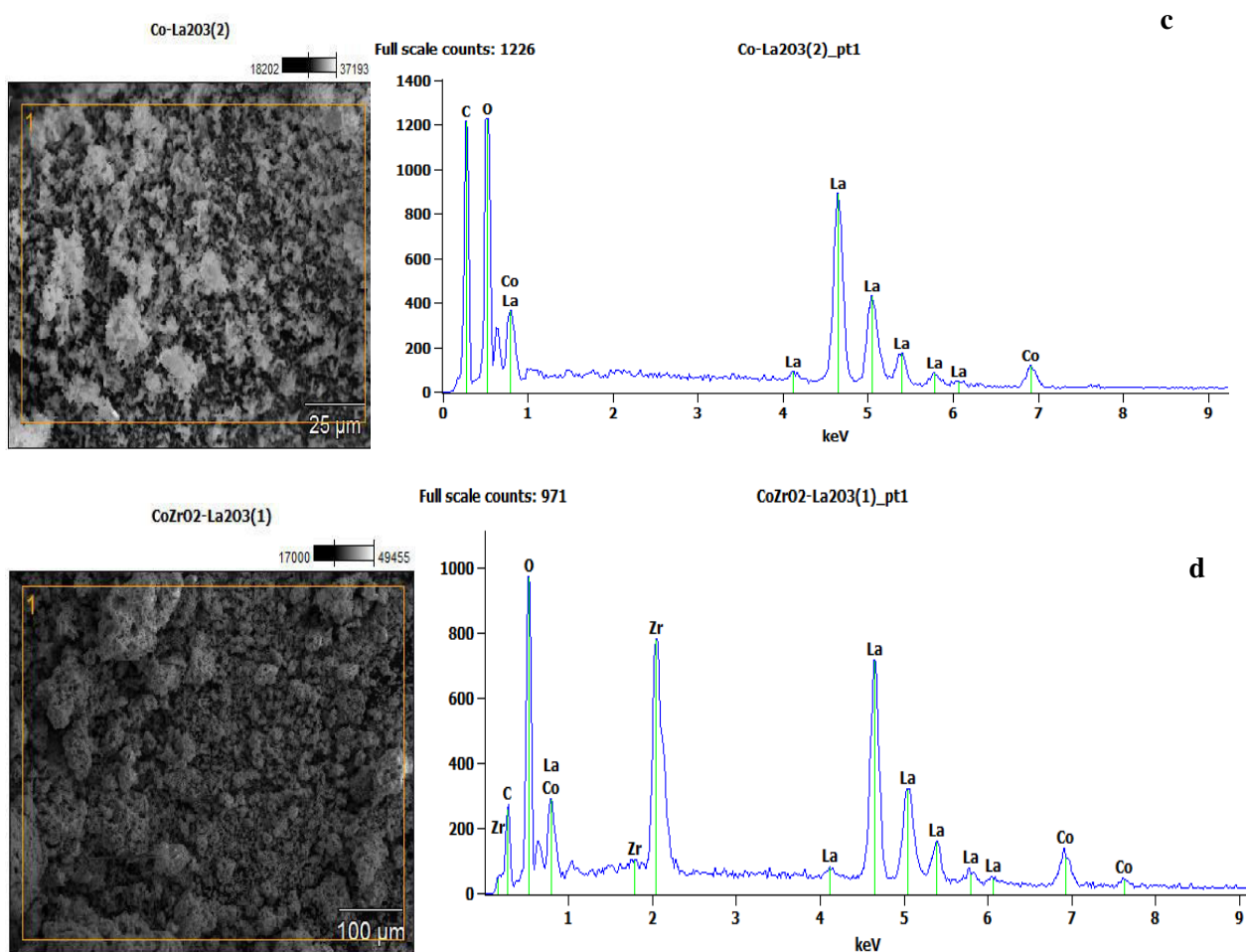


Figure IV.7. MEB-EDS des catalyseurs avant test (c) $Co_{7.5}La$ et (d) $Co_{7.5}LaZr$.

IV.5. L'analyse par réduction en température programmée RTPH₂

La réduction en température programmée sous (RTP-H₂) donne des informations sur le degré d'oxydation et la réductibilité de cations métalliques contenus dans un catalyseur et donne aussi des informations sur la taille et la localisation des particules.

Les réductions programmées en température (RTP-H₂) ont été réalisées en faisant varier les types de supports (Figure IV.8).

Sur la figure IV.8, les profils de (RTP-H₂) enregistrés pour les échantillons à base de cobalt présentent trois types de signaux principaux bien résolus, les maximums sont centrés

autour de 300-400 °C, 400-600 °C et 600-860°C. La quantité de H₂ consommée en mmol/g pour tous les échantillons est présentée dans le tableau IV.6.

Catalyseur	Nombre des pics	Température	Quant. de H ₂ Cons. en mmol/g	
			Réduction du métal	Réduction totale
Co7.5Ce	2	339.2	0.94	1.25
		728.5		
Co7.5CeZr	1	389.8	-	1.39
Co7.5La	2	359.6	0.51	2.99
		636.0		
Co7.5LaZr	1	374.0	-	1.10

Tableau IV.6. La consommation d'hydrogène des catalyseurs Co7.5Ce, Co7.5CeZr Co7.5Zr, Co7.5L et Co7.5LaZr

Pour le Co7.5Ce les analyses TPR présentent essentiellement deux pics (Figure IV.8). Le premier pic α qui apparaît entre (325°C et 357°C) [3], correspond à la réduction séquentielle de petites particules de Co₃O₄ fortement dispersées à la surface du catalyseur. Le second pic β apparaît vers 640 °C, il est dû à la réduction de l'oxygène composant la cérine CeO₂. L'interaction de Co₃O₄ avec le support Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (390°C) dans le catalyseur Co7.5CeZr (Figure IV.8-b), selon la littérature [4] est décrite par un seul pic de réduction.

Concernant les dimensions des pores sur la réductibilité, une dépendance similaire a été rapportée par Khodakov et al. [5] pour le cobalt supporté des silices mésoporeuses. Ils ont observé que les petites particules de Co₃O₄ piégées dans des petits pores, se réduisaient difficilement par rapport aux espèces confinées dans des larges pores et ils ont attribué cette différence aux fortes interactions des espèces avec le support.

Le cas du catalyseur Co7.5La (Figure IV.8-a), présente essentiellement deux pics, notés α et β , à 359 °C et 636 °C respectivement (Figure IV.8-d). Le premier pic α correspond à la réduction de LaCoO₃ en Co et La₂O₃ tandis que le second est attribué à la réduction des oxycarbonates La₂O₂CO₃ qui sont détectés par DRX. La figure IV.8-e montre un seul pic qui est dû à l'insertion LaCoO₃ dans la matrice de l'oxyde pyrochlore La₂Zr₂O₇, qui diminué la consommation en hydrogène (1.10 mmol/g).

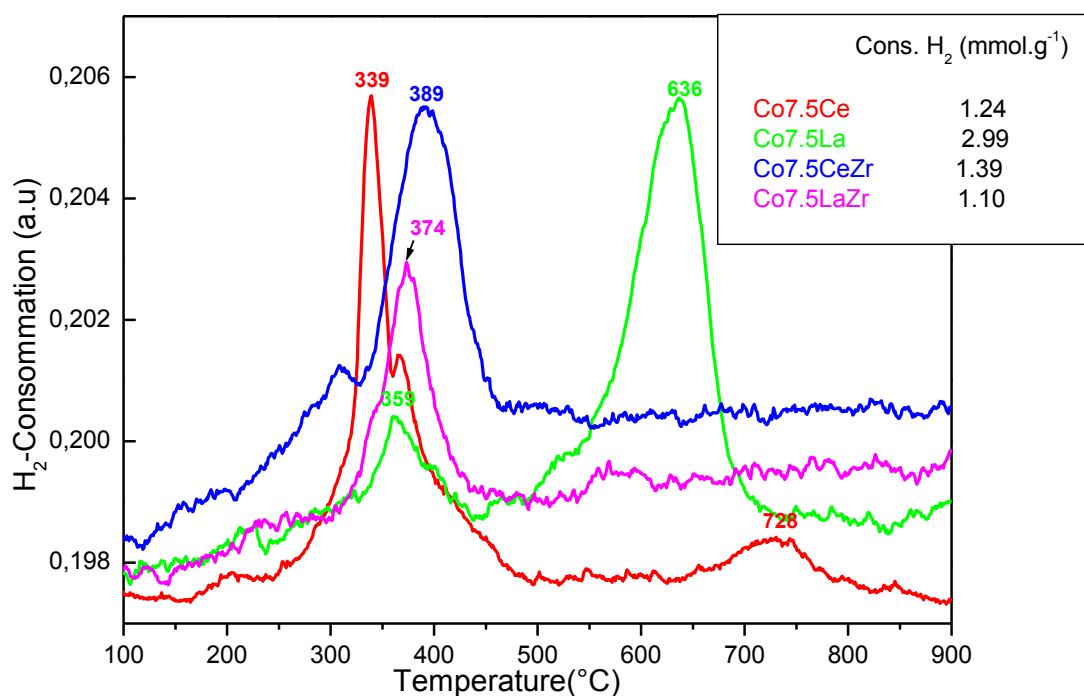


Figure IV.8. Profile RTPH₂ de Catalyseur Co7.5Ce, Co7.5CeZr, Co7.5La et Co7.5La₂Zr.

IV.6. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

La figures ci-dessous montre les spectres infra-rouge de catalyseur Co7.5Ce Xérogél avant calcination (figure IV.9) et le catalyseur Co7.5ZrLa avant et prés calcination (figure IV.10).

Une bande large de vibration apparaît dans le domaine (3000-3660) cm⁻¹ caractéristique de l'élongation symétrique des groupements hydroxyles (OH) et H-O-H [6]. Les pics situés à 3450, 1584, 1632, 1694, 1300, 1039 et 933 cm⁻¹ sont affectés au -O-H, H-O-H -C O, -NO₃, C-CH₃ et Zr-O [7], nous avons aussi une bande qui apparait aux longueurs d'onde 600 cm⁻¹ qui est du à la liaison Co-O-Ce et Co-O-Zr [8].

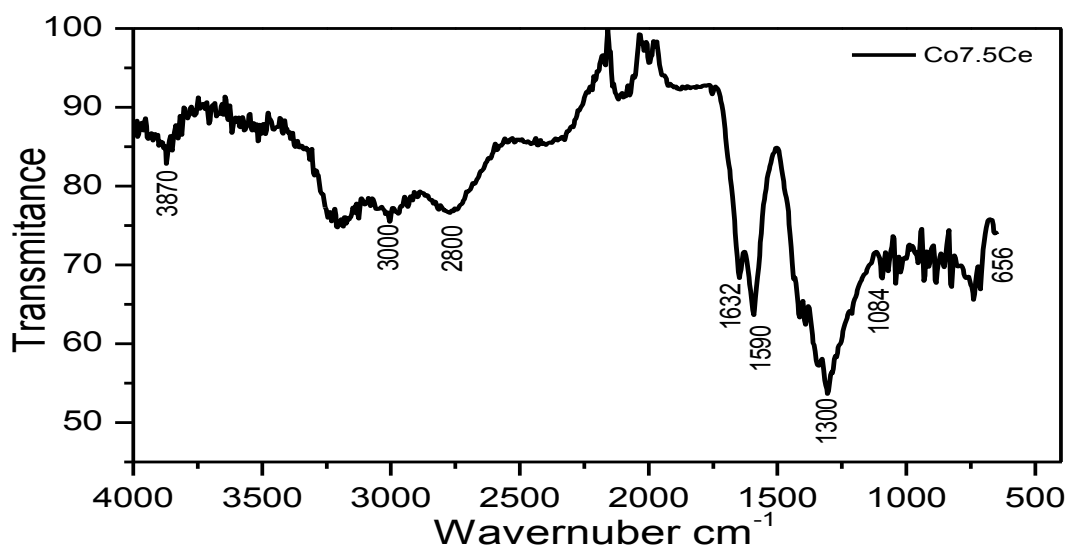


Figure IV.9. Spectres IR de Xérogel Co_{7.5}Ce.

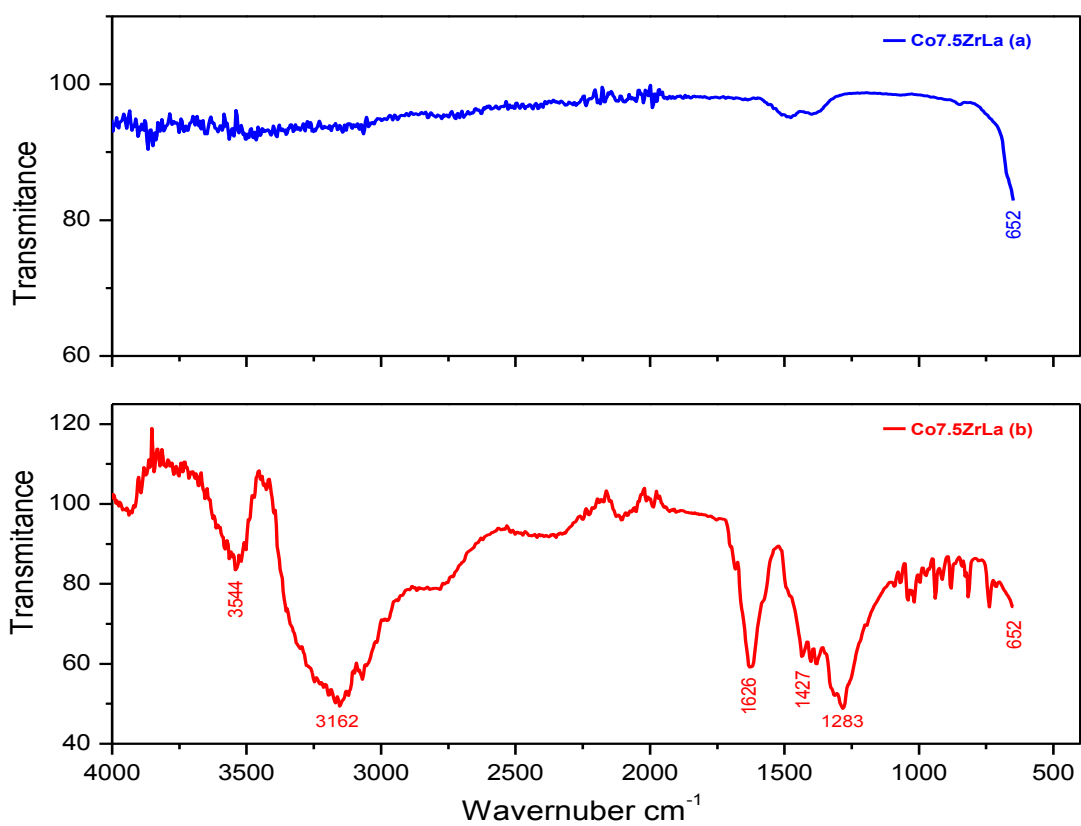


Figure IV.10. Spectres IR de catalyseur Co_{7.5}ZrLa, (b) avant calcination (a) après calcination.

IV.7. L'étude des performances catalytiques des catalyseurs pour reformage à la vapeur de l'éthanol

De grandes études sur la production d'hydrogène à partir de l'éthanol impliquent le processus de reformage à la vapeur et des catalyseurs à base de métaux nobles tels que le rhodium, le platine, l'iridium, le palladium et le ruthénium ainsi que les métaux non nobles comme le cobalt, le nickel et le cuivre [9,13]. Parmi les métaux nobles, plusieurs études ont montré que le rhodium est le plus actif et sélectif pour la production d'hydrogène [14,15] tandis que parmi les catalyseurs à base de métaux non nobles, ceux contenant du cobalt ont montré l'activité et la sélectivité supérieures pour la production d'hydrogène [16,19]. En fait, le cobalt a montré une activité similaire aux métaux nobles pour le clivage de la liaison C-C, à 400 °C, produisant de l'hydrogène à partir de reformage de l'éthanol à la vapeur [15,16].

IV.7.1. Tests catalytiques balayage de température sur Co_{7.5}Ce pour reformage à la vapeur d'éthanol

La figure IV. 11 montre les résultats obtenus avec le catalyseur Co_{7.5}Ce à différentes températures 500, 550, 600 et 650 °C. Le catalyseur atteint une conversion initiale de 48.50% d'éthanol pour donner 16.50% d'hydrogène à 650 °C. Notez que la conversion de l'eau est nulle pendant tout l'essai, ce qui signifie que l'eau est formée par déshydratation de l'éthanol (R7), l'éthylène étant l'un des principaux produits obtenus avec un rendement proche de 10% à 650 °C (figure IV.12). En outre, des quantités importantes de l'acétone (15.50%) de CO₂ (11%) acétaldéhyde (3%) et méthane (7%) sont obtenues à 650 °C.

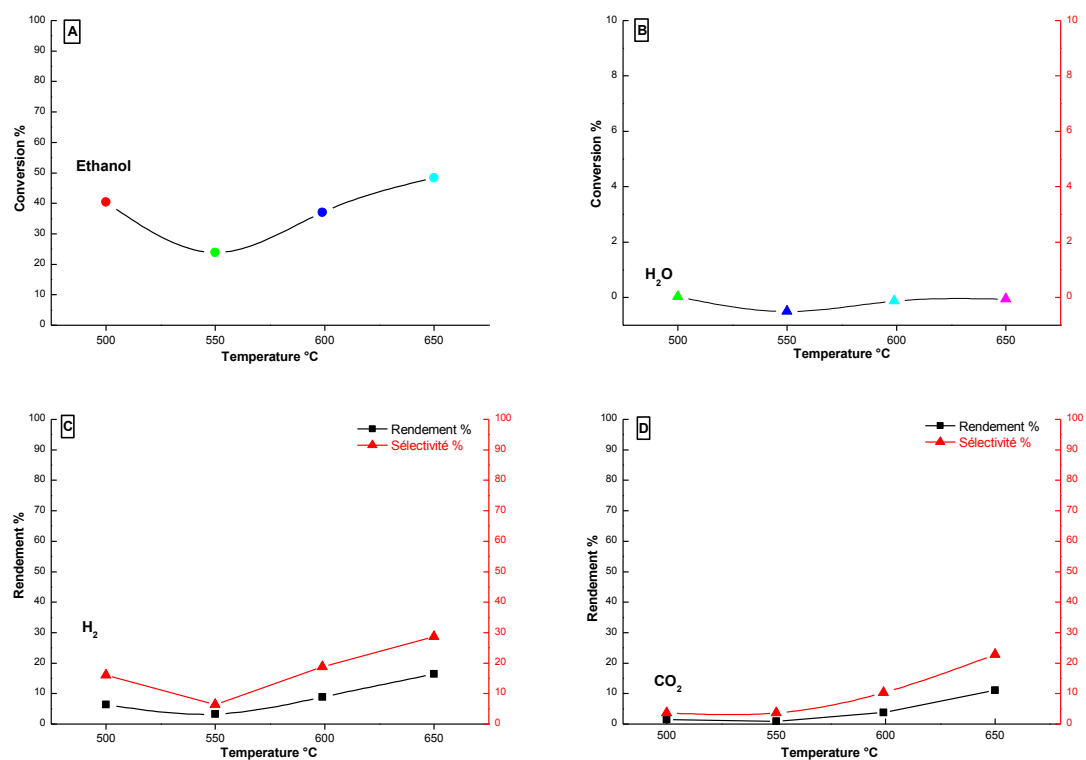


Figure IV.11. Test balayage de la température sur Co_{7.5}Ce. La conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

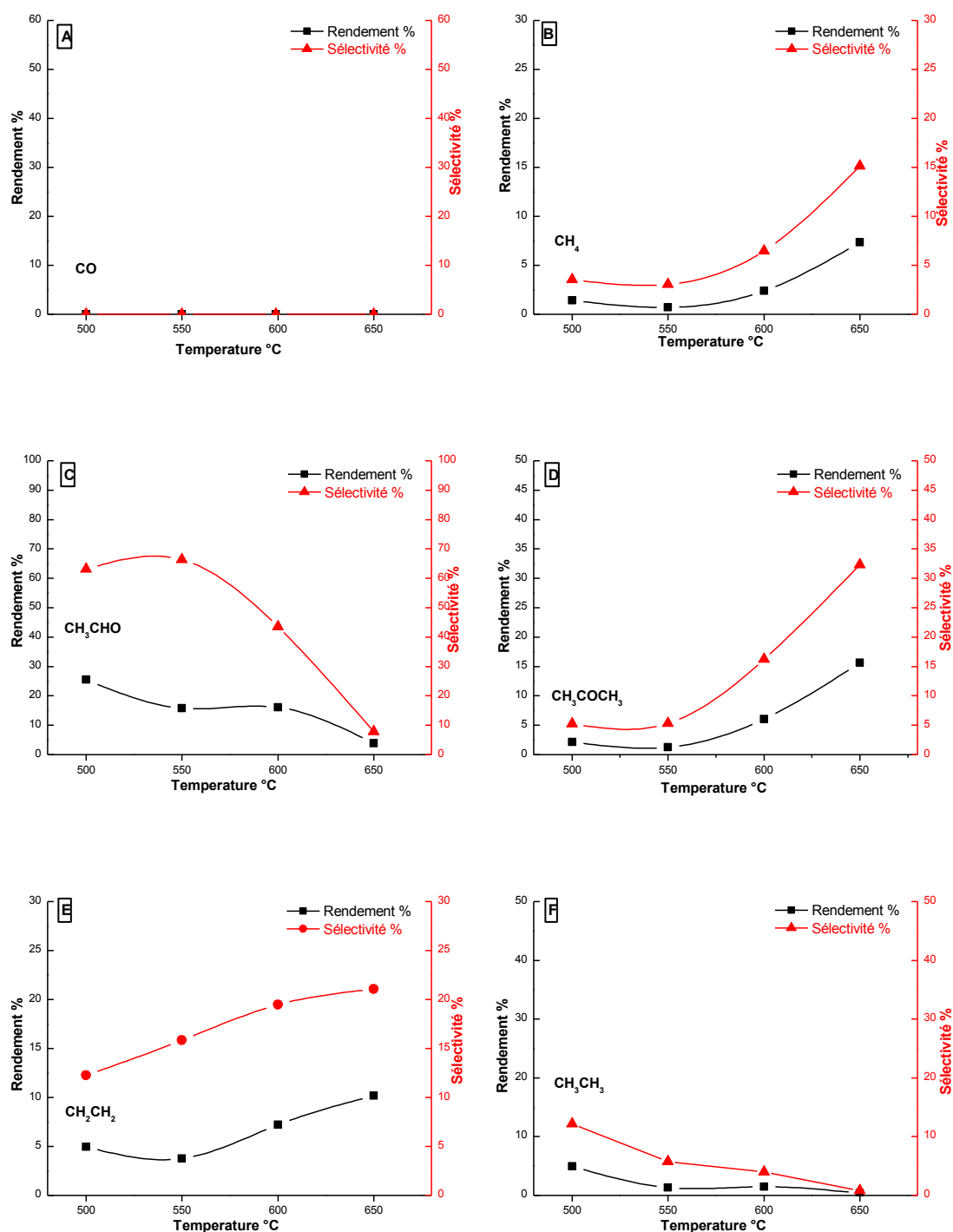


Figure IV.12. Test balayage de la température sur Co_{7.5}Ce. Rendement et sélectivité des produits secondaires, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

IV.7.2. Le Test isothermique à 500°C sur le catalytique Co7.5Ce pour reformage à vapeur de l'éthanol

La figure IV.13 montre la première convection de l'éthanol sur le catalyseur Co7.5Ce de 50%, le rendement en hydrogène 12% et la sélectivité 20%. Après 3 heures l'activité du catalyseur commence à diminuer le taux de conversion jusqu'à 12%, le rendement en hydrogène 3% et la sélectivité 8.50%. La désactivation se traduit par une diminution des valeurs inférieures à 3% des rendements en hydrogène, CO₂, Le rendement en l'éthylène et l'acétaldéhyde augmentant le catalyseur est désactivé après 3 heures.

L'étude portant sur la réaction de l'éthanol sur CeO₂ [20] a permis de mettre en évidence que la cérine (réduite ou non) favorise la déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde puisqu'il n'y a pas de formation d'éthylène (produit issu de la déshydratation de l'éthanol). L'éthane et l'acétone diminuent légèrement.

Constatant la désactivation du catalyseur on peut déduire les voies réactionnelles prédominante dans le VRE en présence de Co7.5Ce (Figure IV.15). Dans un premier temps, ils ont des quantités importantes d'acétone et d'acétaldéhyde, qui sont formé par condensation (R11) et de déshydrogénation (R6), respectivement, De cela, on peut déduire qu'une partie de l'éthanol est déshydrogénée pour produire des quantités importantes d'acétaldéhyde (R6), le rendement en CO est nul car il se transforme rapidement par la réaction WGS (R17) en CO₂ et H₂ et la réaction de méthanisation (R20).

On conclut que les voies réactionnelles préférées du reformage à la vapeur de l'éthanol VRE sur le catalyseur Co7.5Ce est similaire à celui du catalyseur Ni5LaZr.

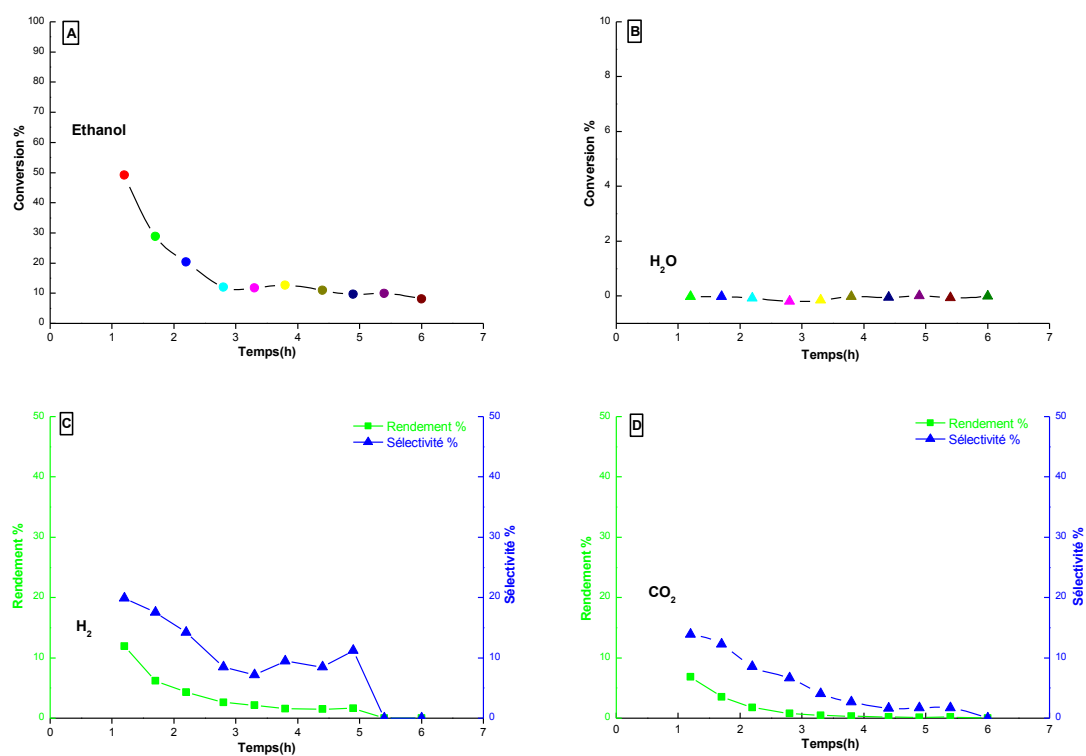


Figure IV.13. Test isothermique à 500 °C sur Co_{7.5}Ce. La conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

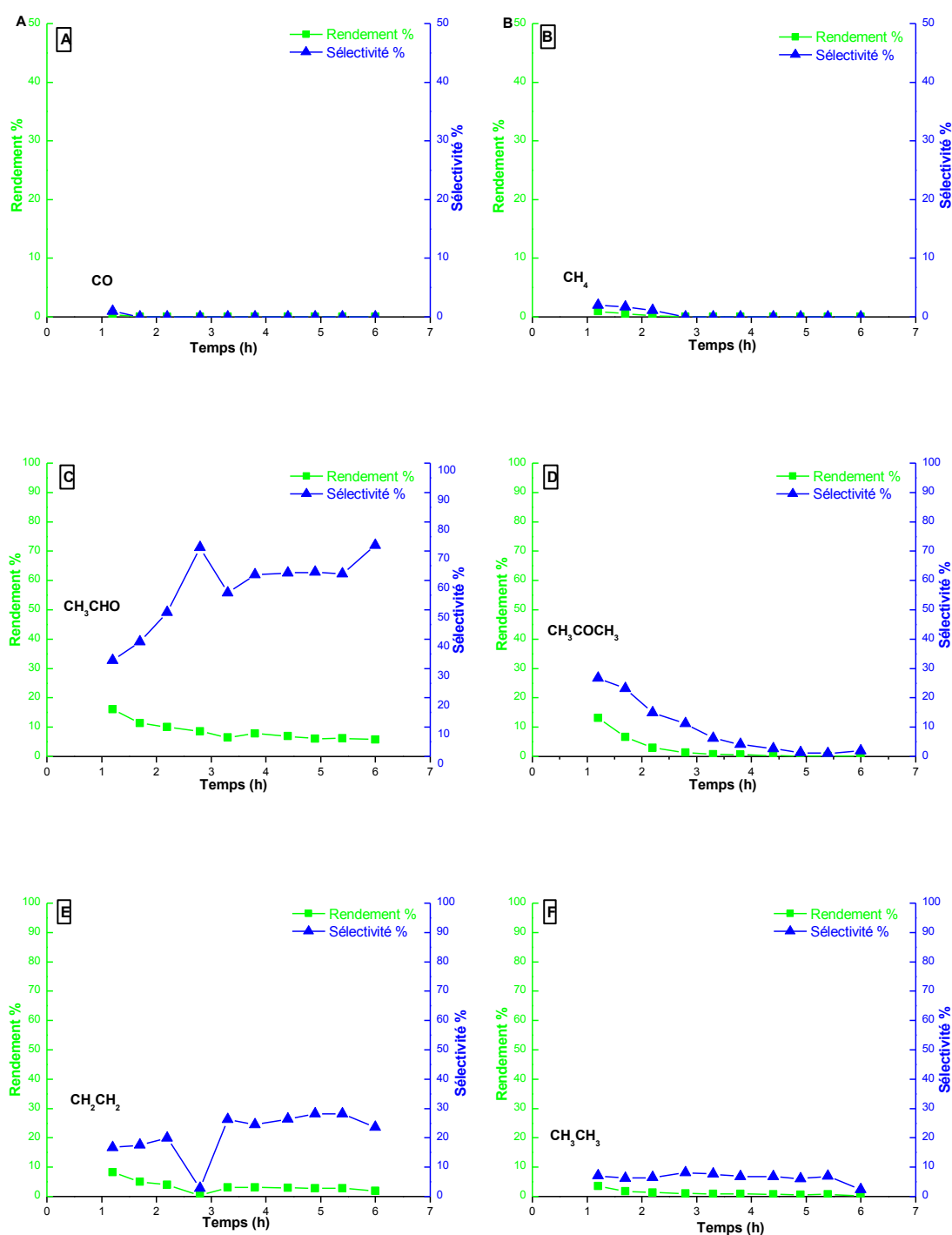


Figure IV.14. Test isothermique à 500 °C sur Co_{7.5}Ce à 500 °C, rendement et sélectivité des produit secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

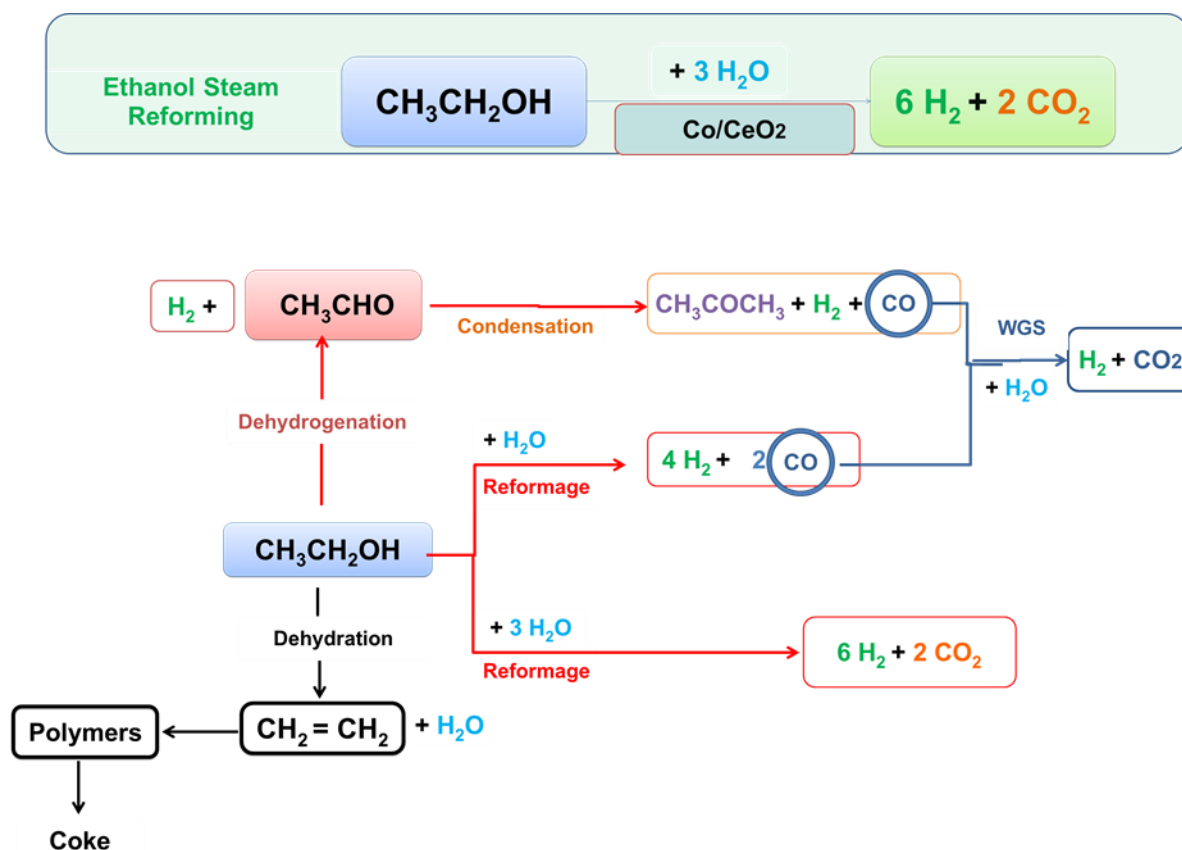


Figure IV.15. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur Co_{7.5}Ce

IV.6.4. Tests catalytiques balayage de température sur Co_{7.5}La pour reformage à la vapeur d'éthanol

La réaction de reformage à l'éthanol a été étudiée à 500, 550, 600 et 650 °C sur Co_{7.5}La, à la pression atmosphérique. La figure IV.16 montre les valeurs de l'échantillon de la conversion de l'éthanol et de la production de H₂ et de CO₂ en fonction de la température. La conversion de l'éthanol et la production de CO₂ et de H₂ diminuent relativement avec la température. Les valeurs obtenues à 550 °C montrent une conversion de 62% de l'éthanol, le rendement en hydrogène est de 19% et sélectivité 26.5% suivi de chemin de reformage à la vapeur (R3).

Le reste de l'éthanol réagit sans eau, produisant des quantités importantes de d'acétone (25 %), éthylène (13 %) et l'acétaldéhyde (4.5 %) à 550 °C (Figure IV.17).

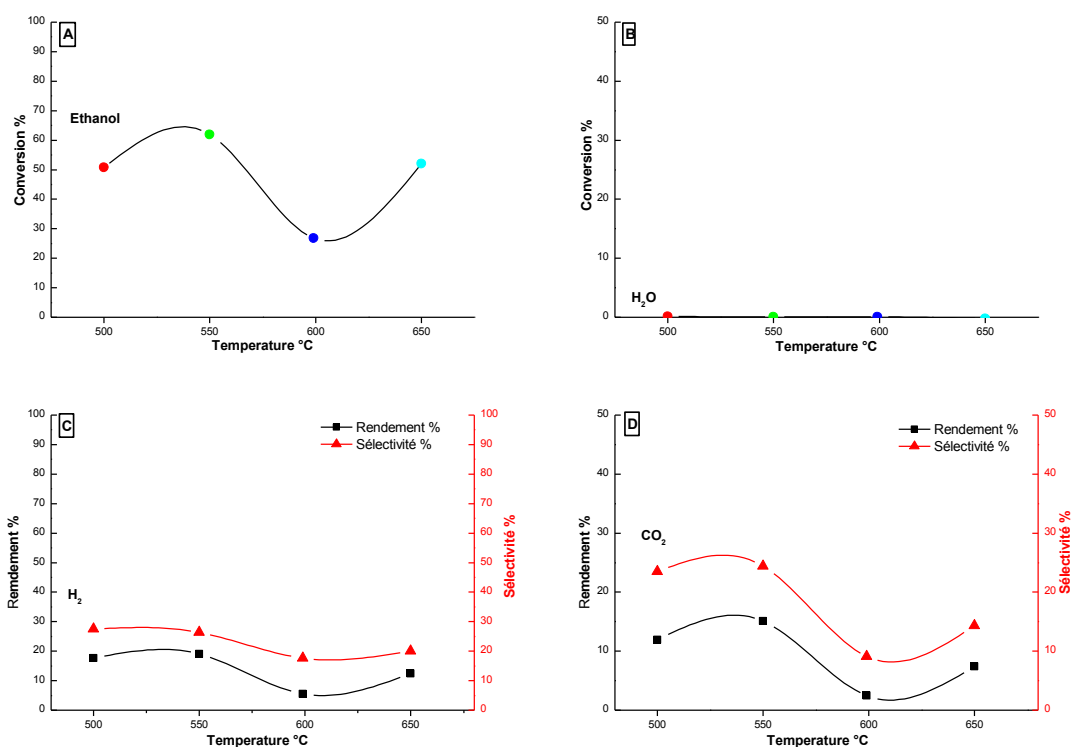


Figure IV.16. Test balayage de la température sur Co7.5La. La conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

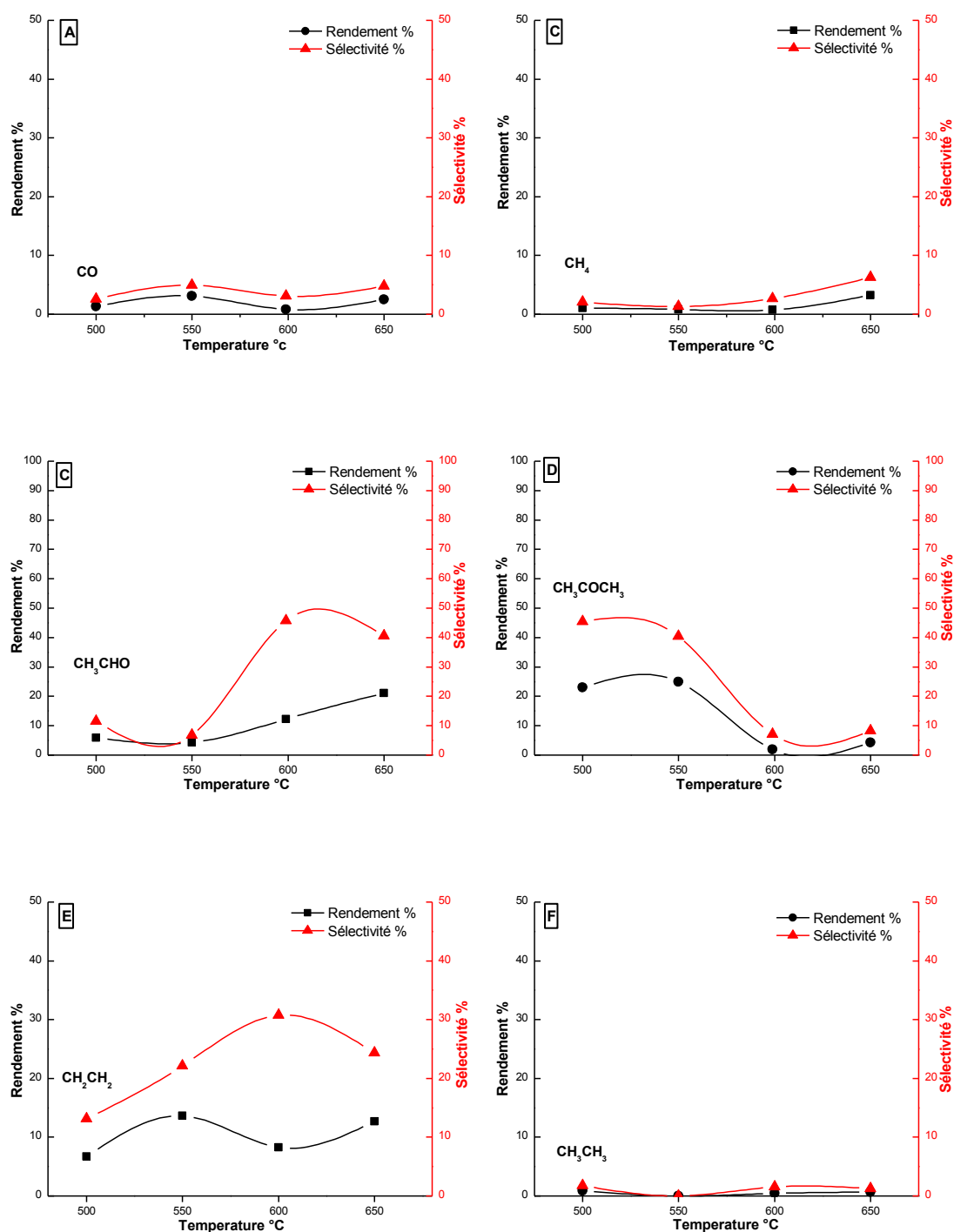


Figure IV.17. Test balayage de la température sur Co_{7.5}La. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

IV.6.5. Le test isothermique à 500°C sur le catalytique Co7.5La pour reformage à vapeur de l'éthanol

La figure IV.18 montre une diminution significative de la conversion de l'éthanol de 85% le rendement en hydrogène 36% et la sélectivité 40%, après 3 heures la conversion se stabilise à 50% et le rendement l'hydrogène 25% et la sélectivité 37%. Les résultats présente dans la figure IV.19 montent une diminution de d'acétone par condensation (R11) et de l'éthylène par déshydratation (R7) et acétaldéhyde (R6). On signale la présence d'un faible rendement inférieur à 4% de CO, d'éthane et d'éthylène pendant les 6 heures.

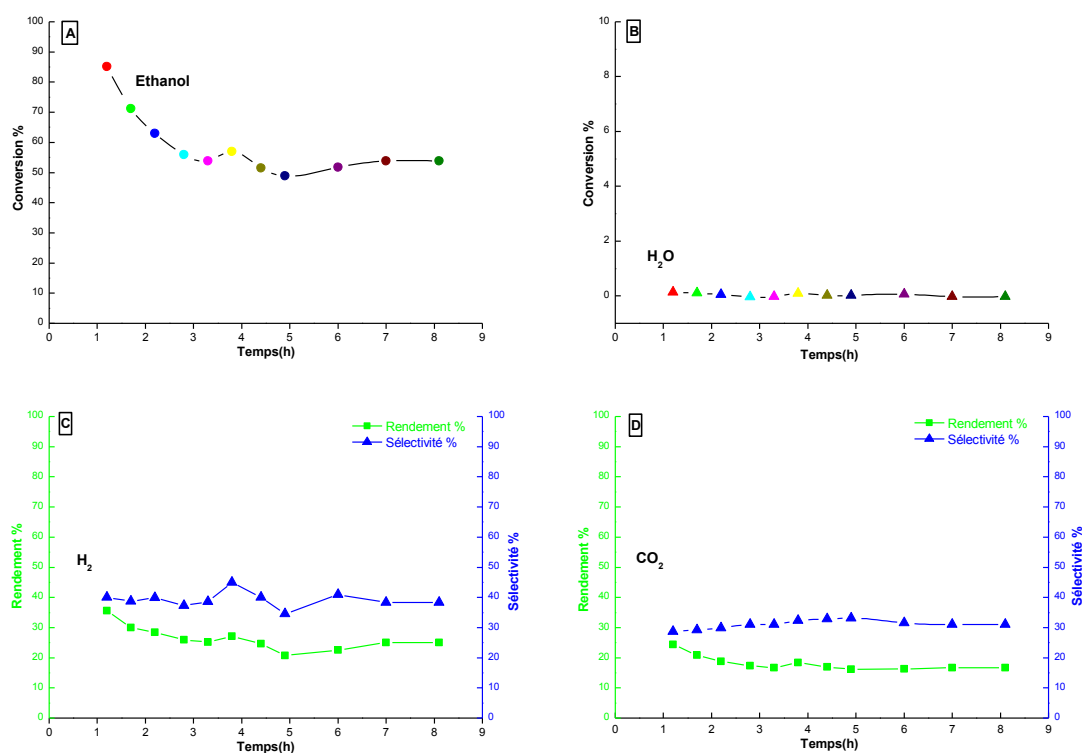


Figure IV.18. Test isothermique à 500 °C sur Co7.5La. Conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

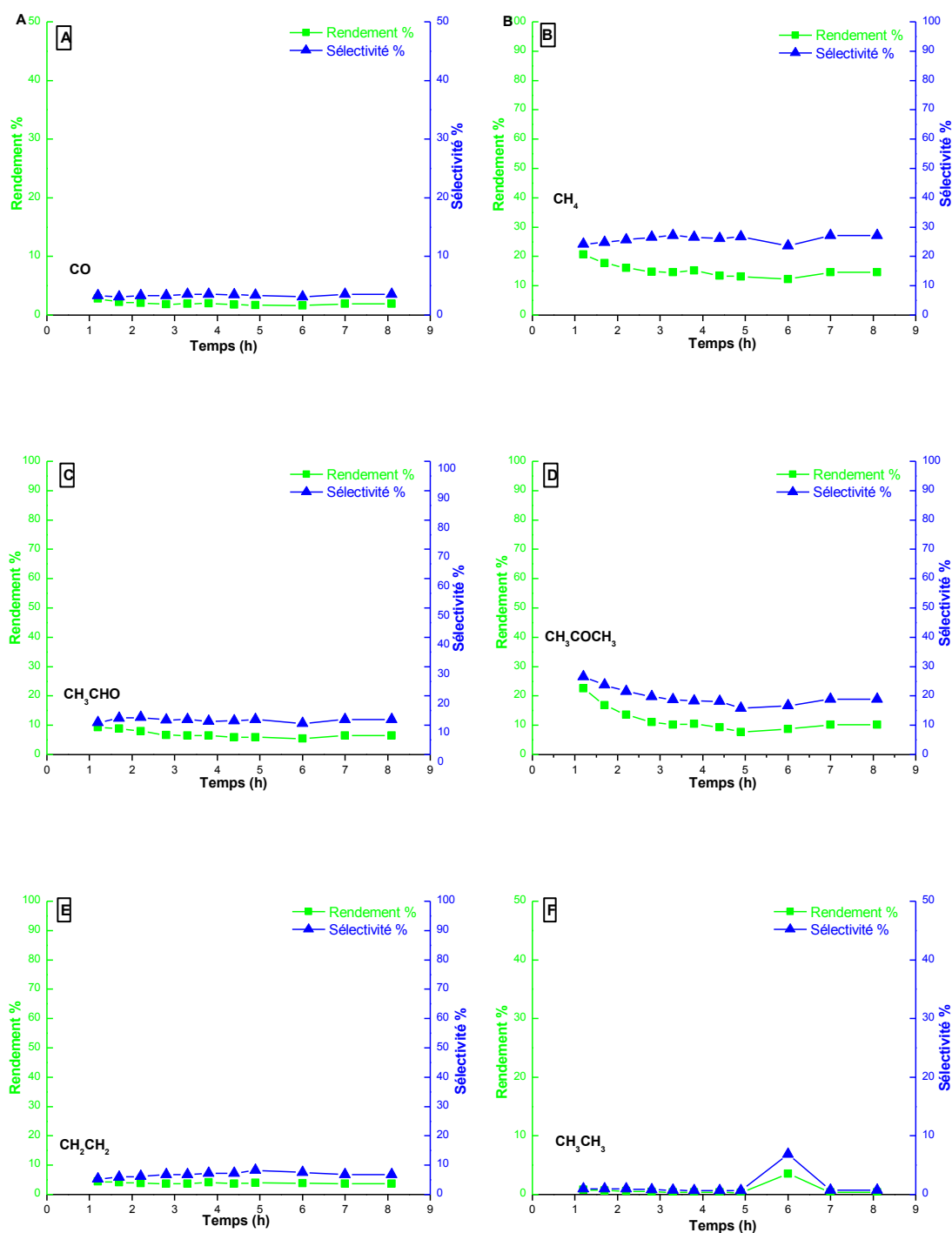


Figure IV.19. Test isothermique à 500 °C sur le catalyseur Co7.5La. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

Les voies réactionnelles prédominantes dans l'VRE sur Co_{7.5}La sont décrites dans la figure IV.20. Dans un premier temps, ils ont des quantités importantes d'acétone et d'acétaldéhyde, qui sont formé par condensation (R11) et de déshydrogénation (R6), respectivement. De cela, on peut en déduire qu'une partie de l'éthanol est déshydrogénée pour produire des quantités importantes d'acétaldéhyde (R6), le rendement en CO est inférieur à 2%, car il intervient dans la réaction transformation rapide en WGS (R17) pour former du CO₂ et H₂ et/ou dans la réaction de méthanisation (R20) dans la quelle l'éthylène et l'éthane sont faibles.

Donc le catalyseur est encore active, sélective et stable pendant les 6 heures avec une conversion stabilisée à 50 % et le rendement l'hydrogène 25 % et la sélectivité 37 %.

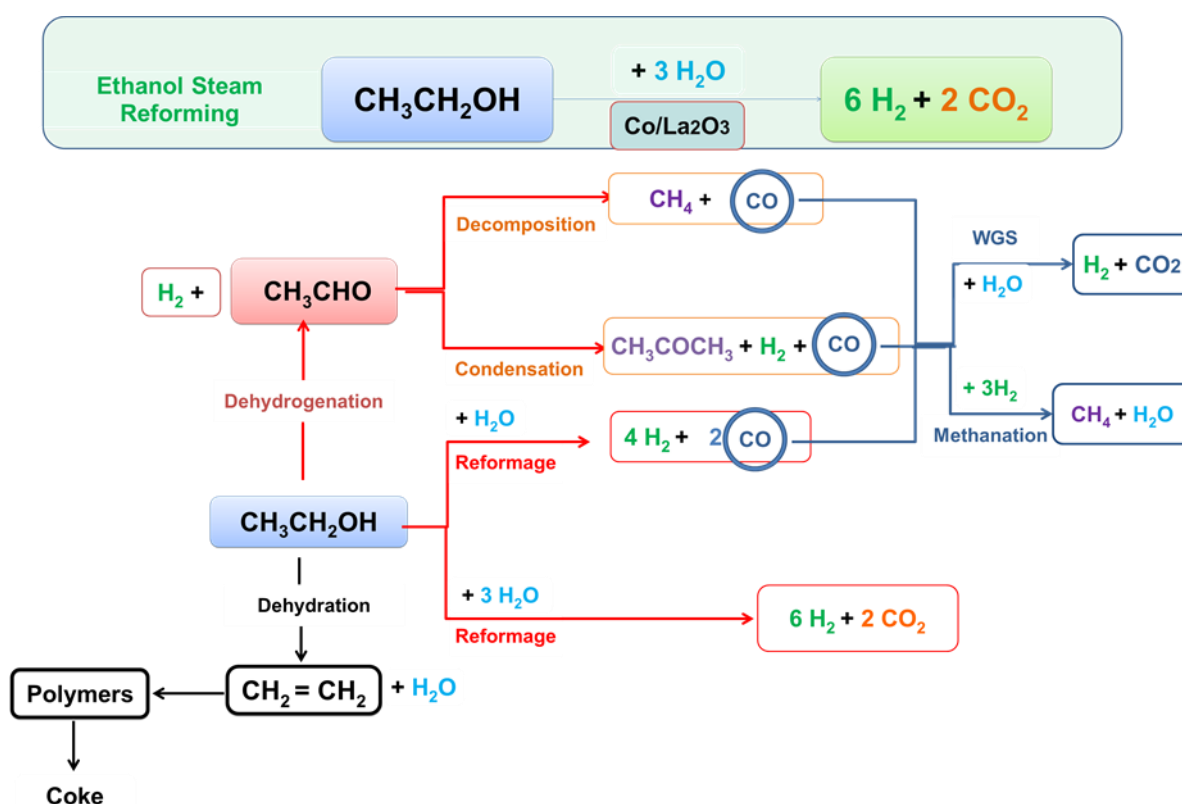


Figure IV.20. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur Co_{7.5}La (similaire de catalyseur Ni₅Zr).

IV.6.7. Le test isothermique à 500 °C sur le catalytique Co_{7.5}ZrCe pour reformage à vapeur de l'éthanol

La figure IV.21 montre les résultats obtenus sur le catalyseur Co_{7.5}ZrCe la réaction en fonction du temps. Dans les conditions testées une conversion initiale de l'éthanol très proche de 65% est obtenue. Une partie de l'éthanol a suivi le chemin de reformage à la vapeur (R3) pour former de l'hydrogène (27.5%) avec 33.5% de sélectivité et du CO₂ (19.5%) à 500°C. Le reste de l'éthanol réagit sans eau, produisant des quantités importantes d'acétone (25 %), d'acétaldéhyde (5.5 %) et d'éthylène (3 %) à première conversion.

Après 5 heures on observe une diminution significative de la conversion de l'éthanol 11% et le rendement l'hydrogène 2%, et une augmentation de l'acétaldéhyde par déshydrogénation (R6) et de l'éthylène par déshydratation (R7), on signale la présence d'un faible rendement en méthane, CO et éthane.

La figure IV.22 montre que les rendements de l'éthylène et l'acétone, augmentent avec le temps comme cause de désactivation [21,22,23]. La réaction déshydrogénation (R6) très lente qui augmentation de rendement en l'acétaldéhyde, l'acétaldéhyde est le produit principale qui favorisé la désactivation du catalyseur, comme montre la réaction phase homogène, on signal le rendement en CO, éthane et l'acétaldéhyde est inférieure à 2%.

A partir de la figure IV.23, on peut proposer un chemin réactionnel sur le Co_{7.5}ZrCe. Ce système est très similaire à celui proposé pour le Ni₅ZrCe et Ni₅ZrLa, à l'exception que le rendement en d'acétaldéhyde est élevé par la déshydrogénation de l'éthanol (R6). Une partie de l'éthanol est reformée (R3), ce qui expliquerait la formation d'hydrogène et de CO₂. L'éthanol réagi sans consommation d'eau, comme la déshydratation (R11) pour donner de l'acétone, faible rendement en CO par la réaction WGS (R17) et du méthane.

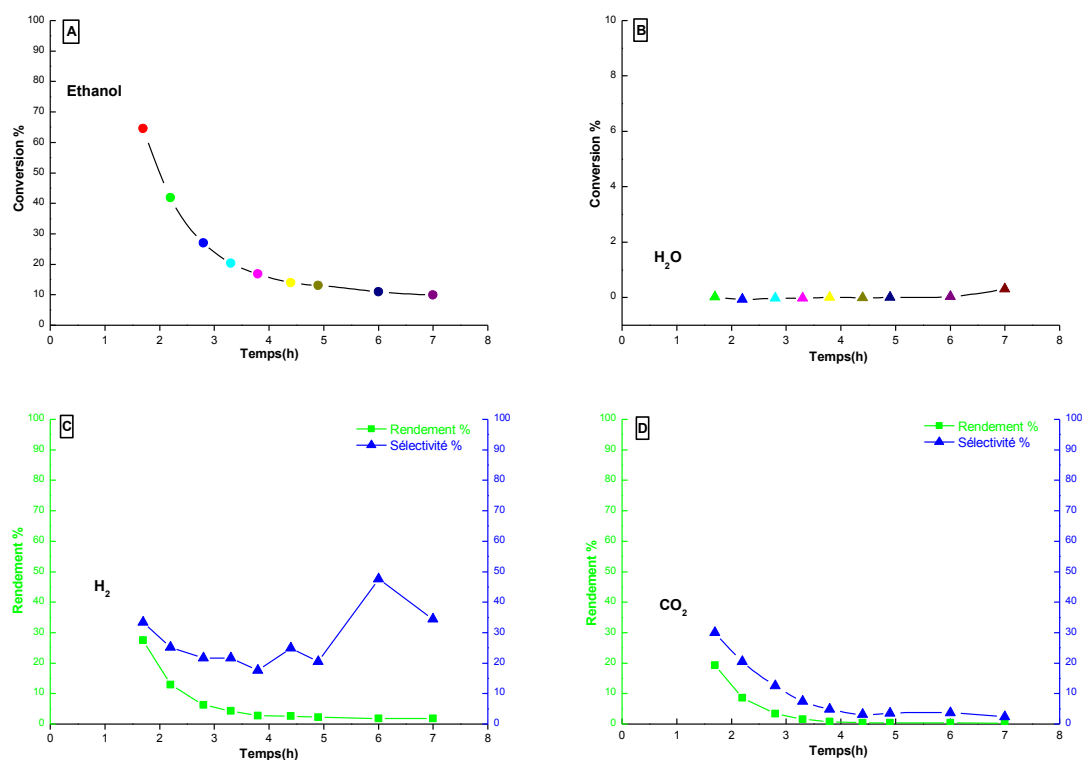


Figure IV.21. Test isothermique à 500 °C sur Co₅ZrCe à 500 °C. Conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

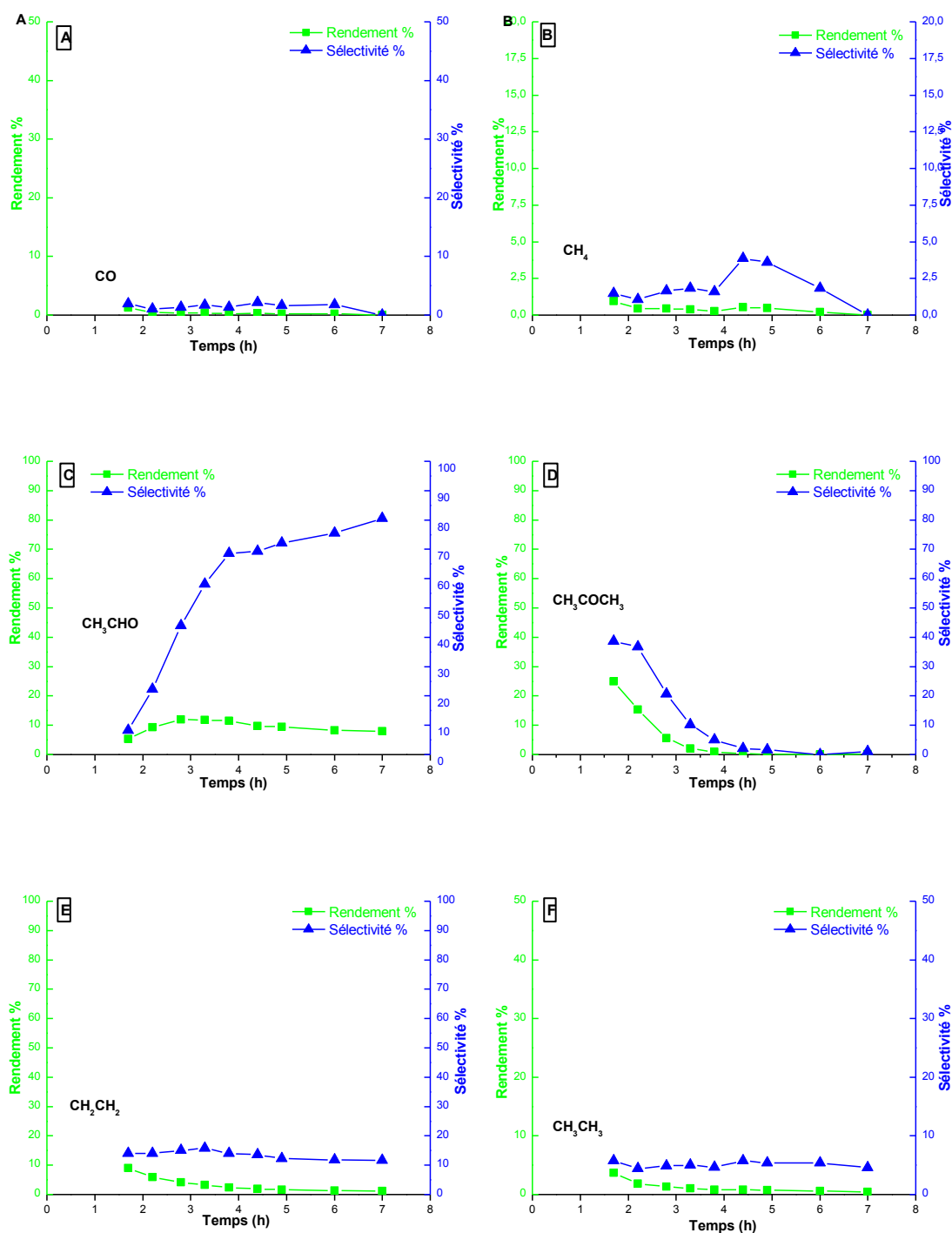


Figure IV.22. Test isothermique à 500 °C sur Co_{7.5}ZrCe à 500 °C. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

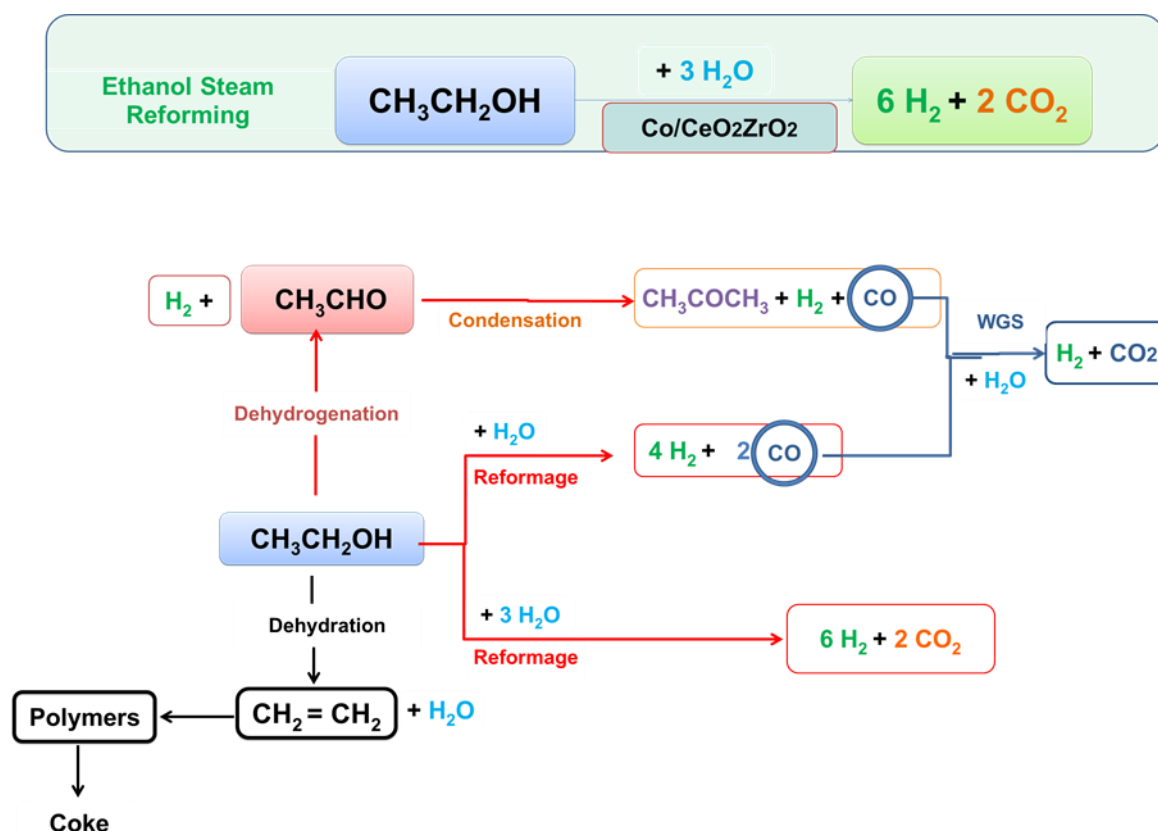


Figure IV.23. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur sur le catalyseur Co_{7.5}CeZr

IV.6.8. Le test isothermique régénéré à 500°C sur le catalytique Co_{7.5}ZrCe pour le reformage à la vapeur de l'éthanol

Après le traitement de récupération du catalyseur Co_{7.5}ZrCe « used », la figure IV.24 montre les résultats du test obtenus sur le catalyseur Co_{7.5}ZrCe-Rég réalisé dans les mêmes conditions pour le test isothermique sur Co_{7.5}ZrCe. Une conversion initiale de l'éthanol très proche de 63% pour former d'hydrogène (21%) avec 27.5 % de sélectivité et de CO₂ (23.5%) à 500 °C. Acétone comme sous-produit seulement on obtient, avec un rendement de 25 %, non détecté de CO, méthane et éthane (Figure IV.25).

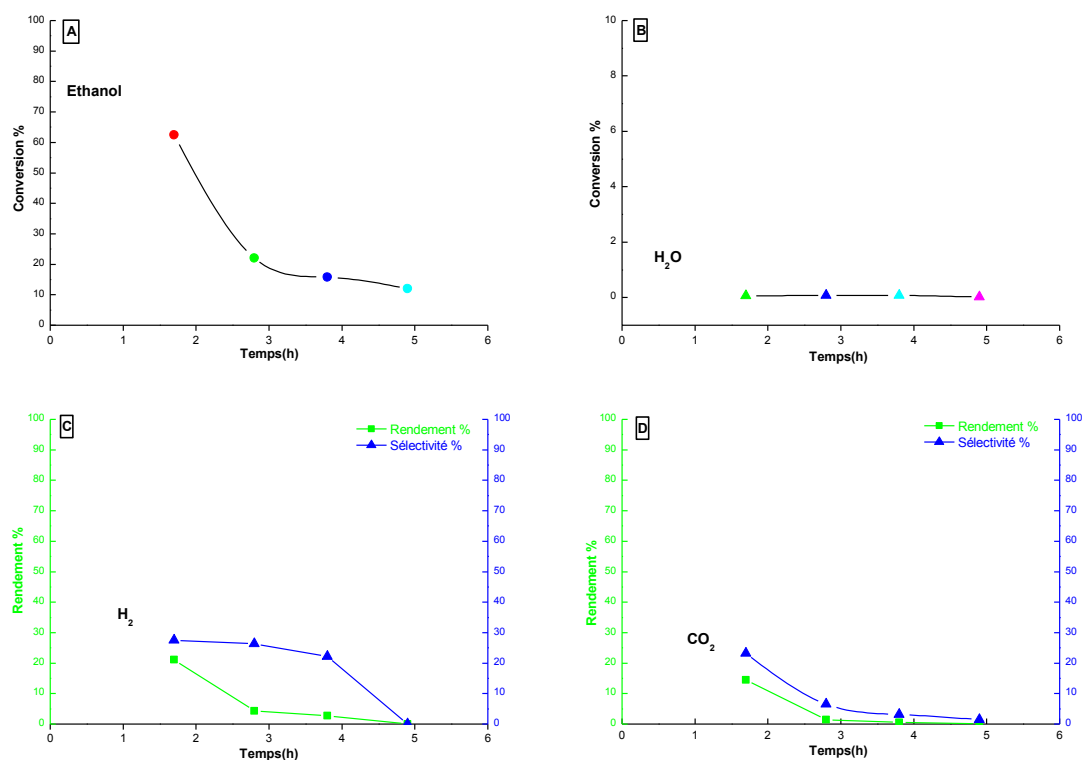


Figure IV.24. Le test isothermique régénéré à 500 °C sur Co_{7.5}ZrCe-Rég . Conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

Après 3 heures de réaction la convection est diminuée à 22% le rendement en hydrogène 4 % sélectivité 26 %, l'acétaldéhyde et de l'éthylène produites avec un rendement 14% et 4% respectivement, comme ils sont des produits principaux dans la phase homogène et produits de désactivations, indique que le catalyseur régénéré Co_{7.5}CeZr-Rég est pas désactivé pendant les premières 3heures.

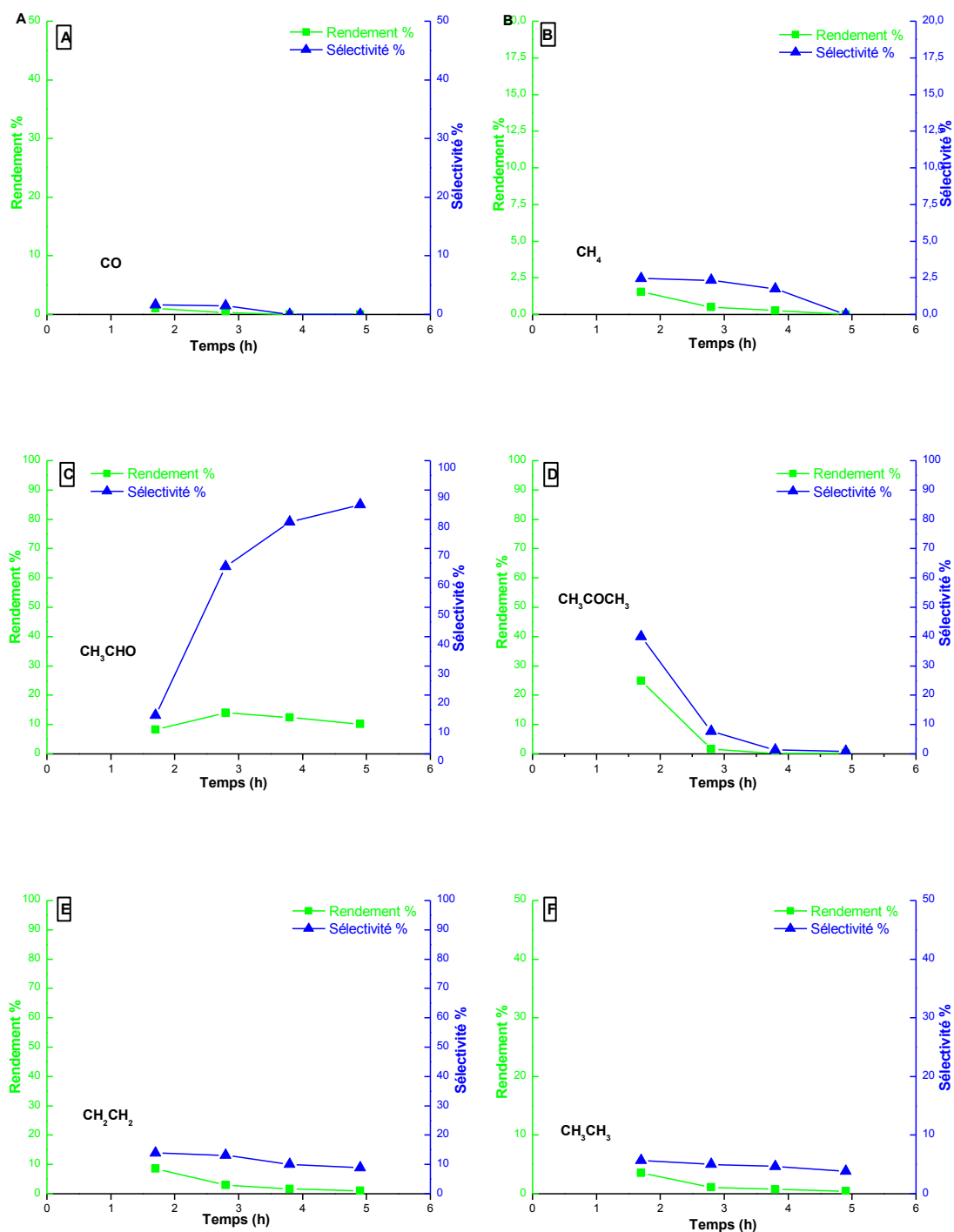


Figure IV.25. Le test isothermique régénéré à 500 °C sur Co_{7.5}ZrCe-Rég. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

IV.6.10. Le test isothermique à 500°C sur le catalytique Co_{7.5}ZrLa pour le reformage à la vapeur de l'éthanol

La figure IV.26 montre le test catalytique en fonction du temps de la réaction de reformage à la vapeur sur catalyseur Co_{7.5}ZrLa, la première conversion maximale atteint 56.12% à Tr = 500 °C, le rendement en hydrogène (19%) avec 26.5% de rendement en CO₂ (12.5%) et sa sélectivité est 22.5%. L'acétone comme sous-produit est obtenu avec un rendement élevé de 22.5%, l'éthylène et l'acétaldéhyde 9% et 7.5% respectivement. Un faible rendement en CO et l'éthane en est détecté, et celui du de méthane est nul (Figure IV.27).

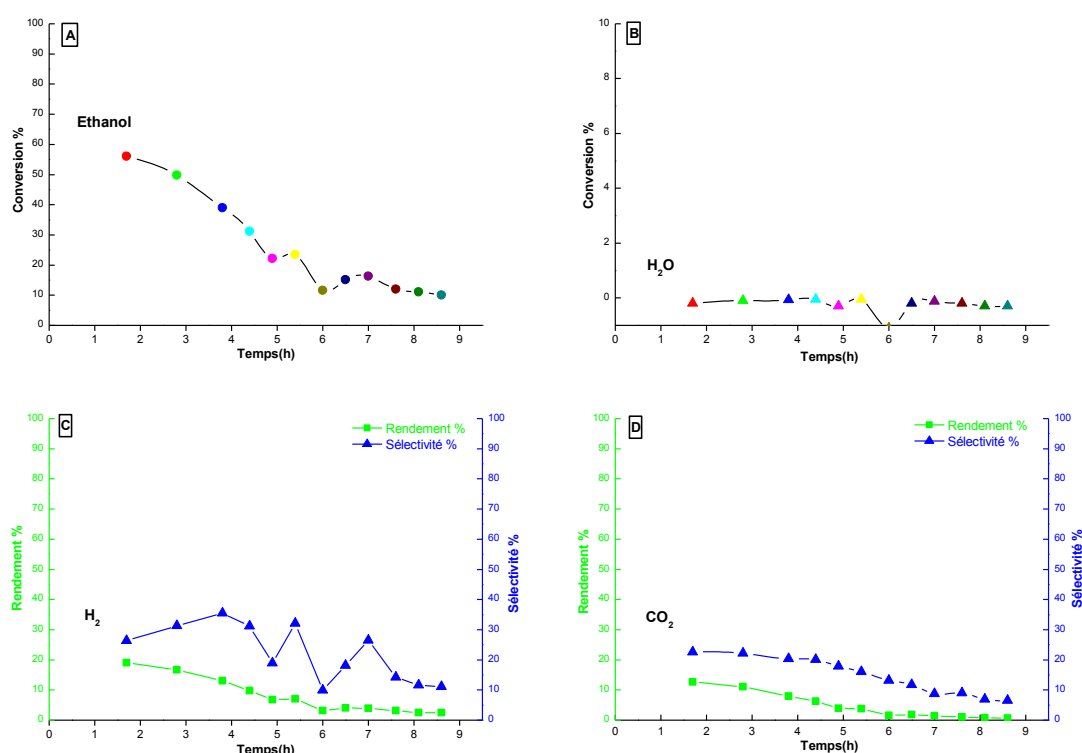


Figure IV.26. Le test isothermique à 500 °C sur Co_{7.5}ZrLa. Conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

Le catalyseur se désactive après 6 heures (en comparant avec la réaction phase homogène), la conversion diminue jusqu'à 11.5 %, rendement 3 % en hydrogène et 1.5 % en CO₂. Le rendement et la sélectivité des trois sous-produits l'acétaldéhyde par déshydrogénation (R6), l'acétone déshydratation (R7), l'éthylène et inférieur à 5%.

A partir de la figure IV.28, on peut proposer un chemin réactionnel sur le $\text{Co}_{7.5}\text{ZrLa}$, ce système est très similaire à celle proposée pour le Ni_{5}ZrCe et Ni_{5}ZrLa .

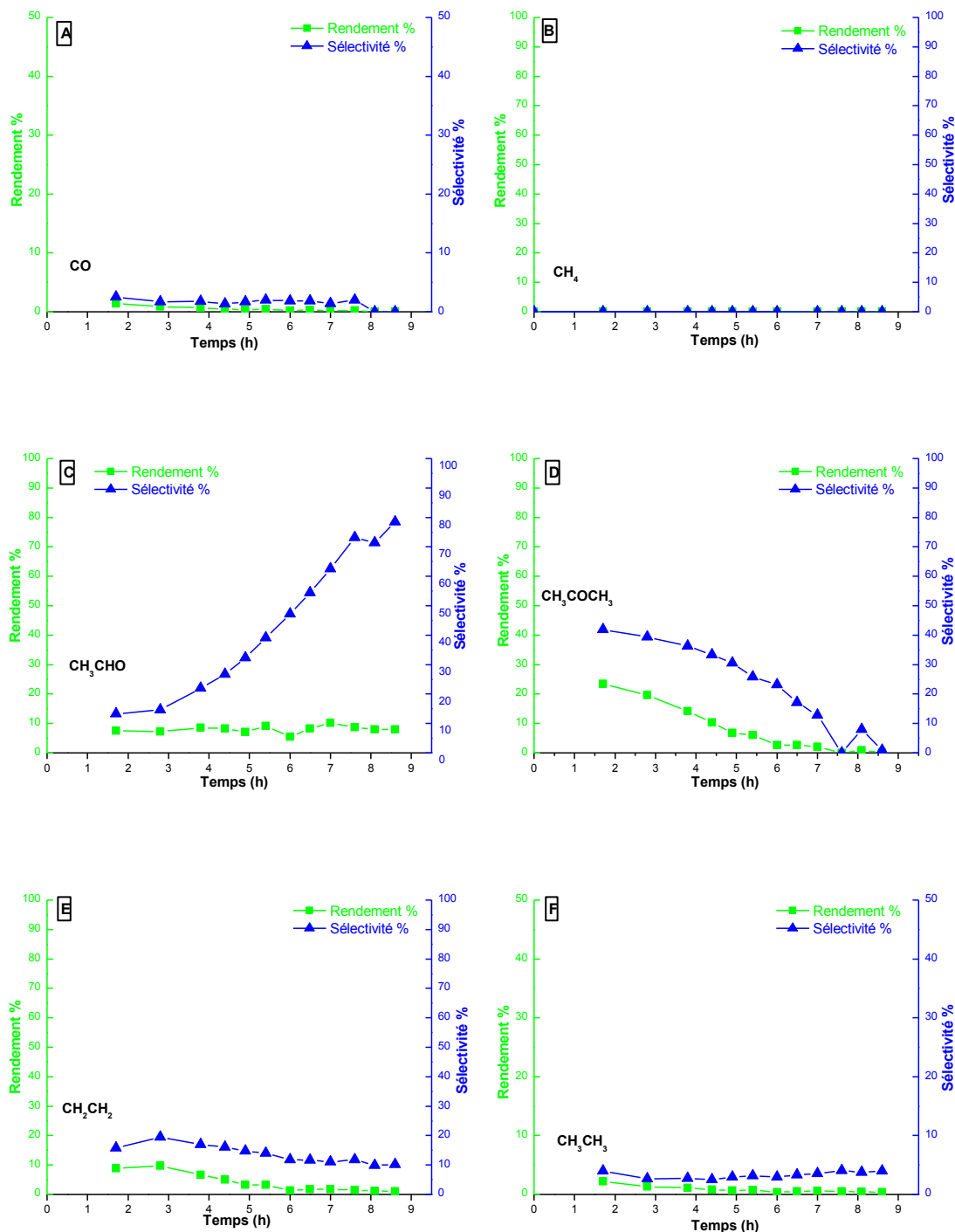


Figure IV.27. Le test isothermique à 500 °C sur $\text{Co}_{7.5}\text{ZrLa}$. Rendement et sélectivité des produit secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

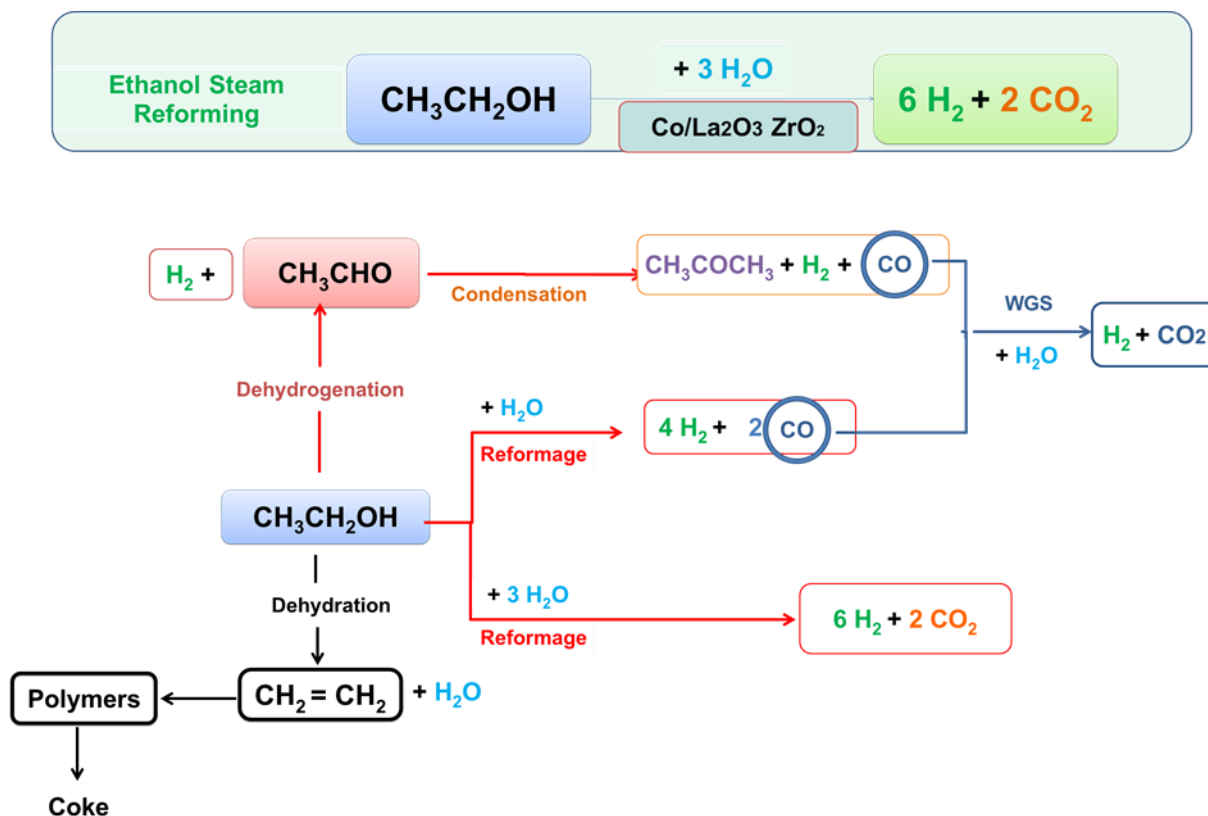


Figure IV.28. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur $\text{Co}_{7.5}\text{ZrLa}$

III.7. Comparaison des performances des catalyseurs à base du Cobalt

Le reformage à la vapeur d'éthanol a été étudié sur des catalyseurs $\text{Co}_{7.5}\text{Ce}$, $\text{Co}_{7.5}\text{La}$, $\text{Co}_{7.5}\text{ZrCe}$ et $\text{Co}_{7.5}\text{ZrLa}$ avec une teneur en cobalt de 7.5% en mol, respectivement. Les catalyseurs ont montré une performance catalytique, la conversion supérieure à 70% pour le reformage à la vapeur d'éthanol à 500 °C. La figure IV.29. présente une comparaison des résultats catalytiques obtenus sur les catalyseurs à bases du cobalt supportés sur différentes supports. L'augmentation de la conversion de l'éthanol et la réduction de la quantité de produits liquides ont été observées pour les catalyseurs cobalt supporté sur support à base du l'oxyde du lanthane $\text{Co}_{7.5}\text{La}$, $\text{Co}_{7.5}\text{ZrLa}$, ces résultats est due aux les sites basiques du La_2O_3 . La concentration de CO dans le mélange gazeux est réduite à quelque ppm pour tous les catalyseurs. Lors de la reformation de l'éthanol, le CO produit peut réagir avec l'eau (déplacement du gaz de l'eau, WGS) ou avec l'hydrogène (méthanation, sans eau) sur les sites Co. Les deux réactions, WGS et méthanation, permettent une conversion élevée sur les catalyseurs $\text{Co}_{7.5}\text{La}$, $\text{Co}_{7.5}\text{ZrLa}$, mais le $\text{Co}_{7.5}\text{Ce}$ montre une meilleure élimination du CO.

Le catalyseur Co7.5La est plus performant à 500°C, le taux de conversion de l'éthanol obtenu est de 85% sont supérieurs à ceux de Co7.5Ce, Co7.5ZrCe et Co7.5ZrLa. Le reformage à la vapeur d'éthanol a été réalisé sur Co/Al₂O₃, Co/SiO₂, Co/MgO, Co/ZrO₂ et Co/C. Les propriétés des catalyseurs Co ont été grandement affectées par les supports. Le Co/Al₂O₃ présentait la sélectivité la plus élevée pour le reformage à la vapeur d'éthanol par suppression de la méthanation du CO et de la décomposition de l'éthanol [24].

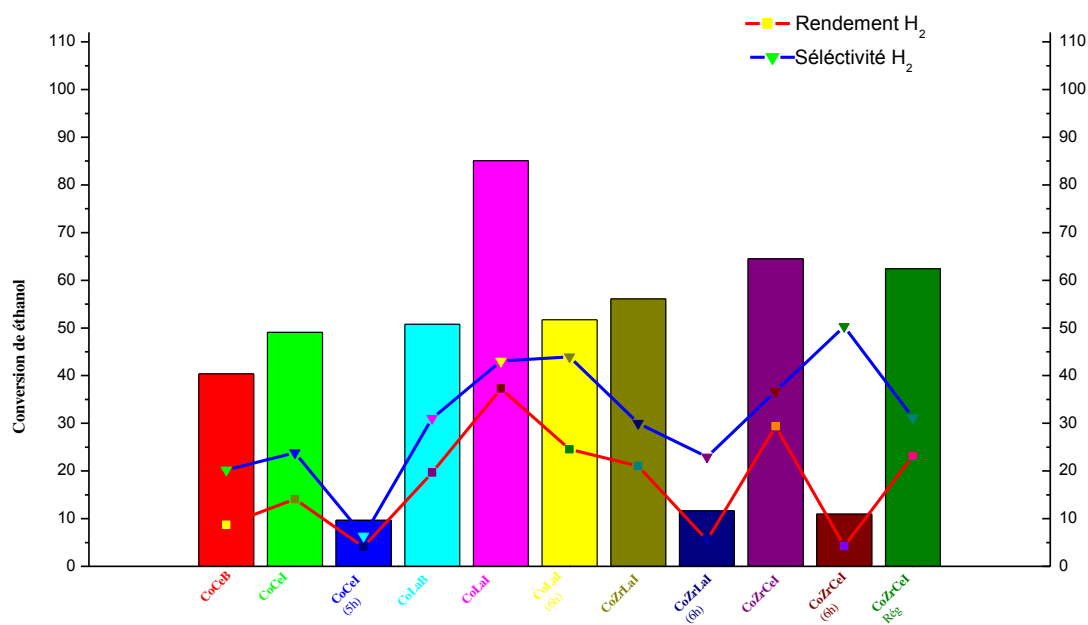


Figure IV.29. La comparaison des performances des catalyseurs à base du Cobalt.

Selon M. S. Batista et al. [25]. La réaction du reformage à la vapeur d'éthanol a été étudié à 400 °C sur des catalyseurs Co/Al₂O₃ et Co/SiO₂ avec une teneur en cobalt de 8 et 18% (poids/poids), respectivement. Les catalyseurs ont été préparés par la méthode d'imprégnation, Les catalyseurs ont montré une conversion moyenne supérieure à 70% pour le reformage à la vapeur d'éthanol à 400 °C avec un faible rendement en CO et méthane.

Les échantillons 0.5%Rh/Al₂O₃ et 0.5%R1%Co /Al₂O₃ (% en poids) sont synthétisées par J. S. Moura et al. [26], ils sont fait de test isothermique à 500°C pendant 6h, la conversion atteindre 80%, le rendement et sélectivité en H₂ sont de 17% et 14% respectivement. La conversion peut être attribué à l'activité supplémentaire de alumine qui

favorisé la réaction de déshydratation à l'éthanol en éthylène sur les sites acides de support qui explique le rendement élevé en éthylène (rendement 55%, sélectivité 69%), comparant avec la catalyseur Co_{7.5}La (6h) après 6 heures de réaction on trouve le rendement en H₂ est 22.5% et sélectivité est de 41% en hydrogène, le sous produit principale est le méthane.

IV.7. Conclusion

Les catalyseurs à base de cobalt supporté sur l'oxyde de zirconium, l'oxyde de lanthane et l'oxyde de cérium synthétisé par la méthode sol gel et imprégnation-EDTA ont été:

- ✚ Caractérisés par différentes techniques physico-chimiques telles que : DRX, mesure de la surface spécifique et l'analyse élémentaire, IR-TF, MEB et TPRH₂.
- ✚ Testés par la réaction de reformage à la vapeur de l'éthanol, par un balayage de température à 500, 550, 600 et 650 °C, et isothermique en fonction du temps à 500 °C

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons, montre l'absence de cobalt métallique et la présence des pics de l'oxyde du cobalt Co₃O₄ et la phase pérovskite LaCoO₃ rhomboédrique. L'introduction de l'oxyde de zirconium à l'oxyde de cérium et l'oxyde de lanthane diminué la taille des cristallites de l'oxyde mixte.

La caractérisation des catalyseurs par microscopie électronique à balayage couplée à la microanalyse (MEB-EDS) montre que la répartition du cobalt dans le catalyseur supporté sur cérium et/ou zirconium est relativement homogène et la teneur en cobalt expérimentale est légèrement supérieure à la valeur théorique pour le catalyseur Co_{7.5}La et Co_{7.5}ZrLa, la structure poreuse et de morphologie différente à été observé par le MEB.

Les profils RTPH₂ ont montré que les catalyseurs sont caractérisés réduction. Dans le domaine de température (320 °C-360 °C), le premier pic α correspond à la réduction séquentielle de Co₃O₄ et LaCoO₃ en Co et La₂O₃. L'interaction de Co₃O₄ avec support Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ (390°C) dans le catalyseur Co_{7.5}ZrCe montre, un pic unique de réduction vers une température 390°C. Le ZrO₂ reste un oxyde irréductible diminue la consommation en hydrogène des l'oxydes mixtes CeO₂-ZrO₂ et La₂O₃-ZrO₂.

Des tests catalytiques à base du cobalt ont alors réalisés selon les mêmes conditions présentées dans le chapitre III.

Les catalyseurs à base de cobalt montrent une activité et sélectivité catalytique à la réaction de reformage à la vapeur de l'éthanol.

Le test isothermique catalytique Co7.5La montre une conversion de l'éthanol de 85% le rendement en hydrogène 36% et la sélectivité 40%, après 3 heures la conversion stabilise à 50% et le rendement de l'hydrogène à 25% et la sélectivité à 37%, avec un faible rendement en CO, en l'éthane et en l'éthylène pendant les 6 heures.

Le catalyseur Co7.5ZrCe se désactive après 5 heures et le rendement et la sélectivité en acétaldéhyde augmentent avec le temps.

Références Bibliographiques

- [1] H. Sohn, U. S. Ozkan, *Energy Fuels* 30 (7) (2016) 5309
- [2] K. Takehira , T. Shishido , D. Shouro , K. Murakami, M. Honda, T. Kawabata, K. Takaki, *Applied Catalysis A* 279 (2005) 41
- [3] J. Y.Z. Chiou, C. Liang Lai, S-W. Yu, H-H. Huang, C-L. Chuang, C-B. Wang, *international journal of hydrogen energy* 39 (2014) 20689
- [4] Wang W, Zhu HY, Yang GM, Park HJ, Jung DW, Kwak C, *Journal of Power Sources* 258 (2014) 41
- [5] A.Y. Khodakov, A. Griboval-Constant, R. Bechara, V.L. Zholobenko, *Journal of Catalysis* 206 (2002) 230
- [6] IRM. Brigante,P.C. Schulz, *Chemical Engineering Journal* 191 (2012) 563
- [7] M. RezaLoghman-Estarki, H. Edris, R ; Shoja Razavi , *Ceramics International* 39 (2013) 781
- [8] J. S. Moura, M. O.G. Souza, J. D. A. Bellido, E. M. Assaf, M. Opportus, P. Reyes, M. C. Rangel, *international journal of hydrogen energy* 37 (2012) 3213
- [9] F. Wang, W. Cai , H. Provendier , Y. Schuurman , C. Descorme ,C. Mirodatos , *Internatinal Journal of Hydrogen Energy* 36(21) (2011) 13566
- [10] C-H. Wang, K-F. Ho, JYZ. Chiou, C-L. Lee, S-Y. Yang, C-T. Yeh, *Catalysis Communications* 12 (2011) 854
- [11] A. Le Valant, A. Garron , N. Bion , D. Duprez , F. Epron . *Int J Hydrogen Energy* 2011
- [12] A. Santucci, M.C. Annesini , F. Borgognoni , L. Marrelli ,M.R.S. Tosti, *Int J Hydrogen Energy* 36 (2011) 311
- [13] A. Basile , P. Pinacci ,A. Iulianelli ,M. Broglia ,F. Drago ,S. Liguori ,*International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011) 2029
- [14] N.R Peela ,D. Kunzru, *Internatinal Journal of Hydrogen Energy*36 (2011) 3384
- [15] D.K iguras, D.I Kondarides , X.E Verykios XE. *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 43(4) (2003) 345
- [16] M.S Batista , R.K.S Santos, E.M Assaf, J.M Assaf, E.A Ticianelli, *Journal of Power Sources* 134 (2004) 27
- [17] G. Busca , U. Costantino , T. Montanari , G. Ramis , C. Resini , M. Sisani, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 5356

- [18] R. Guil-Lopez, R.M Navarro, M.A Peña, J.L.G Fierro, International Journal of Hydrogen Energy 36 (2011) 1512
- [19] R. Padilla, M. Benito, L. Rodríguez, A. Serrano, G. Muñoz, L. Daza, International Journal of Hydrogen Energy 35(17) (2010) 8921
- [20] A. Yee, S.J. Morrisson, H. Idriss, Journal of Catalysis 186 (1999) 279
- [21] J.M. Guil, N. Homs, J. Llorca, P.R. de la Piscina, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) 10813
- [22] H. Roh, A. Platon, Y. Wang, D. L. King, Catalysis Letters 110 (2006) 1
- [23] A. Platon, H.S. Roh, D.L. King, Y. Wang, Topics in Catalysis 46 (2007) 374
- [24] F. Haga, T. Nakajim, H. Miya, S. Mishima, Catalysis Letters 48(3-4) (1997) 223
- [25] M. S. Batista, R. K.S, Santos, E. M. Assaf, J. M. Assaf, E. A. Ticianelli, Journal of Power Sources 134(1) (2004) 27
- [26] J. S. Moura, M. O.G. Souza, J. D. A. Bellido, E. M. Assaf, M. Opportus, P. Reyes, M. d. C. Rangel, international journal of hydrogen energy 37 (2012) 3213

Chapitre V

Vaporeformage de l'éthanol sur des catalyseurs bimétalliques à base de Nickel-Cobalt

V.1. Introduction

Les procédés chimiques sont développés les catalyseurs bimétalliques afin d'améliorer l'efficacité globale du catalyseur par les effets synergiques entre les deux métaux. L'interaction bimétallique provoque la formation de différentes structures, qui modifient l'adsorption des réactifs sur les catalyseurs. L'intérêt de cette étude est de comprendre comment l'interaction bimétallique est manifestée dans différents environnements et son influence potentielle sur le processus catalytique. Les avantages de l'interaction bimétallique sur l'amélioration de la résistance au carbone et l'amélioration de l'activité catalytique sur le reformage à l'éthanol ont été observés [1-5]. L'attention a également été attirée sur le choix du support d'oxyde métallique, qui s'est révélé être un facteur critique pour la désactivation du catalyseur [6,7].

Ce chapitre est consacré à l'étude des catalyseurs bimétalliques Ni-Co supportés par les oxydes simples CeO_2 , La_2O_3 et ZrO_2 et les oxydes mixtes $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$. Nous avons caractérisé les propriétés texturales et structurales des catalyseurs et mesuré l'activité catalytique par réaction de vaporeformage de l'éthanol.

V.2. La mesure des aires spécifiques par la méthode BET

Les mesures de la surface spécifique du support et des catalyseurs bimétalliques après l'imprégnation successive par nitrate de nickel et nitrate de cobalt sont illustrés dans le Tableau V.1.

Tableau V.1. Surfaces spécifiques des catalyseurs à base de bimétallique nickel-cobalt

Catalyseurs	BET (m^2/g)	
	support	Catalyseur
Ni _{2.5} Co _{3.75} Ce	23.7	22.1
Ni _{2.5} Co _{3.75} ZrCe	25.3	20.4
Ni _{2.5} Co _{3.75} La	12.0	8.2
Ni _{2.5} Co _{3.75} ZrLa	16.5	18.6

Nous remarquons que l'ajout de nickel et de cobalt entraîne une diminution de la surface spécifique des catalyseurs par rapport aux supports seuls. Cette diminution de surface

spécifique peut être reliée à la forte teneur en nickel et cobalt (2.5% et 3.75% en moles respectivement) qui conduit vraisemblablement à une obturation partielle de la porosité.

V.3. L'analyse structurale des catalyseurs par diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X permet d'étudier les différentes phases cristallines d'un échantillon (Tableau V.2). La taille des cristallites est estimée à partir de l'équation de Scherrer (Tableau V.3).

Tableau V.2. Les principales Phases détectées par DRX

Echantillons	Les pics à 2 θ (°)	Phases détectées	JCPDS
CeO ₂	28.9; 33.4; 47.8; 56.6	Oxyde de cérium CeO ₂	00-001-0800
ZrO ₂ -CeO ₂	29.3; 34; 48.8; 57.9	Oxyde de cérium-zirconium Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂	00-038-1436
ZrO ₂ -La ₂ O ₃	29.5; 44.4	Oxyde de zirconium ZrO ₂	00-049-1642
La ₂ O ₃	22.8; 29.6; 44.4	Oxycarbonate de lanthane La ₂ O ₂ CO ₃	00-048-1113
Ni _{2.5} Co _{3.75} Ce	28.7; 33.3; 47.7; 56.6	Oxyde de cérium CeO ₂	01-075-0076
Ni _{2.5} Co _{3.75} ZrCe	29.5; 34.2; 48.9; 57.8	Oxyde de cérium-zirconium Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂	00-038-1436
Ni _{2.5} Co _{3.75} ZrLa	33; 28.8; 47.4; 58.8	Oxyde de lanthane-zirconium La ₂ Zr ₂ O ₇	01-073-0444 01-075-0346
Ni _{2.5} Co _{3.75} La	29.7; 22.9; 32.9; 44.6	La ₂ Co ₅	00-023-0320

Les résultats de la diffraction des rayons X pour tous les catalyseurs à bases de bimétallique supportés montrent l'absence de la phase de l'oxyde de nickel NiO à cause des faibles teneurs en nickel 2.5 % en mol, les pics NiO n'apparaissent que pour teneurs > 3.4 %.

V.3.1. L'analyse structurale de support CeO₂ et catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce

Le catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce et le support CeO₂ ont été analysés par DRX. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure V.1.

Il est noté à partir de la Figure V.1 qui présente les diffractogrammes RX du catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce que divers pics sont attribués essentiellement à CeO₂ phase cubique faces centrées (2 θ = 28.7°; 33.3°; 47.7°; 56.6°) selon la fichier JCPDS 01-075-0076, et la phase d'oxyde métallique oxyde de cobalt Co₃O₄.

Les analyses par diffraction des rayons X du catalyseur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{Ce}$ montrent la bonne dispersion des petites cristallites de phase de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 de taille des cristallites 17.89 nm sur la phase CeO_2 , phase cubique faces centrées est de 12.92 nm après imprégnation. L'oxyde de nickel NiO n'est pas détecté dans les catalyseurs bimétalliques, parce que les pics DRX des phases des oxydes métalliques sont très faibles et près du bruit de fond, il n'est pas possible de calculer précisément sa taille de cristallite.

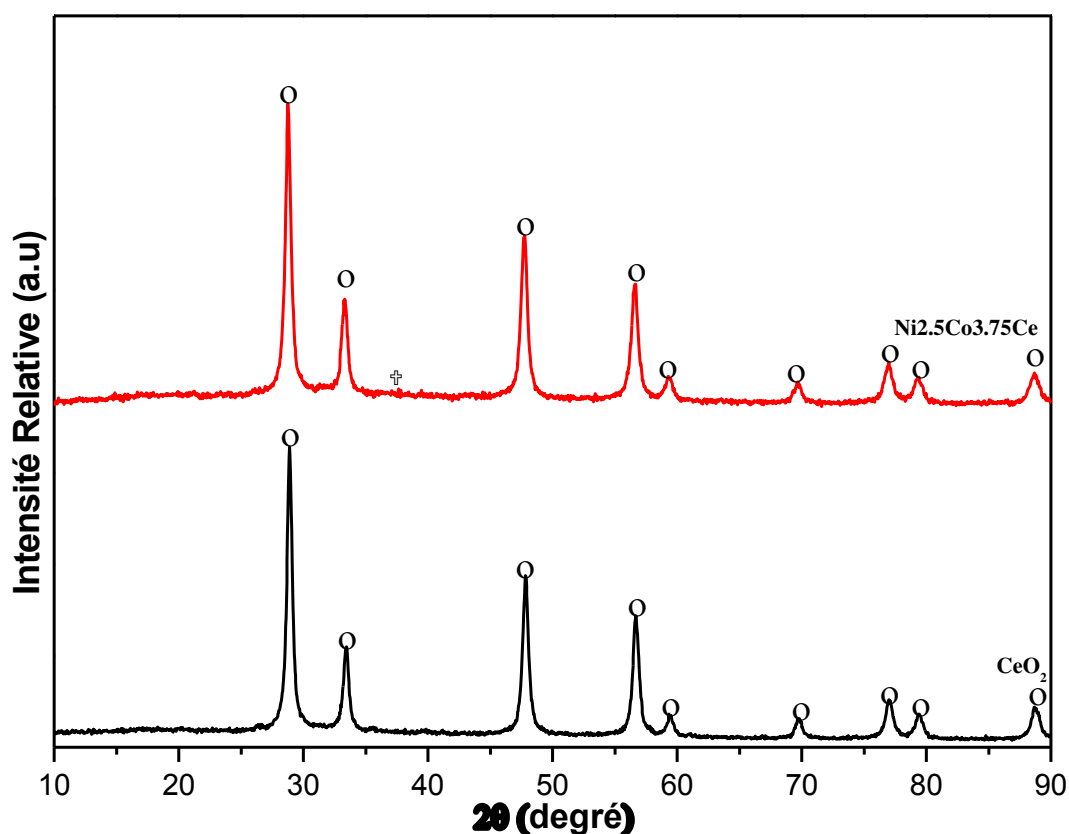


Figure V.1. Analyses DRX du support CeO_2 , catalyseur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{Ce}$ ($\text{CeO}_2 \gamma (\text{Co}_3\text{O}_4)$).

V.3.2. L'analyse structurale de support $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ et catalyseur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{ZrCe}$

La figure V.2 montre les résultats XRD du support $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ et du catalyseur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{ZrCe}$. Les principales raies de diffraction sont attribuées à la structure primitive du $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ ($2\theta = 29.5^\circ$; 34.2° ; 48.9° et 57.8°) indexés selon la fiche (JCPDS 00-038-1436). En outre, la taille des cristallites (Tableau V.3) du support est de l'ordre de 4.72 nm

pour le support seul et 4.63 nm pour le catalyseur ce qui montre une stabilité de cristallites après l'imprégnation, et confirme que la taille de nano-cristallite peut être réalisée par une méthode de sol gel citrique. Sauf le signal faible de Co_3O_4 se produit à 36.9° , sa taille est plus grande de 10.54 nm, on remarque que l'ajout de zirconium ZrO_2 à $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{Ce}$ diminue la taille des cristallites de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 et augmente la dispersion de l'oxyde métallique.

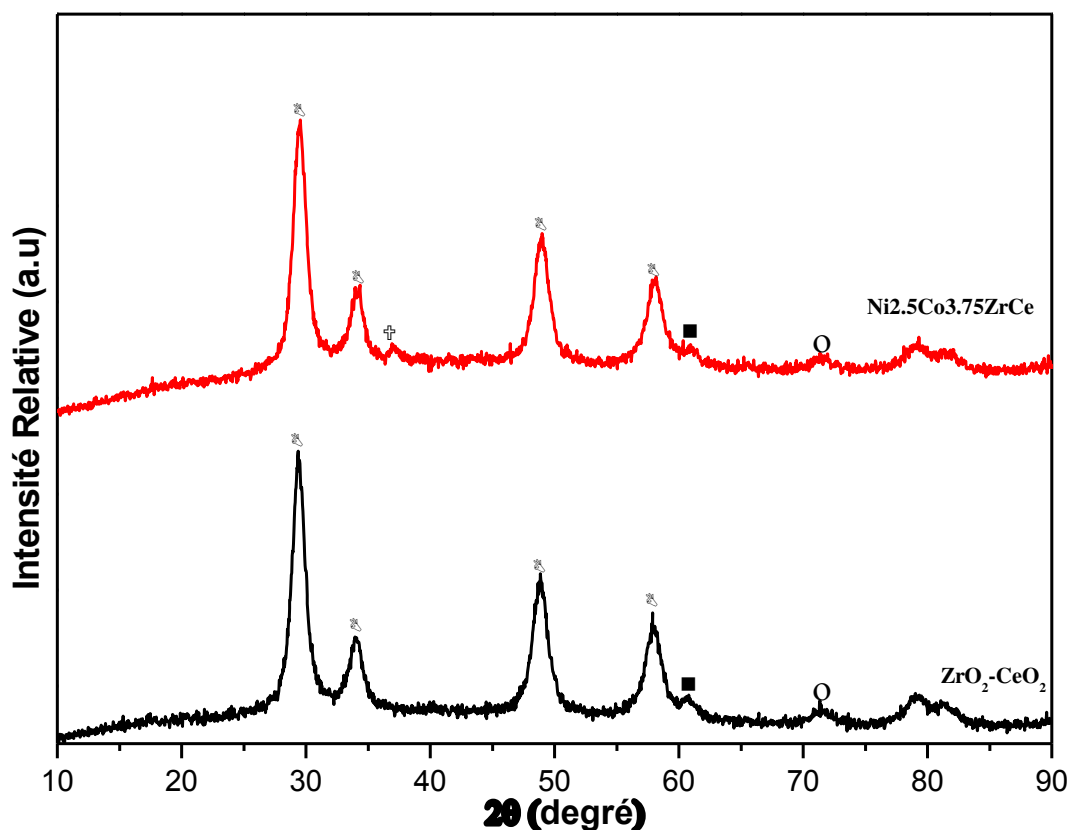


Figure V.2. Analyses DRX du support $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$, catalyseur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{ZrCe}$
 B ($\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$) ■ (ZrO_2) ○ (CeO_2) γ (Co_3O_4).

V.3.3. L'analyse structurale de support La_2O_3 et catalyseur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{La}$

Les diffractogrammes du support La_2O_3 et du catalyseur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{ZrLa}$, préparés par les méthodes d'imprégnation-EDTA sont présentés dans la figure V.3.

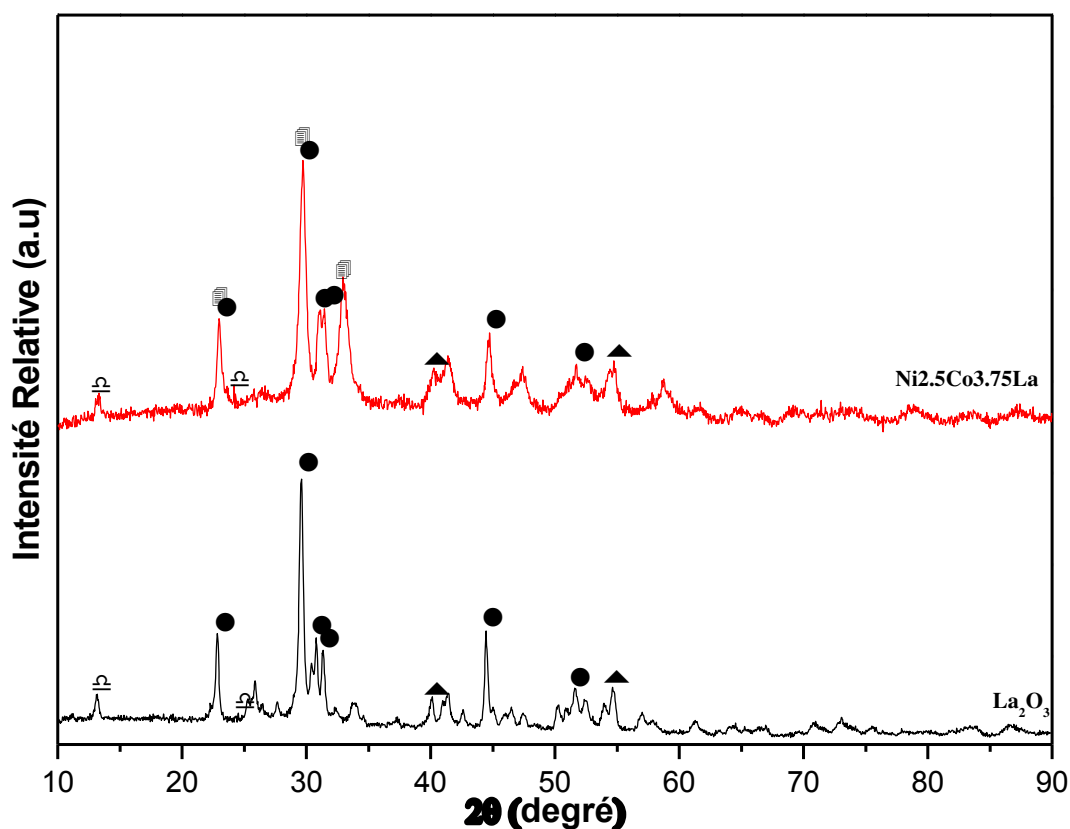


Figure V.3. Analyses DRX du support La_2O_3 , catalyseur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{La}$
 δ ($\text{La}(\text{OH})_3$) \blacktriangle (La_2O_3) \bullet (La_2CO_5) \blacksquare (LaCoO_3).

L'analyse par diffraction des rayons X du catalyseur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{ZrLa}$ et du support La_2O_3 a mis en évidence la présence de deux phases cristallines: la première correspond à une phase de La_2CO_5 ($2\theta = 22,8^\circ; 29,6^\circ; 44,4^\circ$) indexés selon la fiche (JCPDS 00-048-1113), alors que la deuxième à 2θ égales à $29,6^\circ; 22,9^\circ; 32,9^\circ$ caractérise la présence de la phase pérovskite rhomboédrique de LaCoO_3 qui est formée lors de la calcination à 500°C . Des petites raie supplémentaire caractérisant l'oxyde de lanthane La_2O_3 et le trihydroxyde de lanthane $\text{La}(\text{OH})_3$ sont observées. Le support oxyde de lanthane La_2O_3 reste inchangée (Voir chapitre III, page 64, paragraphe 3).

On observe dans la figure V.3, que l'échantillon imprégné en nickel et cobalt $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{ZrLa}$ donne des pics plus fins et plus intenses que le support seul La_2O_3 , donc le catalyseur obtenu est plus cristallisé. Les particules du La_2CO_5 et LaCoO_3 ont des tailles de cristallites de l'ordre de $14,08\text{ nm}$ et $13,86\text{ nm}$ respectivement (Tableau V.3).

V.3.4. L'analyse structurale de support $ZrO_2-La_2O_3$ et catalyseur $Ni_{2.25}Co_{3.75}ZrLa$

La figure V.4 représente les diffractogrammes RX de l'oxyde mixte $ZrO_2-La_2O_3$ et du catalyseur bimétallique $Ni_{2.25}Co_{3.75}ZrLa$, les résultats montrent que l'oxyde mixte formé d'une phase type pyrochlore $La_2Zr_2O_7$ le support reste inchangé (chapitre III, page 65, paragraphe 2). Après l'imprégnation l'analyse par diffraction du rayons X de catalyseur $Ni_{2.25}Co_{3.75}ZrLa$ montre deux phase : l'oxyde pyrochlore $La_2Zr_2O_7$ issu du support et oxyde de cobalt Co_3O_4 à 2θ égal 37° , l'oxyde de nickel NiO existe mais sa faible teneur fait que le pic caractéristique devient très petit.

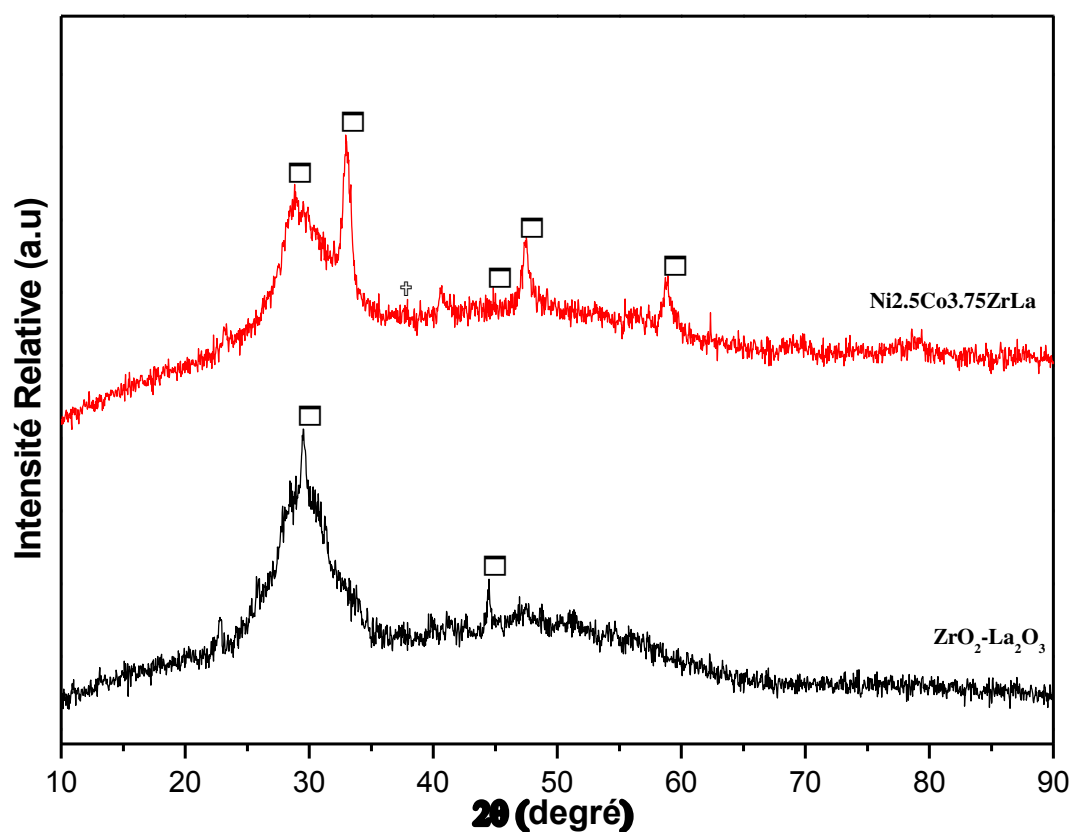


Figure V.4. Analyses DRX du support $ZrO_2-La_2O_3$, catalyseur $Ni_{2.25}Co_{3.75}ZrLa$ □ $La_2Zr_2O_7$ † (Co_3O_4) .

L'étape d'imprégnation suivie de la calcination augmente la taille des cristallites de l'oxyde pyrochlore $La_2Zr_2O_7$ du catalyseur de 8.04 nm à 10.56 nm, quant à celle de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 elle est de 10.3 nm.

Tableau V.3. Taille des cristallites des différentes phases des supports

Catalyseurs	Tailles des cristallites en (nm)		
	Support seul	Catalyseurs avant test	Oxyde métalliques avant test ^d
Ni _{2.5} Co _{3.75} Ce	CeO ₂ (16.23)	CeO ₂ (12.92)	Co ₃ O ₄ (17.89)
Ni _{2.5} Co _{3.75} ZrCe	Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂ (4.72)	Zr _{0.5} Ce _{0.5} O ₂ (4.63)	Co ₃ O ₄ (10,54)
	ZrO ₂ ^m (4.86)	ZrO ₂ ^m (8.99)	
	CeO ₂ (18.81)	CeO ₂ (26.8)	
	La(OH) ₃ (9.70)	La(OH) ₃ (15.47)	
Ni _{2.5} Co _{3.75} La	La ₂ O ₃ (13.04)	La ₂ O ₃ (5.7)	LaCoO ₃ (13.86)
	La ₂ O ₂ CO ₃ (19.87)	La ₂ O ₂ CO ₃ (14.08)	
Ni _{2.5} Co _{3.75} ZrLa	La ₂ Zr ₂ O ₇ (8.04)	La ₂ Zr ₂ O ₇ (10.56)	Co ₃ O ₄ (10.3)

V.4. Microscopie électronique à balayage-EDS

L'analyse élémentaire est une technique qui va nous permettre de quantifier les différents constituants des catalyseurs bimétalliques des constituants métalliques nickel et cobalt sont décrits dans le tableau V.4, et ceux des supports les oxydes simples CeO₂, La₂O₃ et ZrO₂ et des oxydes mixtes CeO₂-ZrO₂ et La₂O₃-ZrO₂ dans le tableau V.5.

Les résultats de l'analyse EDS montrent des teneurs en Ni et en Co pour les catalyseurs supportés sur CeO₂ et CeO₂-ZrO₂, ceci est en accord avec les teneurs théoriques désirées, soit 2.5 et 3.75% (Ni et Co) et permet de valider la dispersion, l'homogénéité et la méthode de synthèse de ce type de catalyseur. Les valeurs globales sont légèrement supérieures à la valeur théorique pour les catalyseurs supportés sur La₂O₃ et La₂O₃-ZrO₂.

Tableau V.4. La teneur réelle en pourcentage atomique de catalyseur en nickel et cobalt.

Métal, % mol	NiCoCe	NiCoZrCe	NiCoLa	NiCoZrLa
Nickel	Théorique	2.5	2.5	2.5
	Réelle	2.52	3.16	4.46
Cobalt	Théorique	3.75	3.75	3.75
	Réelle	3.28	4.44	5.25

Tableau V .5. La teneur réelle en pourcentage atomique des catalyseurs bimétalliques.

Support, % mol	NiCoCe	NiCoZrCe	NiCoLa	NiCoZrLa	
Théorique	ZrO₂	-	46.87	-	46.87
	CeO₂	93.75	46.87	-	-
	La₂O₃	-	-	93.75	46.87
Réelle	ZrO₂	-	40.81	-	39.45
	CeO₂	94.19	51.50	-	-
	La₂O₃	-	-	89.88	50.57

L'intérêt de ces images MEB, est de nous permettre de voir les meilleurs arrangements possibles des particules pour différentes applications dans plusieurs domaines. Par exemple en catalyse, vu l'introduction future d'espèces actives à l'intérieur de la porosité de ces matériaux, il est nécessaire que les particules restent suffisamment petites en taille et leur porosité suffisamment ouverte pour que les espèces actives soient accessibles. Nous étudierons l'influence de leur texture dans des réactions catalytiques modèles telles que les vaporeformage de l'éthanol RVE.

Les figures (V.5-6) présentent la morphologie et la structure des particules des catalyseurs synthétisées après calcination. Selon la littérature, la taille et la largeur des particules dépendent de la vitesse d'agitation de la suspension pendant la synthèse, il est difficile d'obtenir une répétabilité de taille des particules pour deux synthèses différentes.

Les tailles des particules apparaissent homogènes pour l'ensemble des catalyseurs comprises entre 25 à 50 μm .

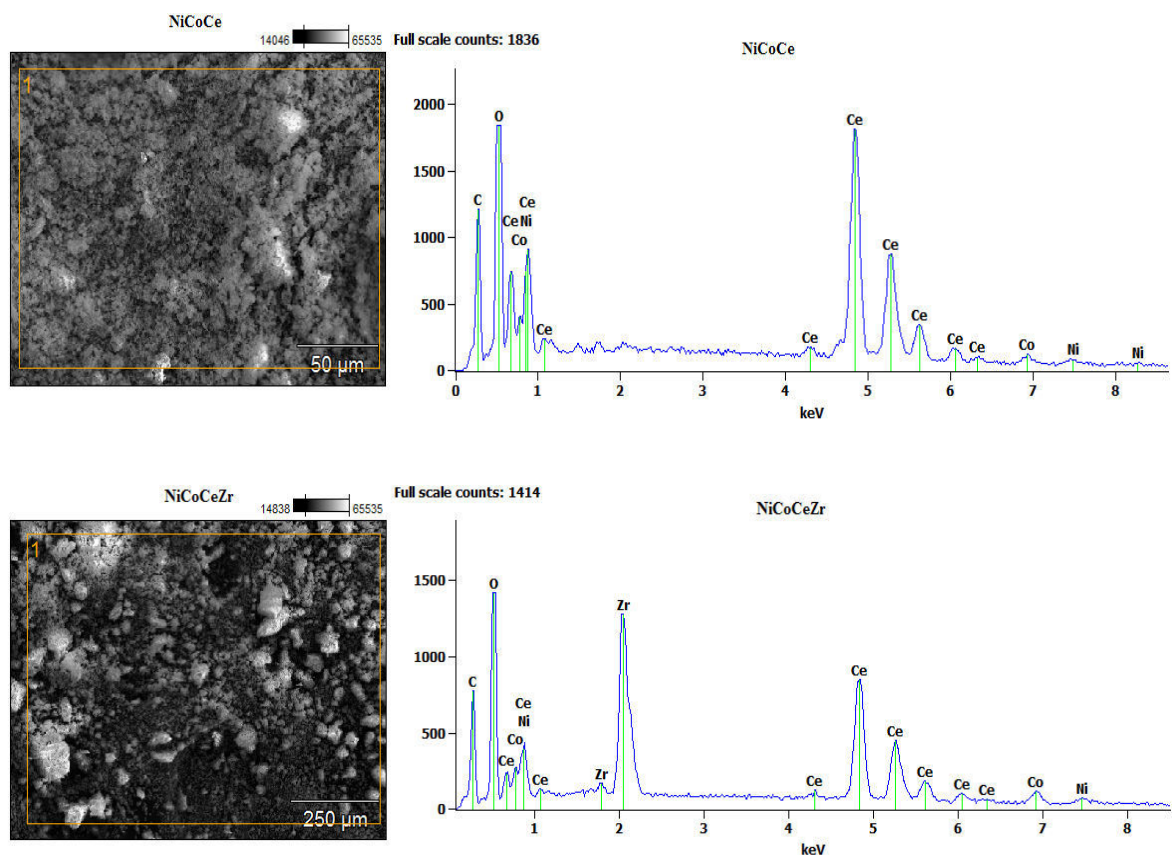


Figure V.5. MEB- EDS de catalyseur Ni-Co supportées par CeO_2 et $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$.

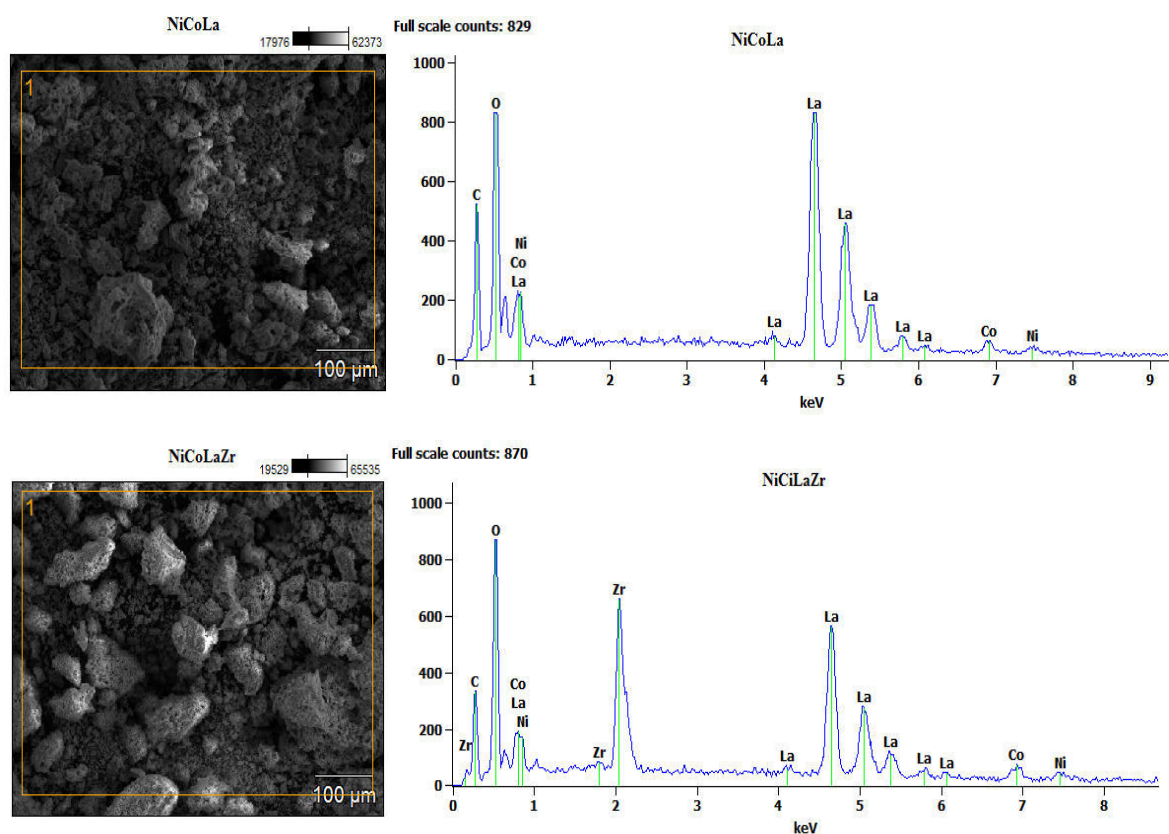


Figure V.6 . MEB-EDS de catalyseur Ni-Co supportées par La_2O_3 et $\text{La}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$.

IV.5. L'analyse par réduction en température programmée RTPH₂

Les analyses TPR des catalyseurs bimétalliques après calcination à 500 °C ont été effectuées au cours d'une montée de température jusqu'à 1000 °C. Les courbes TPR obtenues sont représentées sur la Figure V.7.

En général, on observe trois pics de réduction (figure V.7), nommés par ordre croissant de température: α , β et θ ; Le pic α est attribué à la réduction de Cobalt III ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) et les pics β et θ sont attribués à la réduction de Cobalt II ($\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}$) [8].

Le thermogramme obtenu pour le catalyseur bimétallique supporté sur La_2O_3 est composé de deux domaines de réduction, à basse température entre 400 °C et 450 °C, puis un pic à 632°C à haute consommation en hydrogène 2.31 mmol (Tableau V.6), qui correspond à la réduction de la structure pérovskite LaCoO_3 et La_2Co_5 respectivement. Les analyses TPR du catalyseur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{ZrLa}$ présentent essentiellement deux pics, notés α et β , à 535 °C et 759 °C respectivement (Figure V.7).

Tableau V.6. La consommation d'hydrogène des catalyseurs $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{Ce}$, $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{ZrCe}$, $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{Zr}$, $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{La}$ et $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{ZrLa}$

Catalyseurs	Nombre des pics	Température	Quant. de H ₂ Cons. en mmol/g	
			Réduction du métal	Réduction totale
$\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{Ce}$	2	358.9	0.68	1.12
		748.5		
$\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{ZrCe}$	1	376.1	-	2.48
$\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{La}$	1	632.7	-	2.31
$\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{ZrLa}$	2	534.8	-	2.19
		758.6		

Le premier pic α décalé vers 535 °C correspond à la réduction des particules de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 qui sont insérés à l'intérieure des pores du support, tandis que le second est attribué à la réduction de l'oxyde mixte type pyrochlore $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Le catalyseur à base de Ni et cobalt supporté sur l'oxyde de cérium CeO_2 est caractérisé par deux pics de réduction (figure V.7). Le premier pic de réduction qui est inférieur à 400 °C est attribué à la phase Co_3O_4 libre et le deuxième à 739 °C attribué à la réduction de CeO_2 [9] qui sont détectés par les DRX, la réduction de l'oxyde de nickel NiO n'est observé, à cause de sa faible teneur 2.25 % en mol, qui n'a pas détecté par DRX, la

consommation du Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce en hydrogène est de 1.12 mmol/g. Le catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}CeZr montre un pic de réduction à 376°C qui est dû à l'insertion de l'oxyde métallique dans la structure Zr_{0.5}Ce_{0.5}O₂ (2.48 mmol/g).

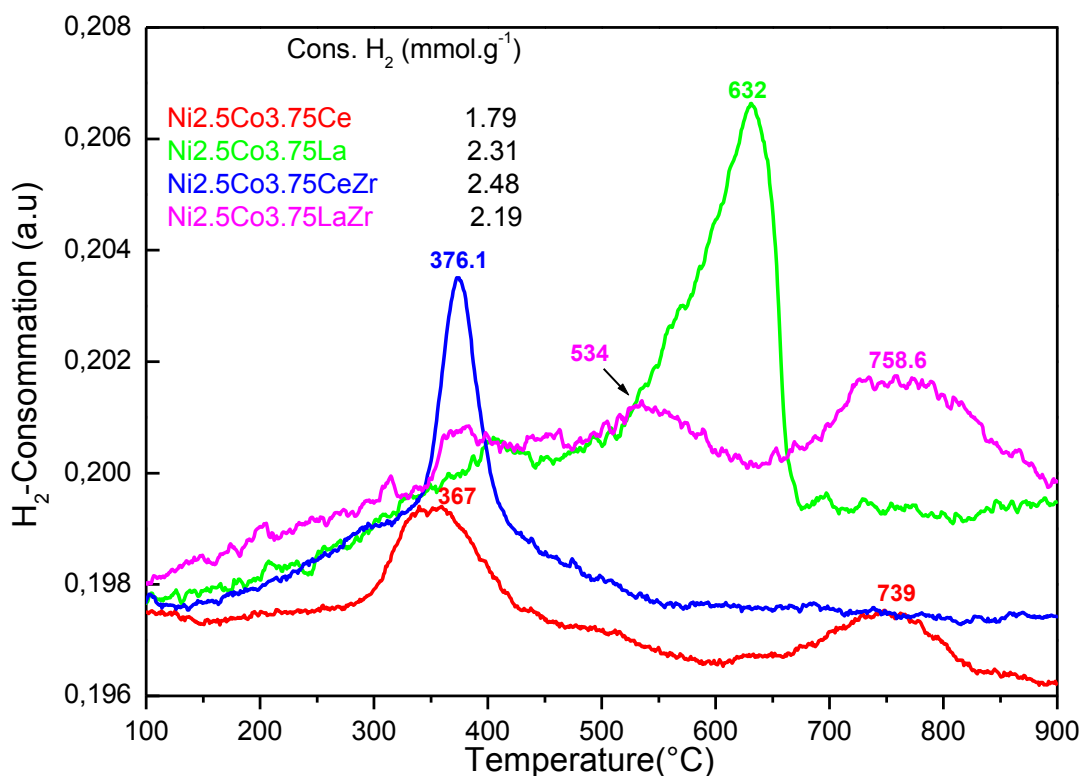


Figure V.7 .Profile RTPH₂ des Catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce, Ni_{2.5}Co_{3.75}ZrCe, Ni_{2.5}Co_{3.75}La et Ni_{2.5}Co_{3.75}ZrLa.

V.6. L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IR-TF)

Les figures (V.8 et V.9) ci-dessous montrent les spectres infra-rouge des catalyseurs bimétalliques Xérogel avant calcination et les catalyseurs calcinés à 500 °C.

Les spectres IR du deux figures V.8 et V.9 sont similaires, les deux spectres xérogél présentent un pic s'apparait à 1390-1400 cm⁻¹ correspond au nitrate des précurseurs [10], un pic intense à 3500 cm⁻¹ lié au vibration de la liaison -(O-H) [11] après à la décomposition incomplète de l'acide citrique et EDTA ces traces sont observées telle que (COO⁻) à 1536 cm⁻¹ et -(C-H) à 2990 cm⁻¹[12] et -(C-O) à 1214cm⁻¹[13]. On observe que les composées organiques disparus après calcination qui due a combustion complètes avec l'oxygène du l'air

et les bande qui apparait aux longueurs d'onde 600 cm^{-1} qui est du à la liaison métal-O [14,115, 16].

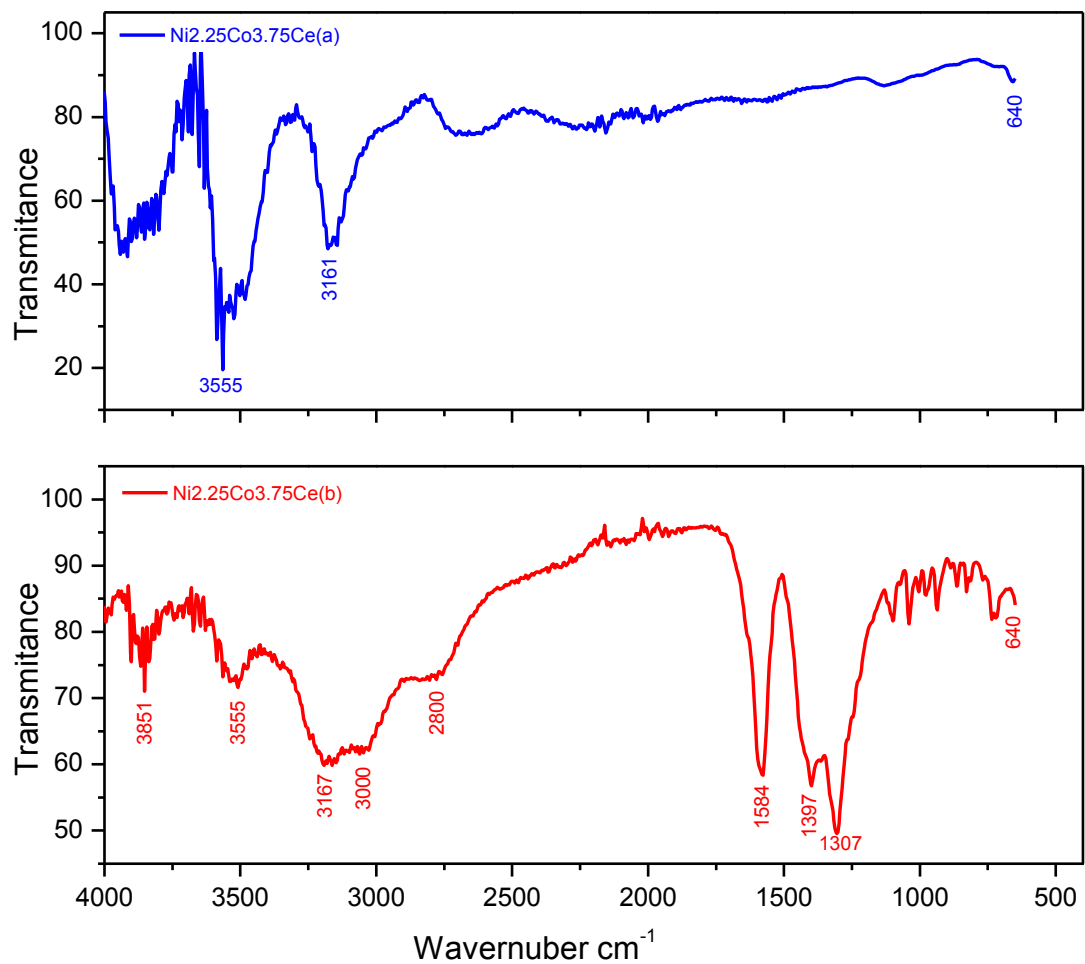


Figure V.8. Spectres IR de catalyseur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{ZrLa}$, (a) avant calcination (b) après calcination.

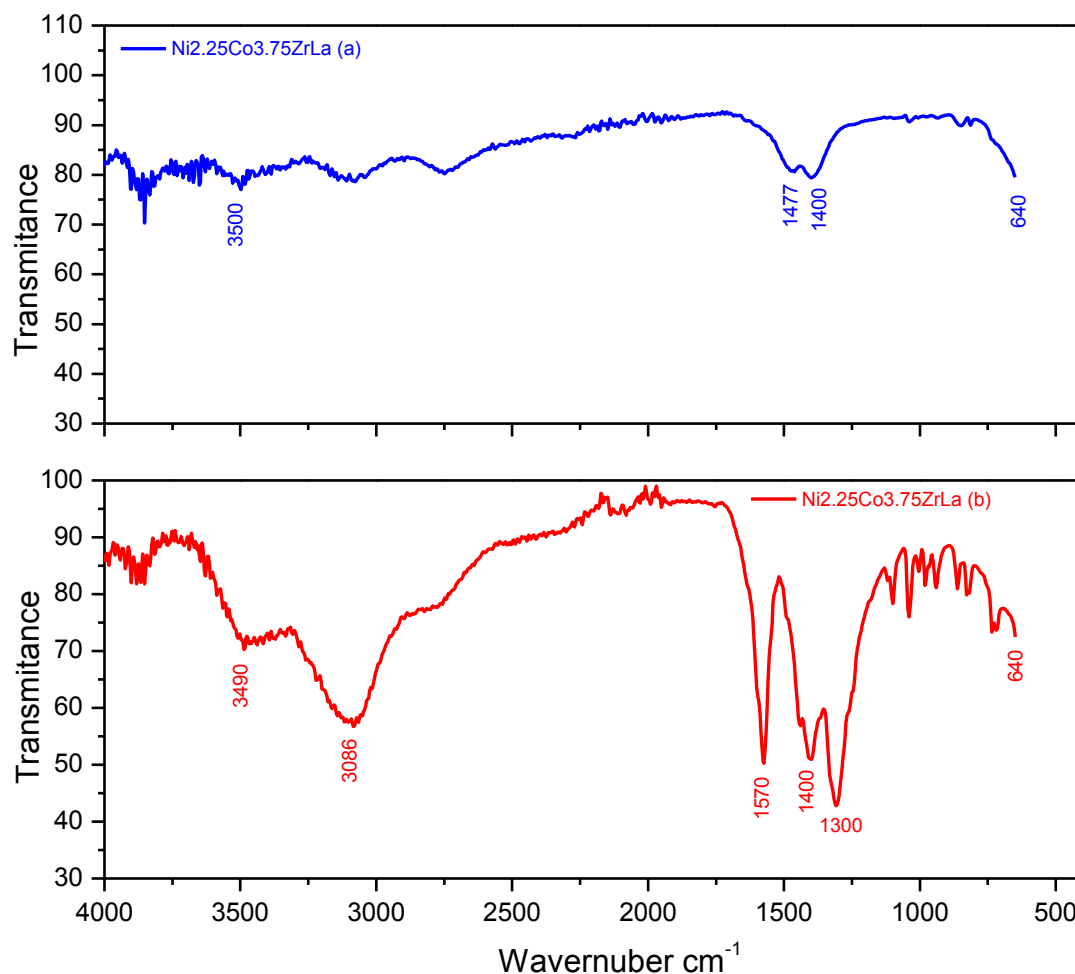


Figure V.9. Spectres IR de catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}ZrLa, (a) avant calcination (b) après calcination.

V.7. L'étude des performances catalytiques des catalyseurs pour reformage à la vapeur de l'éthanol

Les matériaux bimétalliques sont également largement explorés pour divers procédés catalytiques hétérogènes tels que le reformage à la vapeur, y compris les catalyseurs bimétalliques Ni-Co [17-18-19]. Bien que les catalyseurs à base de Ni et Co soient des matériaux prometteurs pour leur efficacité de conversion élevée et leur sélectivité à l'hydrogène, leur stabilité reste une préoccupation importante, principalement en raison de la quantité élevée de dépôt de carbone sur Ni et Co [20-21] qui conduit à la désactivation du catalyseur. La tolérance au dépôt de carbone est améliorée en utilisant des catalyseurs bimétalliques [21-22]. L'interaction bimétallique conduit à la formation d'une nouvelle structure et à une modification des propriétés intrinsèques par rapport aux éléments

constitutifs, ce qui provoque également une altération de l'interaction du catalyseur avec l'environnement en phase gazeuse.

La réaction de l'éthanol sur le catalyseur modèle est d'un grand intérêt d'étude en catalyse. L'éthanol est utilisé comme matière première pour la production d'hydrogène renouvelable par réaction de reformage catalytique de l'éthanol à la vapeur (ESR). Cela implique plusieurs intermédiaires majeurs et sous-produits tels que l'acétaldéhyde, le méthane, l'éthylène et le monoxyde de carbone. Les métaux de transition tel que le nickel (Ni) et le Cobalt (Co) sont des matériaux promoteurs pour leurs efficacité élevée et leurs sélectivité à l'hydrogène utilisés au VRE [23-24] et l'application du catalyseur bimétallique composé de ces deux métaux présente un intérêt particulier [25-27] pour l'amélioration de l'activité catalytique et la résistance à la désactivation. En outre, le Ni et le Co supportés sur des oxydes métalliques tels que CeO_2 , ZrO_2 , La_2O_3 montrent une efficacité remarquable de conversion de l'éthanol et une sélectivité de l'hydrogène [28].

V.7.1. Tests catalytiques balayage de température sur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{Ce}$ pour reformage à la vapeur d'éthanol

La réaction de reformage de l'éthanol réalisée à 500, 550, 600 et 650 °C sur le $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{Ce}$ est présentée sur la figure V.13. On obtient une conversion maximale de l'éthanol très proche de 66% à 600°C, cependant, une faible partie de l'éthanol a réagi suivant le chemin (R3), le rendement en hydrogène est de 26.5% et la sélectivité de 35.5% et on obtient 17.5% de CO_2 à 600 °C.

Le produit principal est l'acétone (figure V.14), avec un rendement de 31.50 % à 550 °C, mais sont également détectées des quantités importantes d'acétaldéhyde (20 %) et des traces de méthane (5 %) et CH_2CH_2 à 650 °C, le rendement de CO est inférieur à 1.25 %.

Le catalyseur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{Ce}$ subit une désactivation, d'une part une diminution des rendements de l'hydrogène, du CO et du CO_2 est observé, est en même temps, l'augmentation de l'acétaldéhyde et acétone et de l'éthylène. Ce qui expliquerait la formation d'acétaldéhyde par déshydrogénation (R6), l'acétone par condensation (R11) et de l'éthylène par déshydratation (R7).

Le taux du méthane formé croit principalement par la méthanation (R10) et l'hydrogénation de CO (R20). L'augmentation du rendement en acétaldéhyde et la diminution de l'acétone et CO indiquent que la désactivation ralentit la réaction de condensation de

l'acétaldéhyde (R11). La présence de l'acétaldéhyde et de l'éthylène comme produits intermédiaires de la réaction, explique la désactivation du catalyseur.

La désactivation du catalyseur est déduire selon les voies réactionnelles prédominantes dans le RVE sur le catalyseur bimétallique Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce présentées dans la figure V.15. Dans un premier temps, on note des quantités importantes d'acétone et d'acétaldéhyde, qui sont formé par condensation (R11) et de déshydrogénation (R6), respectivement. De cela, on peut déduire qu'une partie de l'éthanol est déshydrogénée pour produire des quantités importantes d'acétaldéhyde (R6), le rendement en CO est nul car il se transforme rapidement selon WGS (R17) en formant du CO₂ et du H₂, et la réaction de méthanisation (R20).

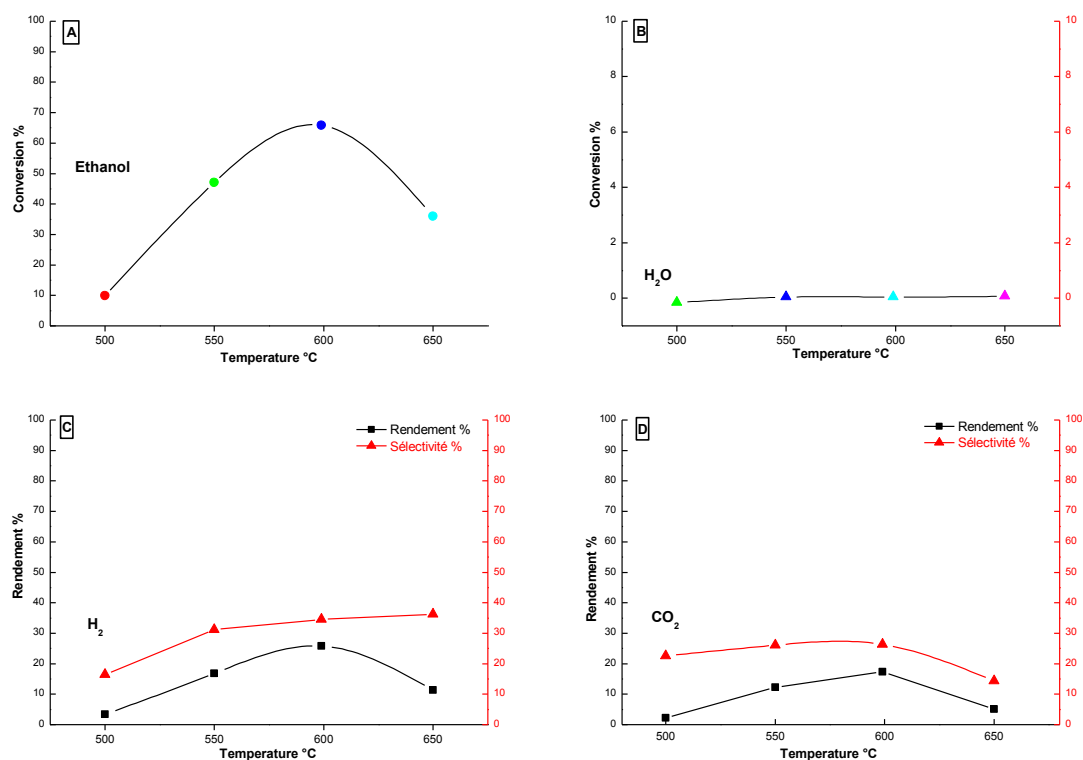


Figure V.13. Test balayage de la température sur Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce. Conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

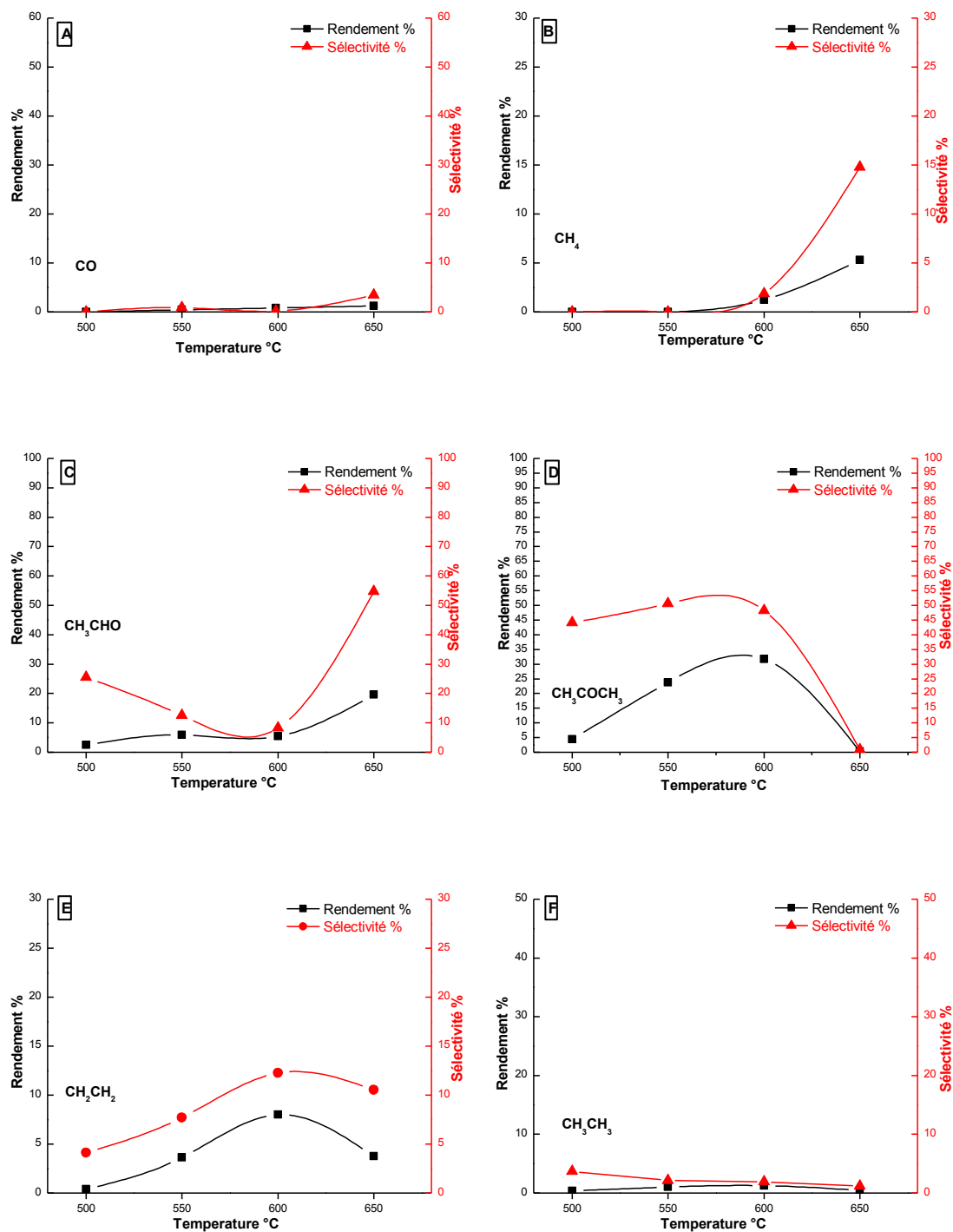


Figure V.14. Test balayage de la température sur Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

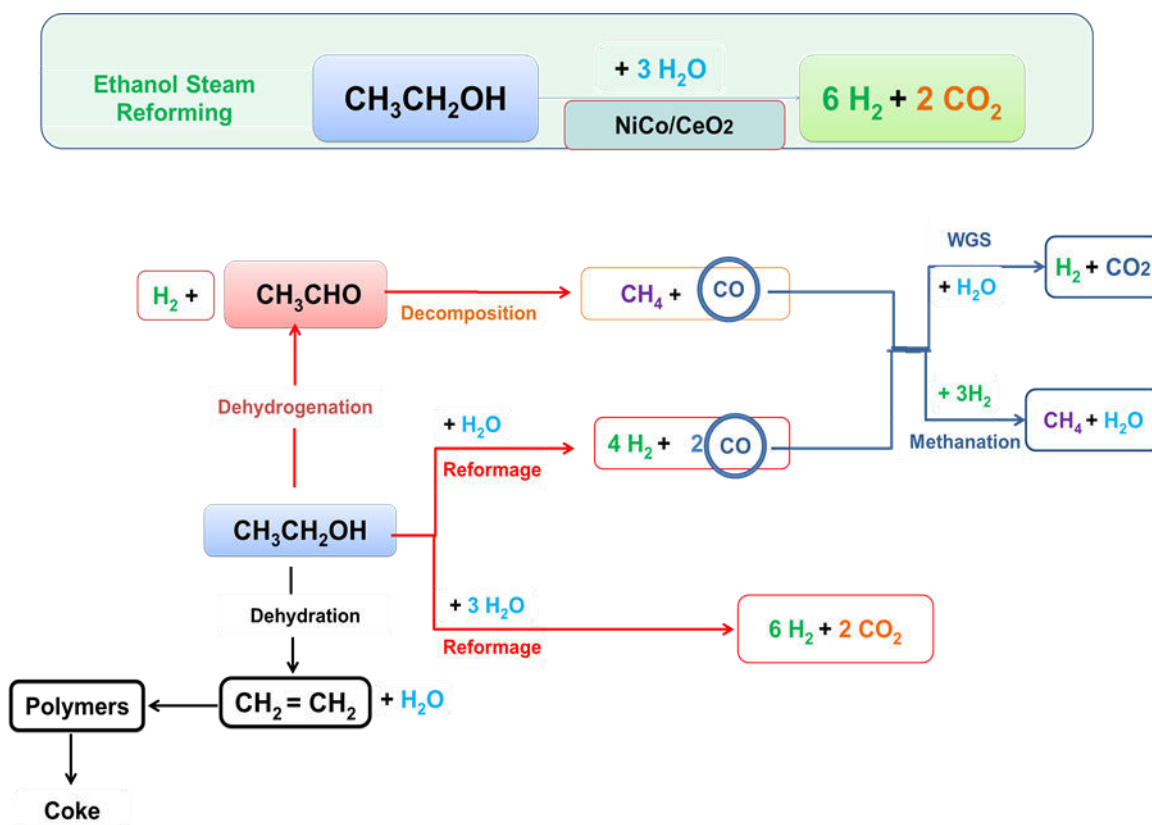


Figure V.15. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur sur le catalyseur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{Ce}$.

V.7.2. Test isothermique à 500 °C sur le catalytique $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{La}$ pour reformage à vapeur de l'éthanol

La figure V.11 montre les résultats du test isothermique obtenus sur la surface des nanoparticules métalliques Ni et Co déposées sur l'oxyde de lanthane La_2O_3 à la température 500°C. Le catalyseur atteint une conversion initiale de 58% d'éthanol pour donner 17.5% d'hydrogène d'une sélectivité de 26%. Notez que la conversion de l'eau est nulle pendant tout l'essai, ce qui signifie que l'eau est formée par déshydratation de l'éthanol (R7), le CO étant l'un des principaux produits obtenus avec un rendement proche de 22 % et une sélectivité 37.5 % (figure V.12). En observe la formation de quantités importantes de CO_2 (14%), de l'acétaldéhyde (15.5 %), alors que le méthane n'apparaît pas.

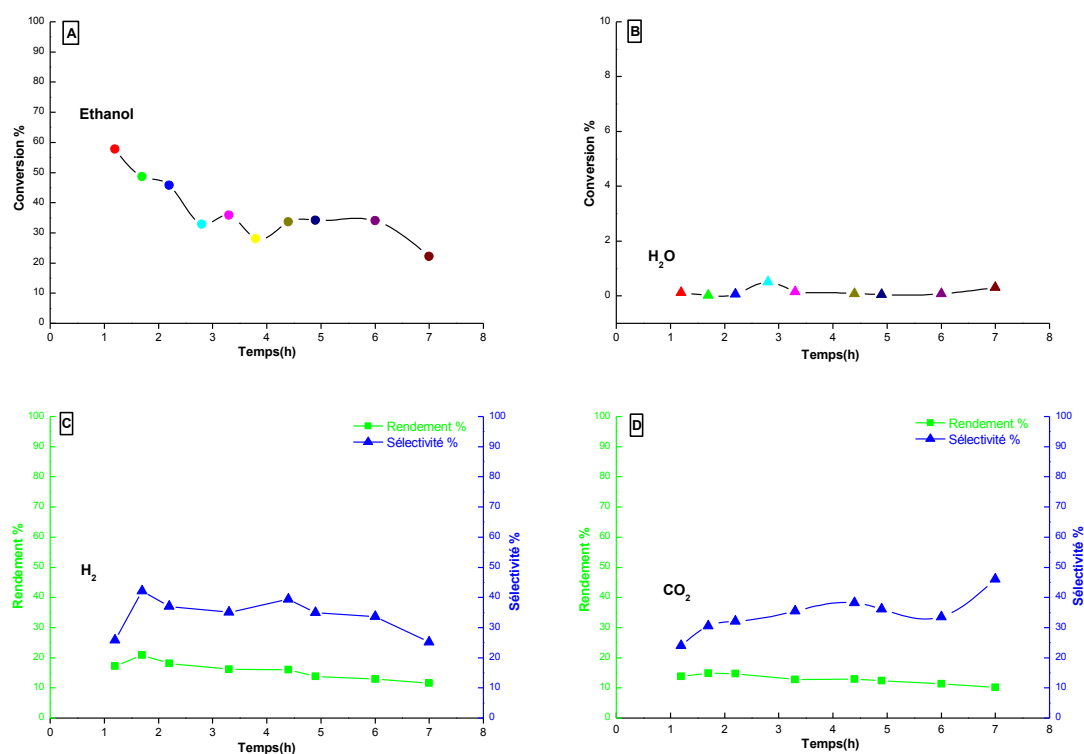


Figure V.16. Le test isothermique à 500 °C sur Ni_{2.5}Co_{3.75}La. Conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

Après trois heures la conversion de l'éthanol diminue à 33%, le rendement de l'hydrogène est de 16.5% et la sélectivité est de 35%. On signale la présence de quantités importantes de CO (16%) et de CO₂ (12.5 %) et une diminution de l'acétaldéhyde, de l'acétone et de l'éthylène, et un faible rendement en méthane et éthane.

La conversion de l'éthanol est stabilisée à 33% les dernières quatre heures, le rendement de l'hydrogène est supérieur à 11.5 % et la sélectivité est supérieure à 25.5 %, donc le catalyseur est encore actif et sélectif pendant les sept heures comparé à la réaction en phase homogène.

La figure V.17 montre que les rendements de l'acétaldéhyde et de l'acétone ont diminué avec le temps dans les réactions de déshydrogénation (R6) et de condensation (R11). L'augmentation de CO signifie que la réaction WGS (R17) et la réaction de méthanisation (R20) n'ont pas eu lieu. La désactivation du catalyseur est due à la formation de coke de CO, à cause du fait que le rendement en éthylène est de 2.5 %.

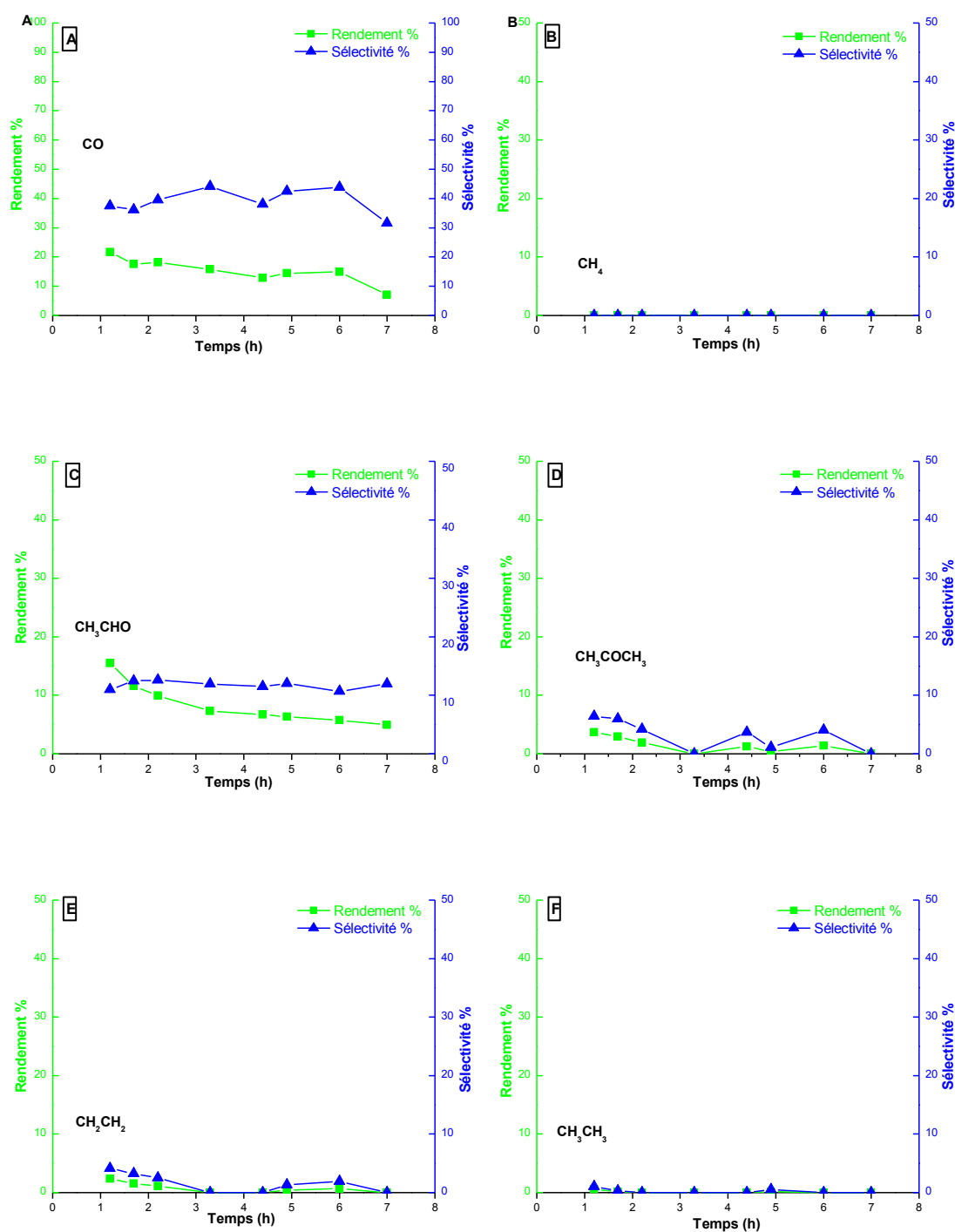


Figure V.17. Le test isothermique à 500 °C sur Ni_{2.5}Co_{3.75}La. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

V.7.3. Test isothermique régénéré à 500°C sur le catalytique Ni_{2.5}Co_{3.75}La pour le reformage à la vapeur de l'éthanol

Le catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}La testé est récupéré, la figure V.18 montre les résultats obtenus sur le catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}La-Rég régénéré le teste isothermique à 500 °C. La première conversion maximale atteint 64.5%, le rendement en hydrogène (25%) sélectivité 33% et le rendement en CO₂ (20.5 %), sa sélectivité est 32%. Le CO comme sous-produit est obtenu avec un rendement élevé de 23%, l'acétaldéhyde et l'acétone 14.5% et 4% respectivement. On note un faible rendement en éthylène et en' éthane, tandis que celui du le méthane est nul (figure V.19).

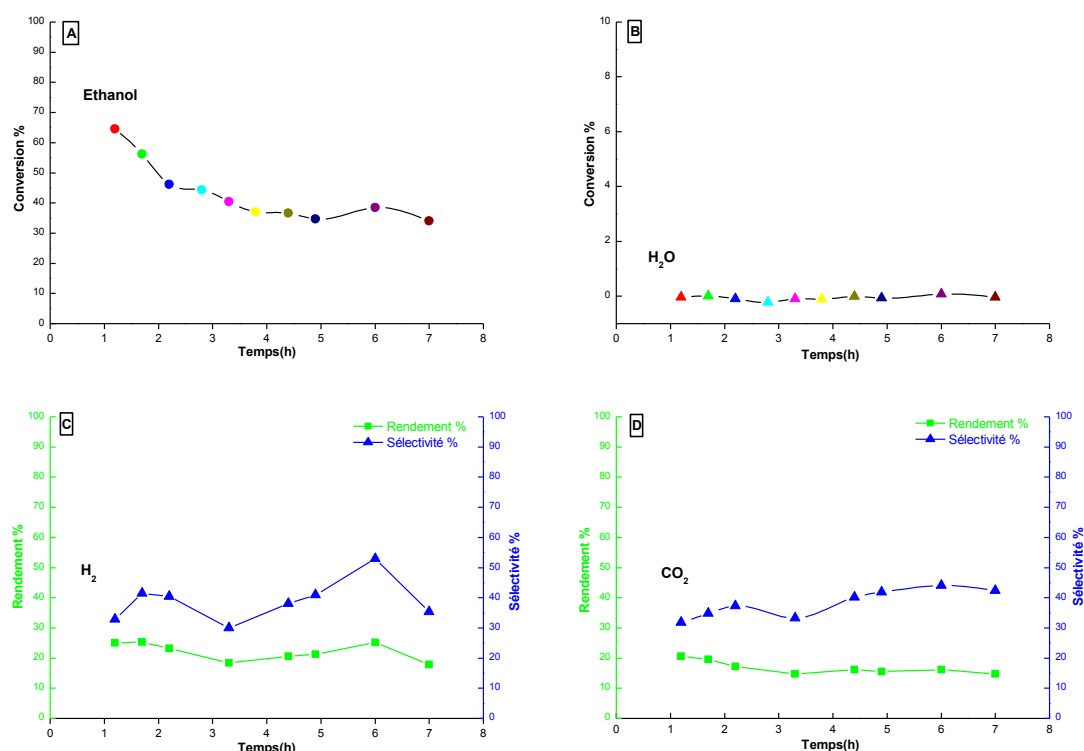


Figure V.18. Le test isothermique régénéré à 500 °C sur Ni_{2.5}Co_{3.75}La-Rég. Conversion de l'éthanol (A), l'eau (B) et les produits principaux: Hydrogène (C), CO₂ (D).

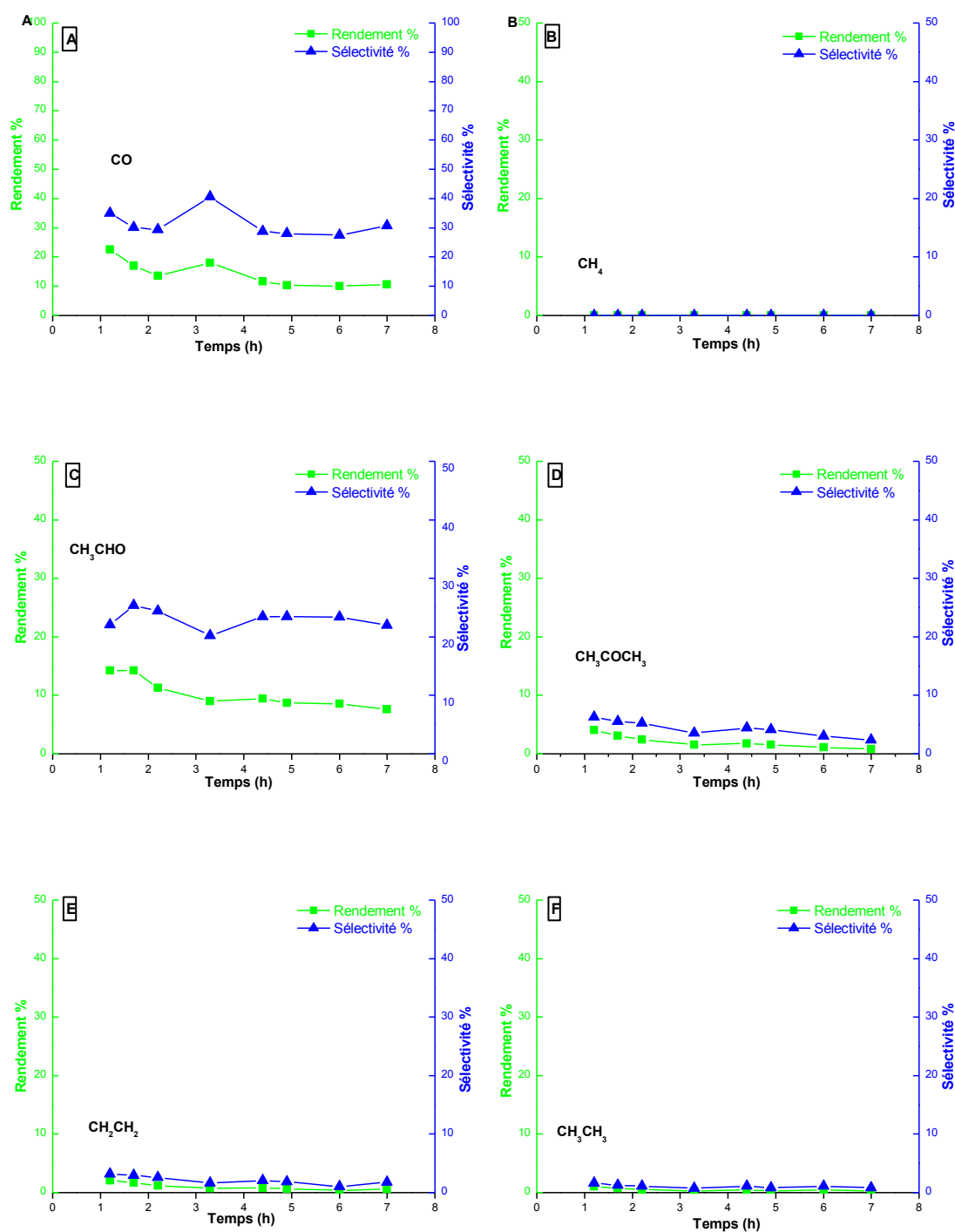


Figure V.19. Le test isothermique régénéré à 500 °C sur Ni_{2.5}Co_{3.75}La-Rég. Rendement et sélectivité des produits secondaire, CO (A), méthane (B), acétaldéhyde (C), acétone (D), éthylène (E) et éthane (F).

La conversion de l'éthanol diminue à 40% après 3 heures, le rendement en hydrogène 21% Sélectivité 38%, la conversion reste stable pendant les dernières 4 heures avec un rendement en hydrogène et sélectivité qui sont supérieurs à 18% et 37.5% respectivement, l'acétaldéhyde et le CO sont produites avec un rendement importantes, par contre celui de l'acétone, l'éthylène et l'éthane est faible. En remarque aussi que la réaction de décomposition de l'acétaldéhyde en méthane est non favorable, on comparaison avec les produits principaux dans la phase homogène et produits de désactivations, indique que le catalyseur régénéré Ni_{2.5}Co_{3.75}La-Rég est encore activé jusqu'à premières 7 heures.

La figure V.15 montre le chemin des réactions qui ont lieu de vaporeformage sur le catalyseur Ni-Co/La₂O₃ qui diffère des autres catalyseurs par la formation du CO.

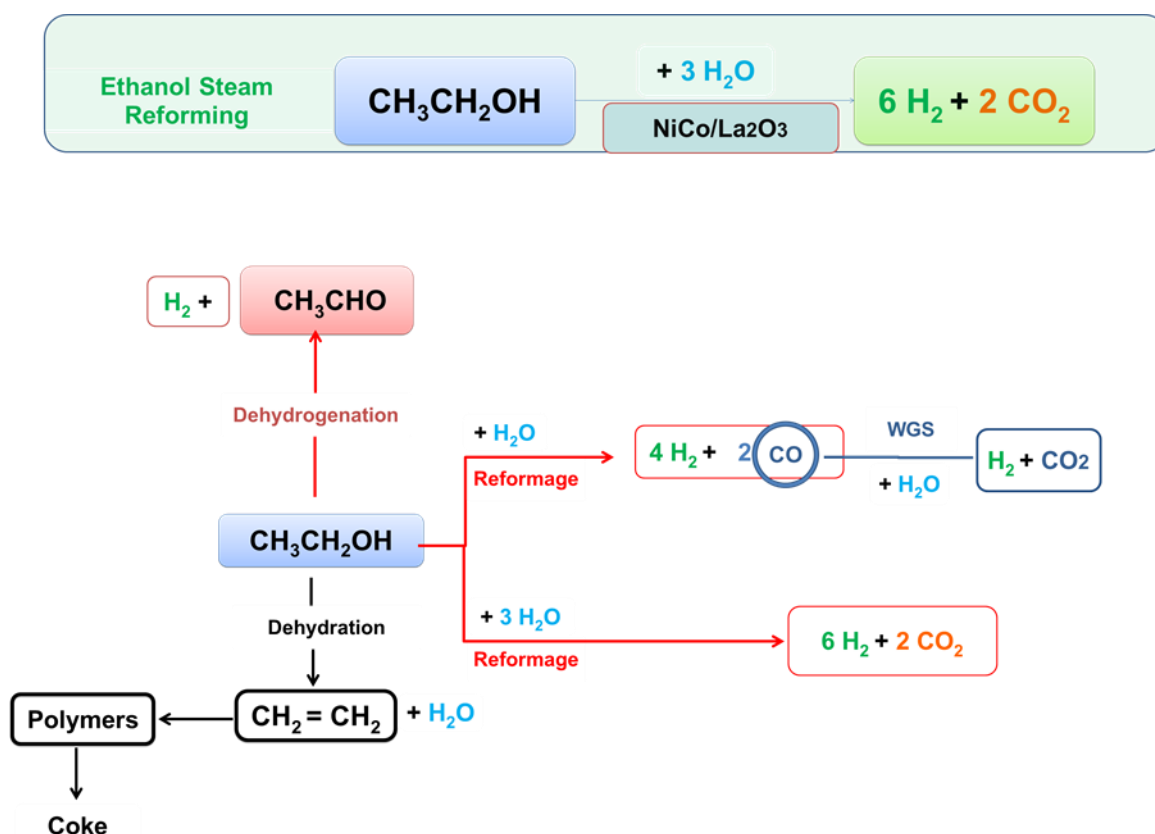


Figure V.20. Les chemins réactionnels pour le reformage à la vapeur de l'éthanol sur le catalyseur sur le catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}La.

V.8. Comparaison des performances des catalyseurs bimétalliques à base de Nickel et de Cobalt

Afin de comprendre l'effet synergique des catalyseurs bimétalliques à base de Nickel et de Cobalt (Ni-Co) supportés sur les oxydes, la série des catalyseurs suivants a été synthétisée: Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce, Ni_{2.5}Co_{3.75}La, Ni_{2.5}Co_{3.75}ZrCe et Ni_{2.5}Co_{3.75}ZrLa. La comparaison des performances des catalyseurs bimétalliques vis-à-vis de la réaction de vaporeformage de l'éthanol est présentée dans la figure V.21. Le catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}La est plus actif à 500 °C, le taux de conversion de l'éthanol obtenu est de 58%, supérieur à celui du Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce, tandis que ce dernier est plus sélectif (32 %) que le Ni_{2.5}Co_{3.75}La (26 %).

Les principaux produits générés sont H₂, CO, CO₂, CH₃CH₂CO et CH₃COCH₃ sur les catalyseurs bimétalliques. Nous avons observé que le catalyseur bimétallique supporté sur l'oxyde de cérium Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce est plus sélectif en CH₃COCH₃ et en CH₃CHO, tandis que le catalyseur bimétallique supporté sur l'oxyde de lanthane Ni_{2.5}Co_{3.75}La est plus sélectif en CO. La mobilité de l'oxygène de l'oxyde de cérium joue le même rôle que l'oxygène du ZnO, selon Y.T.Law et al [29]. Ils ont étudié par désorption à température programmée (TPD) les chemins réactionnels de vaporeformage de l'éthanol sur les nanoparticules Ni, Co et Ni-Co supportées sur des monocristaux ZnO, la déshydrogénation de l'éthanol et la production d'acétaldéhyde sont plus favorisées sur le cobalt. En outre, l'oxygène mobile du support ZnO participe à l'oxydation des espèces carbonées à des températures plus élevées, empêchant ainsi le dépôt de carbone.

Les tests catalytiques des isothermiques ont été effectués pour l'étude de la stabilité, les résultats montrent que la performance du catalyseur bimétallique supporté sur La₂O₃ après 3 heures de réaction (avec 36 % et 37 % de conversion et sélectivité respectivement) est similaire au catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce « frais » avec 36% et 32% de conversion et sélectivité en H₂, respectivement. Ces résultats sont observés sur le catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}La-Rég après 6 heures de réaction, la conversion et la sélectivité en H₂ sont de 34% et 36% respectivement, chose qui confirme la performance du catalyseur bimétallique, supporté sur l'oxyde de lanthane, la désactivation est dû au coke, et non pas le frittage des particules.

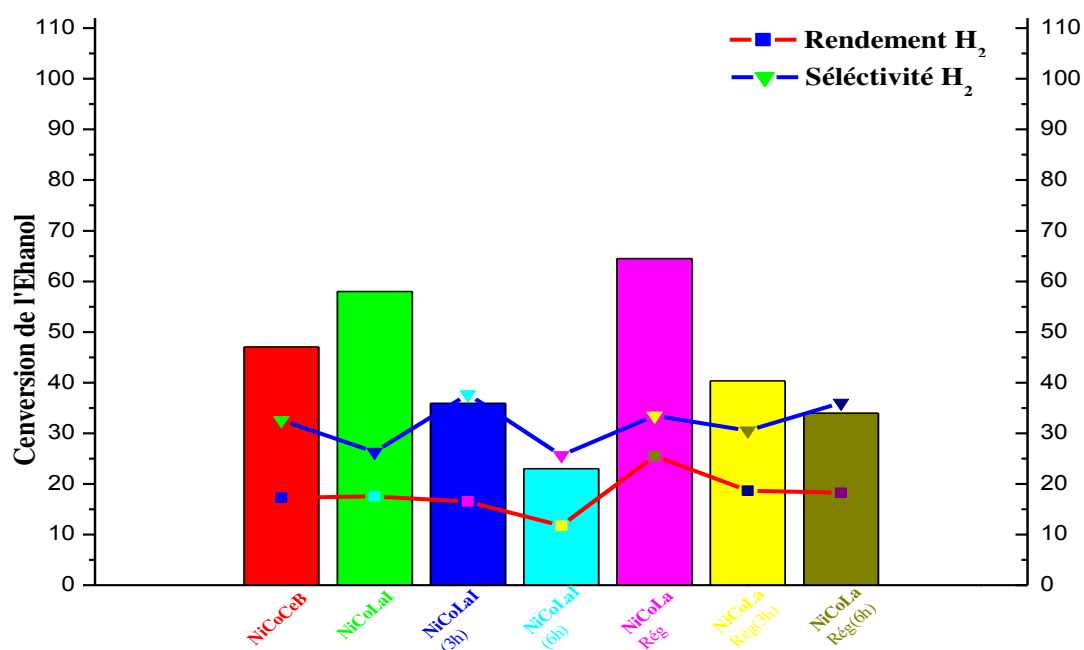


Figure V.21. Comparaison des performances des catalyseurs bimétalliques à base de Nickel et de Cobalt.

Le comportement catalytique des catalyseurs nanostructurés à base de nickel et de cobalt supportés sur l'oxyde de cérium pour le vaporeformage de l'éthanol (RVE) a été étudié par N. Pinton et al [30], dans le but d'examiner l'effet de la nature du métal ainsi que la méthode de préparation. Des catalyseurs mono- et bimétalliques de même teneur en métal (M: Ce = 4:6, M = Ni, Co ou Ni/Co = 1) ont été préparés par différentes méthodes dont l'imprégnation, la coprécipitation et la microémulsion. Le catalyseur au nickel préparé par microémulsion présentait les meilleures performances en termes d'activité catalytique (conversion proche de 100%), de stabilité et de rendement en hydrogène. Le catalyseur bimétallique se désactive par le dépôt de carbone. Ainsi, le comportement catalytique en ESR du système (Ni, Co)-Ce-O dépend de la méthode de préparation, et de la composition du catalyseur.

V.9. Conclusion

L'influence de la synergie bimétallique de Ni-Co sur l'activité et la sélectivité des produits du vaporeformage de l'éthanol a été étudiée dans le chapitre V.

On note que la diminution de la surface spécifique des catalyseurs bimétallique après traitement, cette diminution est dûe à la forte teneur en nickel et cobalt (2.25% et 3.75% molaires respectivement).

Les résultats de la diffraction des rayons X pour tous les catalyseurs à base de bimétallique supportés montrent l'absence de la phase de l'oxyde de nickel NiO à cause des faibles teneurs en nickel 2.25 % en mol. Le catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce montre la bonne dispersion des petites cristallites de la phase oxyde de cobalt Co₃O₄ de taille des cristallites 17.89 nm sur la phase CeO₂ phase cubique faces centrées est de 12.92 nm après imprégnation. On remarque que l'ajout de zirconium ZrO₂ à Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce diminue la taille des cristallites de l'oxyde du cobalt Co₃O₄ et augmente la dispersion de l'oxyde métallique. Dans le cas du catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}La on observe deux phase. La première correspond à une phase de La₂CO₅ ($2\theta = 22.8^\circ; 29.6^\circ; 44.4^\circ$) indexés selon le fichier JCPDS 00-048-1113, alors que la deuxième à 2θ égales à $29.6^\circ; 22.9^\circ; 32.9^\circ$ caractérisent la présence de la phase pérovskite rhomboédrique du LaCoO₃ qui est formé lors de la calcination à 500°C. L'étape de calcination augmente la taille des cristallites de l'oxyde pyrochlore La₂Zr₂O₇ du catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}ZrLa de 8.04 nm à 10.56 nm, quant à celle de l'oxyde de cobalt Co₃O₄ elle est de 10.3 nm.

Les résultats de l'analyse EDS montrent des teneurs en Ni et Co pour les catalyseurs supportés sur CeO₂ et CeO₂-ZrO₂, que sont en accord avec les teneurs théoriques 2.25 et 3.75 % (Ni et Co) et permet de valider la dispersion, l'homogénéité et la méthode de synthèse de ce type de catalyseur. Les valeurs globales sont légèrement supérieures aux valeurs théoriques pour les catalyseurs supportés sur La₂O₃ et La₂O₃-ZrO₂, La taille des particules des catalyseurs apparait homogène pour l'ensemble des échantillons entre 25 à 50 μm , avec des structures poreuses et des morphologies différentes.

On observe trois pics de réduction par TPR, nommés par ordre croissant de température: α , β et θ ; le pic α est attribué à la réduction de Cobalt III ($\text{Co}^{3+} \rightarrow \text{Co}^{2+}$) et les pics β et θ sont attribués à la réduction de Cobalt II ($\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$)

Le catalyseur bimétallique supporté sur La₂O₃ est composé de deux domaines de réduction, à basse température entre 400 °C et 450 °C, puis un pic à 632 °C à haut consommation en hydrogène 2.31 mmol/g, correspondant à la réduction de la structure pérovskite LaCoO₃ et La₂CO₅ respectivement. Le catalyseur bimétallique supporté sur CeO₂

est caractérisé par deux pics de réduction. Le premier pic de réduction détecté est inférieur à 400 °C est attribué à la phase Co_3O_4 .

Des tests catalytiques ont alors été réalisés selon ces conditions avec diverses séries de catalyseurs bimétalliques présentées dans le chapitre V. Les catalyseurs à base de Ni et Co sont des matériaux prometteurs pour leur efficacité de conversion élevée et leur sélectivité à l'hydrogène, leur stabilité reste une préoccupation importante.

La réaction de reformage à l'éthanol a été étudiée à 500, 550, 600 et 650 °C sur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{Ce}$. On obtient une conversion maximal de l'éthanol de 66 % à la température 600°C, cependant, une faible partie de l'éthanol a réagi suivant le chemin (R3), le rendement en hydrogène est de 26.5% et sélectivité 35.5%. L'acétone est le produit principale, mais sont également détectées des quantités importantes de acétaldéhyde (20%) et des traces de méthane (5%) et CH_2CH_2 à 650 °C, le rendement de CO est inférieur à 1.25%. Le catalyseur Ni-Co/ CeO_2 subit une désactivation, d'une part une diminution des rendements de l'hydrogène, du CO et du CO_2 est observé, et d'autre part l'augmentation de ceux de l'acétaldéhyde et l'acétone et l'éthylène.

Le test isothermique réalisé sur les de catalyseur à bases de Ni et Co déposées sur La_2O_3 à 500 °C montre que le catalyseur atteint une conversion initiale de 58 % d'éthanol pour donner 17.5 % d'hydrogène de sélectivité 26 %. Notez que la conversion de l'eau est nulle pendant tout l'essai, ce qui signifie que l'eau est formée par déshydratation de l'éthanol (R7), le CO étant l'un des principaux produits obtenus avec un rendement proche de 2 % et sélectivité 37.5 %. On observe la formation de quantités importantes de CO_2 (14 %), de l'acétaldéhyde (15.5 %), alors que le méthane n'apparaît pas.

On observe après une heure de réaction sur le catalyseur $\text{Ni}_{2.5}\text{Co}_{3.75}\text{La}$ -Rég réactivé que les rendements en H_2 reste stable est supérieur à 30% jusqu'à 7 heures, la diminution de la conversion de l'éthanol est dû à la désactivation en cour du temps. On détecte un faible rendement en éthylène et éthane, celui en méthane est nul.

Références Bibliographiques

- [1] J. Zhang, H. Wang, A.K. Dalai, *Applied Catalysis A: General*. 339 (2008) 121
- [2] V. Palma, F. Castaldo, P. Ciambelli, G. Iauaniello, *Chemical Engineering Transactions*. 29 (2012) 109
- [3] Q. Shi, B. Li, W. Chen, C. Liu, B. Huang (2012) 314
- [4] N. Homs, J. Llorca, P.R. de la Piscina *Catalysis Today* 116 (2006) 361
- [5] J. Kugai, S. Velu, C. Song, *Catalysis Letters*. 101 (2005) 255
- [6] H.S. Roh, A. Platon, Y. Wang, D.L. King, *Catalysis Letters* 110 (2006) 1
- [7] H. Wang, Y. Liu, L. Wang, Y.N. Qin, *Chemical Engineering Journal* 145 (2008) 25
- [8] S.S.Y. Lin, H. Daimon, S.Y. Ha, *Applied Catalysis A* 366 (2009) 252–261
- [9] K. Aribi, M. Ghelamallah, A. Bellifa, F. Bousehaba, *ACTA PHYSICA POLONICA A* 132 (2017) 3
- [10] Q. Shen, G. Lu, C. Du, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, X. Gong, *Chemical Engineering Journal*. 218 (2013) 164
- [11] M. Brigante, P. C. Schulz, *Chemical Engineering Journal* 191 (2012) 563
- [12] M. S Batista , R. K. S Santos, E. M Assaf, J. M Assaf, E. A Ticianelli, *Journal of Power Sources* 134 (2004) 27
- [13] A. Aytimur, I. Uslu, S. Koc,yigit, F.O'zcan, *Ceramics International* 38 (2012) 3851
- [14] R. C. Deus, M. Cilense, C. R. Foschini, M. A. Ramirez, E. Longo, A. Z. Simões, *Journal of Alloys and Compounds*. 550 (2013) 245251
- [15] IRQ. Shen, G. Lu, C. Du, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, X. Gong, *Chemical Engineering Journal* 218 (2013) 164
- [16] S. M. de Lima, A. M. Silva, U. M. Graham, G. Jacobs, B. H. Davis, L. V. Mattos, F.B. Noronha, *Applied Catalysis A: General* 352 (2009) 95
- [17] I. Luisetto, S. Tuti, E. Di Bartolomeo, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 15992
- [18] D. San-José-Alonso, J. Juan-Juan, M.J. Illán-Gómez, M.C. Román-Martínez, *Applied Catalysis A: General*. 371 (2009) 54
- [19] J. Zhang, H. Wang, A.K. Dalai, *Applied Catalysis A: General* 339 (2008) 121

- [20] A. M. Karim, Y. Su, J. Sun, C. Yang, J. J. Strohm, D. L. King, Y. Wang, *Applied Catalysis B: Environmental*. 96 (2010) 441
- [21] M. Scott, M. Goeffroy, W. Chiu, M.A. Blackford, H. Idriss, *Topics in Catalysis*. 51 (2008) 13
- [22] V. Palma, F. Castaldo, P. Ciambelli, G. Iaquaniello, *Chemical Engineering Transactions* 29 (2012) 109
- [23] J. D. A. Bellido, E. M. Assaf, *Journal of Power Sources* 177 (2008) 24
- [24] A. Machocki, A. Denis, W. Grzegorzczak, W. Gac, *Applied Surface Science* 256 (2010) 5551
- [25] N. Homs, J. Llorca, P.R. de la Piscina, *Catalysis Today* 116 (2006) 361
- [26] L. Chen, C.K.S. Choong, Z. Zhong, L. Huang, Z. Wang, J. Lin, *International Journal of Hydrogen Energy* (2012)
- [27] C. Resini, M. Concepción Herrera, Delgado, S.Presto, L.J. Alemany, P. Riani, R. Marazza, G.Ramis, G. Busca, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 3728
- [28] M. B. Bahari, B. Chin Goo, T. L.M. Pham, T. Ji Siang, H. T. Danh, N. Ainirazali, D. Viet N. Vo, *Procedia Engineering* 148 (2016) 654
- [29] Y.T. Law, W.H. Doh, W. Luo, S. Zafeiratos, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 381(2014) 89
- [30] N.Pinton, M.V.Vidal, M.Signoretto, A.Martínez-Arias, V.Cortés Corberán *Catalysis Today* 296 (2017)135

*Conclusion générale
et perspectives*

L'objectif de cette thèse consistait à étudier la réaction de vaporeformage catalytique de l'éthanol afin d'observer l'effet de la nature des supports sur les performances des catalyseurs monométalliques à base de cobalt et de nickel et des catalyseurs bimétalliques nickel-cobalt et de développer un catalyseur actif, sélectif et stable pour cette réaction.

- ✚ les différentes techniques de caractérisations à savoir la mesure de la surface spécifique (BET), DRX, l'analyse élémentaire EDS, IR-TF, MEB et RTPH₂ nous ont renseigné sur les propriétés structurales et texturales des catalyseurs monométalliques et bimétalliques à base de nickel et/ou cobalt supporté sur l'oxyde de zirconium promu par l'oxyde de lanthane et l'oxyde de cérium synthétisé par la méthode sol gel suivie de l'imprégnation-EDTA.
- ✚ Ces catalyseurs ont été testés via la réaction de reformage catalytique à la vapeur de l'éthanol par un balayage de température de 500 à 650 °C avec un pas de 50 °C, et par un test isothermique est isothermique régénéré en fonction du temps à 500 °C.

Nous avons constaté que pour les catalyseurs à base de nickel supporté sur l'oxyde de cérium, la taille moyenne des particules métalliques est comprise entre 6 à 16 Å, ce qui peut expliquer la différence de taille des particules obtenues après le traitement thermique et la diminution de la surface spécifique notamment pour les catalyseurs à base de nickel et cobalt supportés sur l'oxyde de lanthane.

L'analyse par diffraction des rayons X des échantillons calcinés à 500°C, montre la présence de pics moins intenses attribués de phases métalliques en raison probablement de sa grande dispersion à la surface du catalyseur. Dans le cas des catalyseurs Ni₅La et Ni₅ZrLa on plus de la présence des raies attribués la présence des raies attribuées à la structure spinelle NiLaO₃, la phase pyrochlore La₂Zr₂O₇ vient s'ajouter au système binaire La₂O₃-ZrO₂. Des échantillons à base du cobalt montrent l'absence du cobalt métallique et la présence des pics de l'oxyde de cobalt Co₃O₄ avec la phase pérovskite LaCoO₃. L'introduction de l'oxyde de zirconium à l'oxyde de cérium et l'oxyde de lanthane diminue la taille des cristallites des oxydes mixtes. Les catalyseurs bimétalliques supportés montrent l'absence de la phase d'oxyde de nickel NiO à cause des faibles teneurs en nickel et la bonne dispersion des petites cristallites du catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}Ce, de l'oxyde de cobalt Co₃O₄ de taille des cristallites de 17.89 nm sur l'oxyde de cérium est de 12.92 nm après imprégnation.

La caractérisation des catalyseurs par microscopie électronique à transmission couplée avec Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (MEB-EDS) a révélé que les catalyseurs à base de nickel présentent la formation de gros grains de poreuse et de morphologie différente, et que la répartition du cobalt dans le catalyseur monométalliques supporté sur cérium et/ou zirconium est relativement homogène et dont la teneur en cobalt expérimentale correspond à la valeur théorique. EDS des catalyseurs bimétalliques montrent des teneurs en Ni et Co pour les catalyseurs supportés sur CeO_2 et $\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$, qui sont en accord avec les teneurs théoriques désirées, soit 2.5 et 3.75 % (Ni et Co) et permet de valider la dispersion, la homogénéité et la méthode de synthèse de ce type de catalyseur.

Les profils RTPH₂ ont montré que le catalyseur Ni5Zr est caractérisé par une faible consommation en hydrogène, le Ni5La présentent essentiellement deux maximas, le première à la réduction de NiO en Ni tandis que le second est attribué à la réduction des oxycarbonates ou des groupes hydroxy. Les catalyseurs à base du cobalt et bimétalliques supportés sur La_2O_3 sont caractérisés une réduction séquentielle de Co_3O_4 et LaCoO_3 en Co et La_2O_3 le domaine de température allant de 320°C à 360°C. Concernant le catalyseur Co/ $\text{CeO}_2\cdot\text{ZrO}_2$ on note l'apparition d'un pic à 390°C qui dû à l'interaction entre l'oxyde métallique Co_3O_4 et le support $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. L'introduction de 50 % de l'oxyde de zirconium ZrO_2 diminue la consommation en hydrogène, cette diminution est dûe à la formation l'oxyde mixtes type pyrochlor $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$.

Des tests catalytiques sont alors été réalisés selon ces conditions avec diverses séries de catalyseurs présentés dans les chapitre III, IV et V.

Les catalyseurs à base de nickel et cobalt s'avèrent bénéfiques en termes d'activité et sélectivité catalytique à la réaction de reformage à la vapeur de l'éthanol.

La richesse en cérium et en oxyde de lanthane améliore l'activité catalytique, tout comme la présence des catalyseurs à base de nickel et de cobalt supportés sur CeO_2 et La_2O_3 .

Le test catalytique isothermique Co7.5La montre une conversion de l'éthanol de 85%, un rendement en hydrogène de 36% et une sélectivité de 40%. Après 3 heures la conversion se stabilise à 50% et le rendement l'hydrogène à 25% et la sélectivité à 37% avec un faible rendement en CO, d'éthane et d'éthylène pendant les 6 heures.

Après comparaison, les catalyseurs supportés sur l'oxyde de cérium et l'oxyde de lanthane sont plus actifs et sélectifs en hydrogène par rapport à ceux dopé à l'oxyde de zirconium qui augmente l'acidité de la surface des catalyseurs en favorisent la réaction

déshydrogénation de l'éthanol en acétaldéhyde. On remarque les mêmes résultats sur le catalyseur Co_{7.5}ZrCe qui se désactive après 5 heures avec un rendement et une sélectivité en acétaldéhyde qui augmente avec le temps.

L'effet de la synergie bimétallique entre Ni et Co fait de lui un matériau prometteur dû à la conversion élevée et la sélectivité en hydrogène pour la réaction de vaporeformage .

Sur NiCo/CeO₂ on obtient une conversion maximale de l'éthanol de 66% à 600°C, cependant, une faible partie de l'éthanol a réagi a suivent le chemin (R3), le rendement en hydrogène est de 26.5 % et sélectivité 35.5 %. L'acétone est le produit principale, mais sont également détectées des quantités importantes d'acétaldéhyde (20%) et des traces de méthane (5%) et CH₂CH₂ à 650°C, le rendement de CO est inférieur à 1.25%. Le catalyseur NiCo/CeO₂ subit une désactivation, d'une part une diminution des rendements de l'hydrogène, CO et de CO₂ est observée, d'autre part l'augmentation de l'acétaldéhyde, l'acétone et de l'éthylène.

Le test isothermique obtenu sur la surface des nanoparticules métalliques Ni et Co déposées sur lanthane La₂O₃ à 500 °C montre que le catalyseur atteint une conversion initiale de 58 % d'éthanol pour donner 17.5 % d'hydrogène avec une sélectivité 26 %. Notez que la conversion de l'eau est nulle pendant tout l'essai, ce qui signifie que l'eau est formée par déshydratation de l'éthanol (R7), le CO étant l'un des principaux produits obtenus avec un rendement proche de 22 % et une sélectivité 37.5 %. On note la formation de quantités importantes de CO₂ (14 %), de l'acétaldéhyde (15,5 %) et le méthane est nul. Le catalyseur Ni_{2.5}Co_{3.75}La-Rég réactivé montre la première conversion maximale atteint 64.5%, le rendement en hydrogène (25 %) sélectivité 33%, la diminution de la conversion du l'éthanol est dû à la désactivation en fonction du temps.

L'évolution du débit de gaz secs au cours du temps de réaction a permis d'observer une désactivation du catalyseur. Cette désactivation a été attribuée à deux phénomènes : le premier est la formation de coke à la surface du catalyseur provenant de la polymérisation de C₂H₄ ; le deuxième correspond au frittage de la phase métallique entraînant une chute drastique de l'accessibilité métallique.

Enfin ce travail n'est qu'une modeste contribution à l'étude de système énergétique à base d'hydrogène.

D'un point de vue environnemental, notre étude recommande l'utilisation des procédés de production de l'hydrogène par reformage de l'éthanol. Toutefois, le reformage de l'éthanol peut constituer une solution durable, si sa production respecte l'environnement.

On propose d'étendre notre étude à d'autres systèmes de production d'hydrogène notamment ceux se basant sur la valorisation de la biomasse spécifiquement le bioéthanol. En effet, la biomasse est actuellement considérée comme une source d'énergie ayant le meilleur potentiel pour satisfaire les besoins énergétiques de la société moderne, à la fois dans les pays développés et ceux en voie de développement. Elle peut constituer une source durable pour la production d'hydrogène (à condition que tous les handicaps techniques et technologiques puissent être surmontés).

Annexes

A.1. Diffraction des rayons X de SiC

Le carbure de silicium utilisé pour diluer l'échantillon de catalyseur a une taille (0,42-0,59 mm) légèrement supérieure à celle du catalyseur (0,25-0,42 mm), pour faciliter sa séparation. Cependant, les particules de catalyseur et de SiC se fracturent en raison du frottement entre elles. Lors du tamisage de l'échantillon de catalyseur utilisé, nous récupérons ces particules inférieures à 0,42 mm. Ce mode opératoire permet de récupérer complètement le catalyseur, mais il s'accompagne de résidus de SiC. Pour cette raison, une analyse par diffraction des rayons X du carbure de silicium utilisé pour diluer le catalyseur a également été effectuée; cela nous permettra de rejeter les pics correspondant à ce composé.

Comme on peut le voir sur la figure A.1, le diagramme de diffraction de SiC dépend de la taille des particules de SiC. Pour un échantillon de SiC sous forme de poudre, on observe une multitude de pics, étant les plus intenses pour $2\theta = 34,5; 33,9; 71,6; 59,83$ et $37,93^\circ$. Cependant, lorsque l'échantillon de SiC n'est pas broyé, dans le diffractogramme aux rayons X, seuls trois pics apparaissent à $2\theta = 36,0; 75,5$ et $34,4^\circ$. Il est nécessaire de prendre en compte les deux diffractogrammes pour pouvoir rejeter les pics correspondant au SiC dans les échantillons de catalyseurs usés, car on ne connaît pas la taille du SiC qui accompagne le catalyseur

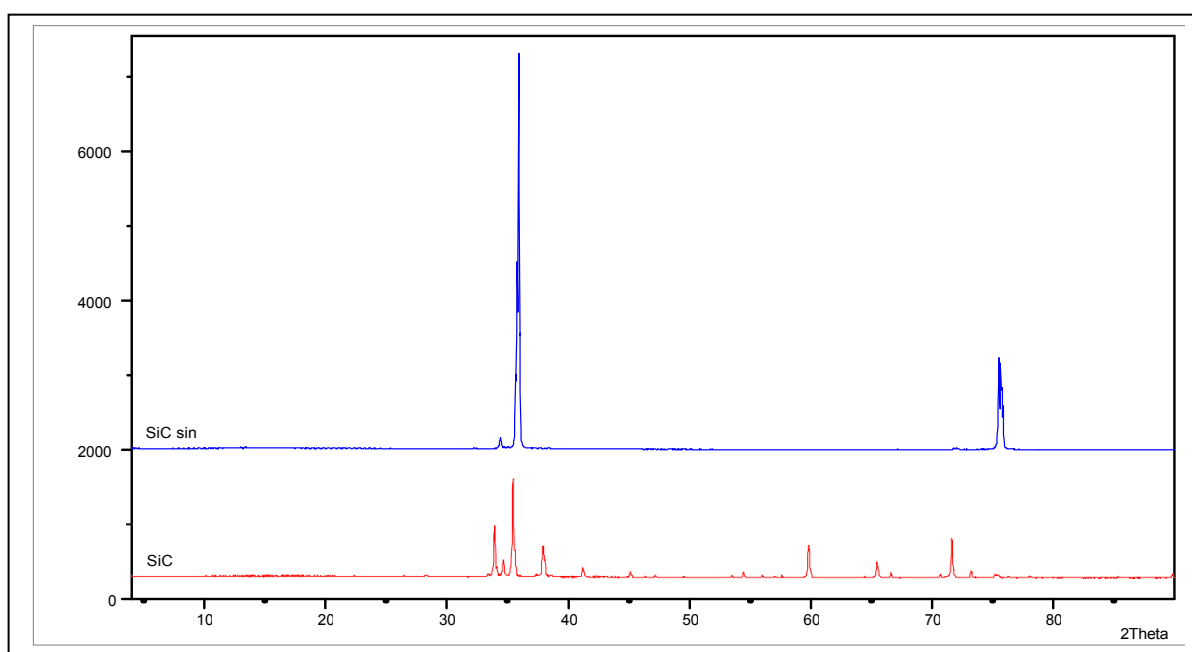


Figure. A.1. DRX du carbure de silicium SiC

Catalizador		RN964														
masa cat del monolito, g	0,10	Tamaño, mm	0,25													
Diluyente	0,0	Bomba	Gris													
Hoja cálculo N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Experimento	IRV442	NM591	nm592	nm593	nm594	nm595	nm596	nm597	nm598	nm599	nm600	nm601	nm602	nm603	nm604	nm605
Date	11/12/2015	11/12/2015	11/12/2015	11/12/2015	11/12/2015	11/12/2015	11/12/2015	11/12/2015	11/12/2015	11/12/2015	11/12/2015	11/12/2015	11/12/2015	11/12/2015	11/12/2015	11/12/2015
chroma hour	11:54	12:22	13:06	13:35	14:04	14:34	15:03	15:33	16:03	16:03	17:02	17:30	17:59	18:27	18:56	19:24
start hour	11:48	12:19	12:19	12:19	12:19	12:19	12:19	12:19	12:19	12:19	12:19	12:19	12:19	12:19	12:19	12:19
integration method	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07
Presión atmosférica, atm	0,60	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80	0,80
T amb, °C	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0
T react, °C	585,0	496,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0	500,0
T box, °C	134,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0
T evaporation, °C	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0
T HEAT	26,0	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0	135,0
He alimentación, ml/min (cr)	263,3	263,2	263,2	263,2	263,2	263,2	263,2	263,2	263,2	263,2	263,2	263,2	263,2	263,2	263,2	263,2
O ₂ , ml/min (cn)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Bomba, ml/min	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
P carga, bar	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00	37,00
H ₂		13283	5871	5121	4503	5415	4975	4046	4860	1836	3287	3791	3899	4308	4070	2846
O ₂		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH ₄		0	0	827	528	698	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1174
CO		112403	20774	5280	14268	17916	15180	8303	14850	15014	11071	10187	15468	18255	10174	11676
CO ₂		180551	110358	78038	82532	80968	73820	51890	68187	60072	56077	59498	62695	66246	52746	57977
CH ₂ -CH ₂		5834	16713	8331	9193	6258	4602	3955	3390	3366	1886	3272	2270	2055	2329	2262
CH ₃ -CH ₃		12009	6471	3996	4013	3131	2246	2100	2331	1691	0	1794	1676	993	1441	1314
H ₂ O	872258	775780	862264	2434569	1070281	931534	951481	2814328	934392	883014	882770	883882	941881	912487	872354	981852
CH ₃ -CH-CH ₂																
CH ₃ -CH ₂ -CH ₃																
HCHO																
CH ₃ OH																
CH ₃ -CHO		11238	20708	21954	31214	41331	39878	19613	37094	30797	27793	32001	32206	34227	26724	29725
CH ₃ -CH ₂ OH	369176	8526	72147	156314	200608	247437	270095	213495	283361	267938	266979	289869	313836	320758	287275	313920
CH ₃ -CO-CH ₃		63713	96307	43988	22715	698	13037	6762	6346	5125	4213	3836	3302	2280	2587	1278
CH ₂ -CH-CHO																
HC ₃ OH																
CH ₃ -COO-CH ₃																
CH ₃ -COOH																
CH ₃ -COO-CH ₂ -CH ₃																

Figure .A.1. Exemple d'un bilan du test isothermique sur Ni₅Ce à 500 °C

gmol/h	Pm	%mol	g/h	ml/min	C	O	mol	mol		Conversion (suma rendimientos), %	100,45
0,535	4	80,45	2,14	263,20	0	0	0,0000	0,0000		Conversion (diferencia entrada-salida), %	98,29
0,000	32	0,00	0,00	0,00	0	2	0,0000	0,0000		Balance de C, %	102,17
0,019	46	2,79	0,85	9,12	2	1	0,0371	0,0185		Balance de O, %	101,31
0,111	18	16,77	2,01	54,85	0	1	0,0000	0,1114		Balance de masa, %	100,00
0,665		100,00	2,8583	327,18			0,0371	0,1300			
#REF!	4		#REF!	#REF!	0	0	#REF!	#REF!			

FLUJOS DE SALIDA PRODUCTOS GAS												
W. F.	ctas norm	% masa	g/h	P Molec	gmol/h	C	O	H	mol C/h	mol O/h	Rendimiento	Selectividad
2,79	36993	3,75	0	2	0,0536	0	0	2	0,0000	0,0000	48,24	49,08
0,80	0	0,00	0	32	0,0000	0	2	0	0,0000	0,0000		
0,84	0	0,00	0	16	0,0000	1	0	4	0,0000	0,0000	0,00	0,00
1,47	165232	16,77	0	28	0,0171	1	1	0	0,0171	0,0171	46,17	45,96
1,10	198606	20,15	1	44	0,0131	1	2	0	0,0131	0,0262	35,32	35,16
0,58	3384	0,34	0	28	0,0004	2	0	4	0,0007	0,0000	1,89	1,88
0,57	6845	0,69	0	30	0,0007	2	0	6	0,0013	0,0000	3,57	3,55
0,69	#####	54,32	2	18	0,0863	0	1	2	0,0000	0,0863		
0,59	0	0,00	0	42	0,0000	3	0	6	0,0000	0,0000	0,00	0,00
0,61	0	0,00	0	44	0,0000	3	0	8	0,0000	0,0000	0,00	0,00
0,51	0	0,00	0	30	0,0000	1	1	2	0,0000	0,0000	0,00	0,00
0,37	0	0,00	0	32	0,0000	1	1	4	0,0000	0,0000	0,00	0,00
0,55	6181	0,63	0	44	0,0004	2	1	4	0,0008	0,0004	2,20	2,19
0,59	5039	0,51	0	46	0,0003	2	1	6	0,0006	0,0003		
0,44	27935	2,83	0	58	0,0014	3	1	6	0,0042	0,0014	11,31	11,25
0,44	0	0,00	0	56	0,0000	3	1	4	0,0000	0,0000	0,00	0,00
0,44	0	0,00	0	46	0,0000	1	2	2	0,0000	0,0000	0,00	0,00
0,54	0	0,00	0	74	0,0000	3	2	6	0,0000	0,0000	0,00	0,00
0,54	0	0,00	0	60	0,0000	2	2	4	0,0000	0,0000	0,00	0,00
0,51	0	0,00	0	88	0,0000	4	2	8	0,0000	0,0000	0,00	0,00
0,43	0	0,00	0	74	0,0000	4	1	10	0,0000	0,0000	0,00	0,00
0,43	0	0,00	0	76	0,0000	3	2	8	0,0000	0,0000	0,00	0,00
0,43	0	0,00	0	86	0,0000	4	2	6	0,0000	0,0000	0,00	0,00
	#####	100,00	2,8583		0				0,0379	0,1317	100,45	100,00

Figure .A. 2. Exemple d'un bilan du test isothermique sur Ni5Ce à 500 °C (30 min)

Catalizador	RN964									
masa cat del monolito, q	0,10	Tamaño, mm	0,25							
Diluente	0,0	Bomba	Gris							
Hoja cálculo N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Experimento	nm581	nm582	NM583	NM584	NM585	NM586	NM587	NM588	NM589	
Date	10/12/2015	10/12/2015	10/12/2015	10/12/2015	10/12/2015	10/12/2015	10/12/2015	12/12/2015	12/12/2015	
roma hour	11:21	11:50	12:19	12:50	13:20	13:49	14:18	14:47	15:15	
start hour	11:17	11:15	12:15	12:15	12:15	12:15	12:15	12:15	12:15	
integration method	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	2015-07	
Presión atmosférica, atm	0,60	0,50	0,70	0,60	0,70	0,60	0,60	0,60	0,60	
T amb, °C	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	15,0	
T react, °C	520,0	502,0	498,0	500,0	550,0	550,0	601,0	601,0	650,0	
T box, °C	136,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	130,0	135,0	
T evaporation, °C	164,0	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0	165,0	
T HEAT	134,0	136,0	136,0	137,0	1366,0	137,0	135,0	135,0	136,0	
He alimentación, ml/min (cr)	263,0	263,0	263,2	263,0	264,2	263,5	263,7	263,5	263,2	
O ₂ , ml/min (cr)	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	
Bomba, ml/min	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	
P carga, bar	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	36,00	
H2			17094	15444	15080	10734	13837	10752	10115	
O2			0	0	0	0	0	0	0	
CH4			0	1322	1387	1264	1410	947	952	
CO			70050	69563	78057	56464	76796	81200	85787	
CO2			307800	278973	246312	232305	211225	189820	157907	
CH2=CH2			1539	4934	4375	4087	4272	3642	7961	
CH3-CH3			17147	6293	3084	2489	2467	2025	2305	
H2O	942790	826720	869037	883301	875209	839651	842303	870987	831504	
CH3-CH-CH2										
CH3-CH2-CH3										
HCHO										
CH3OH										
CH3-CHO			8133	19324	30530	25133	35494	34880	50063	
CH3-CH2OH	453009	455465	8850	44626	47011	49378	46032	54117	29690	
CH3-CO-CH3			16015	34342	10771	7625	7853	9638	9670	
CH2=CH-CHO										
HCOOH										
CH3-COO-CH3										
CH3-COOH										
CH3-COO-CH2-CH3										

Figure A.3. Exemple d'un bilan du test balayage sur Ni5Ce

FLUJOS DE ENTRADA REACTIVOS AL REACTOR										
	dial	gmol/h	Pm	%mol	g/h	ml/min	C	O	H	
HELIO alimentación:	263,2	0,468	4	78,26	1,87	263,20	0	0	0,0000	0,0000
O2:	0,0	0,000	32	0,00	0,00	0,00	0	2	0,0000	0,0000
CH3CH2OH:	0,05	0,019	46	3,10	0,85	10,43	2	1	0,0371	0,0185
H2O		0,111	18	18,64	2,01	62,69	0	1	0,0000	0,1114
Total		0,598		100,00	2,8583	336,32			0,0371	0,1300
HELIO dilución:	#REF!	#REF!	4		#REF!	#REF!	0	0	#REF!	#REF!

Conversión (suma rendimientos), %	87,42
Conversión (diferencia entrada-salida), %	98,43
Balance de C, %	88,99
Balance de O, %	103,87
Balance de masa, %	100,00

FLUJOS DE SALIDA PRODUCTOS GAS														
	cuentas	V. F.	ctas norm	% masa	g/h	P Molec	gmol/h	C	O	H	mol C/h	mol O/h	Rendimiento	Selectividad
H2	17094	2,79	47607	4,27	0	2	0,0610	0	0	2	0,0000	0,0000	54,81	55,69
O2	0	0,80	0	0,00	0	32	0,0000	0	2	0	0,0000	0,0000		
CH4	0	0,84	0	0,00	0	16	0,0000	1	0	4	0,0000	0,0000	0,00	0,00
CO	70050	1,47	102974	9,23	0	28	0,0094	1	1	0	0,0094	0,0094	25,41	29,06
CO2	307800	1,10	338580	30,33	1	44	0,0197	1	2	0	0,0197	0,0394	53,16	60,81
CH2=CH2	1539	0,58	893	0,08	0	28	0,0001	2	0	4	0,0002	0,0000	0,44	0,50
CH3-CH3	17147	0,57	9774	0,88	0	30	0,0008	2	0	6	0,0017	0,0000	4,50	5,15
H2O	869037	0,69	599636	53,72	2	18	0,0853	0	1	2	0,0000	0,0853		
CH3-CH=CH2	0	0,59	0	0,00	0	42	0,0000	3	0	6	0,0000	0,0000	0,00	0,00
CH3-CH2-CH3	0	0,61	0	0,00	0	44	0,0000	3	0	8	0,0000	0,0000	0,00	0,00
HCHO	0	0,51	0	0,00	0	30	0,0000	1	1	2	0,0000	0,0000	0,00	0,00
CH3OH	0	0,37	0	0,00	0	32	0,0000	1	1	4	0,0000	0,0000	0,00	0,00
CH3-CHO	8133	0,55	4473	0,40	0	44	0,0003	2	1	4	0,0005	0,0003	1,40	1,61
CH3-CH2OH	8850	0,59	5230	0,47	0	46	0,0003	2	1	6	0,0006	0,0003		
CH3-CO-CH3	16015	0,44	7022	0,63	0	58	0,0003	3	1	6	0,0009	0,0003	2,51	2,87
CH2=CH-CHO	0	0,44	0	0,00	0	56	0,0000	3	1	4	0,0000	0,0000	0,00	0,00
HCOOH	0	0,44	0	0,00	0	46	0,0000	1	2	2	0,0000	0,0000	0,00	0,00
CH3-COO-CH3	0	0,54	0	0,00	0	74	0,0000	3	2	6	0,0000	0,0000	0,00	0,00
CH3-COOH	0	0,54	0	0,00	0	60	0,0000	2	2	4	0,0000	0,0000	0,00	0,00
CH3-COO-CH2-CH3	0	0,51	0	0,00	0	88	0,0000	4	2	8	0,0000	0,0000	0,00	0,00
CH3-CH2-O-CH2-CH3	0	0,43	0	0,00	0	74	0,0000	4	1	10	0,0000	0,0000	0,00	0,00
CH3-O-CH2-O-CH3	0	0,43	0	0,00	0	76	0,0000	3	2	8	0,0000	0,0000	0,00	0,00
CH3-CO-CO-CH3	0	0,43	0	0,00	0	86	0,0000	4	2	6	0,0000	0,0000	0,00	0,00
Total			1116188	100,00	2,8583			0			0,0330	0,1350	87,42	100,00

Figure .A.4. Exemple d'un bilan du test balayage sur Ni5Ce (test à 500 °C)

Abstract

Hydrogen produced from renewable resources, promises ultimate relief from increased energy demands, air pollution, and rising energy costs. Hydrogen, one of the most abundant elements in nature, can be produced from many feedstocks anywhere in the world. Our energy needs, from transportation to electric power generation, can be satisfied while being less polluting. Additionally, it is the perfect partner for renewable since it offers renewable a means of storage, and his combustion made water.

This work concerned a study on catalytic behaviour of metallic catalysts (Ni, Co or Ni-Co) supported on earth rare oxides CeO_2-ZrO_2 and $La_2O_3-ZrO_2$ in ethanol steam reforming in order to produce hydrogen. Catalyst Ni5Ce and Co7.5La showed a good activity with a good hydrogen yield than Ni5ZrCe and Co7.5LaZr.

Key Word: *Hydrogen; Renewable Energy; Energy Storage; Own Combustible.*

Résumé

Un hydrogène produit à partir des sources renouvelables est une solution pour la demande croissante en énergie, la pollution de l'air et les couts élevés des carburants. L'hydrogène est un des éléments les plus abondants dans la nature et peut être produit à partir de différentes matières premiers partout, en plus c'est le parfait partenaire des énergies renouvelables car c'est un moyen de stockage recyclable et sa combustion ne produit que de l'eau.

Ce travail a pour objectif d'étudier le comportement catalytique des catalyseurs métalliques (Ni, Co ou Ni-Co) supportés sur des oxydes de terres rares CeO_2-ZrO_2 et $La_2O_3-ZrO_2$ dans la réaction de vaporeformage de l'éthanol. Le catalyseur Ni5Ce et Co7.5La a montré une bonne activité avec un bon rendement en hydrogène par apport Ni5ZrCe et Co7.5LaZr.

Mots clé: *Hydrogène; Energie Renouvelable; Stockage d'Energie; Combustible Propre.*

الملخص

الهيدروجين المنتج باستخدام الطاقات المتجددة يعتبر حلاً لتزايد الطلب على الطاقة، تلوث الهواء وارتفاع أسعار الوقود الهيدروجين هو عنصر الأكثر انتشاراً في الطبيعة ويمكن إنتاجه من مواد أولية مختلفة و في كل مكان بالإضافة إلى ذلك هو الرفيق الأمثل للطاقات المتجددة لأنه طريقة تخزين مسترجعة و احتراقه ينتج الماء فقط.

الهدف من هذا العمل هو دراسة السلوك التحفيز الكيمائي للوسائط الكيمائية المعدنية Ni, Co او NiCo معتمدة على أكاسيد الأرض النادرة CeO_2-ZrO_2 و $La_2O_3-ZrO_2$ في تفاعل بخار الماء مع إيثانول، المحفز Ni5Ce و Co7.5La أظهر نشاط جيد مع العائد الهيدروجين جيدة بالنسبة Ni5ZrCe و Co7.5LaZr.

كلمات مفتاحية: *الهيدروجين، الطاقات المتجددة، تخزين الطاقة، وقود نقي.*