

THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE POITIERS

Ecole Doctorale Gay-Lussac : Sciences pour l'environnement
Secteur de Recherche : Chimie Organique, Minérale, Industrielle

Présentée par :

Sérgio RIJO GOMES

INGÉNIEUR CHIMISTE
(I.S.T. Lisbonne)

PRODUCTION D'HYDROGENE PAR REFORMAGE DANS LA BOUCLE EGR

Directeur de thèse : Florence EPRON

Co-directeur de thèse : Nicolas BION

Soutenance prévue le 8 OCTOBRE 2010 devant la Commission d'Examen

JURY

Rapporteurs :

Hélène PERNOT

Yves SCHUURMAN

Professeur, Université Pierre et Marie Curie, Paris

Directeur de Recherche, Université Lyon 1, Lyon

Examineurs :

Gilbert BLANCHARD

Virginie HARLE

Jean-Michel TATIBOUET

Daniel DUPREZ

Florence EPRON

Nicolas BION

Ingénieur, PSA- Peugeot Citroën, Vélizy-Villacoublay

Ingénieur, Rhodia, Aubervilliers

Directeur de Recherche, LACCO, Poitiers

Directeur de Recherche, LACCO, Poitiers

Chargée de Recherche, LACCO, Poitiers

Chargé de Recherche, LACCO, Poitiers

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique (LACCO), UMR 6503 de l'Université de Poitiers, dans le cadre d'une thèse financée par CNRS sur contrat ANR/ADEME.

Je tiens à remercier Mme **Florence EPRON** et Mr **Nicolas BION**, mes directeurs de thèse ainsi que Mr **Daniel DUPREZ**, pour l'encadrement et soutien d'excellence pendant ces trois années de thèse.

J'adresse mes sincères remerciements à Mme **Hélène PERNOT**, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (Paris), et à Mr **Yves SCHURMAN**, Directeur de Recherche à l'Université Lyon 1 (Lyon), pour avoir accepté d'être membres du jury et rapporteurs de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Mr Gilbert **BLANCHARD**, ingénieur PSA à Vélizy-Villacoublay, à Mme **Virginie HARLE**, ingénieur Rhodia à Aubervilliers, et à Mr **Jean-Michel TATIBOUET**, Directeur de Recherche au LACCO (Poitiers), qui m'ont fait l'honneur de siéger à mon jury.

Je voulais aussi remercier le Professeur **Marco DATURI** qui m'a donné l'opportunité d'effectuer un stage d'une période de 2 semaines au Laboratoire de Catalyse et Spectroscopie à Caen.

Je remercie également Mme **Gisèle FRAGNAUD** et Mr **Jacky FRAGNAUD** pour avoir la patience de me faire apprendre la langue française.

Je voulais aussi remercier à **Mehrad TARIGHI**, **Michel CHAUVEAU**, **Jean-Jacques COLIN**, **Tristan BELDI**, et **Bertrand LEROUX**, pour leurs spécificités techniques indispensables, ainsi que tous les membres de l'UMR 6503, étudiants (en particulier **Pierre RIBANNEAU**), permanents (en particulier **Anthony LE VALANT**, mon «frère du vaporeformage») et techniciens, qui m'ont toujours témoigné sympathie et gentillesse et avec qui j'ai passé d'agréables moments. Que tous veuillent trouver ici l'expression de ma reconnaissance et de ma profonde amitié.

MERCI à ma **Famille** pour son soutien : « *A vós, eu dedico todo o meu trabalho* » / *A vous, je dédie tout mon travail.*

Sérgio RIJO GOMES

Poitiers, Juillet 2010

Table des Matieres

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
I. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES	3
I.1. POLLUTION AUTOMOBILE – GENERALITES	3
I.1.1. <i>Impact de l'automobile sur l'environnement</i>	3
I.1.2. <i>Législation</i>	4
I.1.3. <i>Recherche & Développement des technologies</i>	5
I.2. REFORMAGE DE LA RECIRCULATION DES GAZ D'ÉCHAPPEMENT (REFORMED EXHAUST GAS RECIRCULATION, REGR).....	6
I.2.1. <i>Circuit EGR et REGR</i>	6
I.2.2. <i>Réactions caractéristiques du REGR</i>	8
I.2.3. <i>Catalyseurs</i>	9
I.3. VAPOREFORMAGE (STEAM REFORMING, SR)	10
I.3.1. <i>Métaux</i>	11
I.3.2. <i>Supports et promoteurs</i>	12
I.3.3. <i>Mécanisme réactionnel</i>	14
I.4. OXYDATION PARTIELLE (PARTIAL OXYDATION, POX)	15
I.4.1. <i>Métaux</i>	16
I.4.2. <i>Supports et promoteurs</i>	17
I.4.3. <i>Mécanisme réactionnel</i>	17
I.5. REFORMAGE AUTOTHERMIQUE (AUTOTHERMAL REFORMING, ATR)	18
I.6. REFORMAGE A SEC (DRY REFORMING, DR)	18
I.6.1. <i>Métaux</i>	19
I.6.2. <i>Supports et promoteurs</i>	20
I.6.3. <i>Mécanisme réactionnel</i>	21
I.7. DESACTIVATION DES CATALYSEURS DE REFORMAGE.....	23
I.7.1. <i>L'encrassement (carbone et coke)</i>	24
I.7.2. <i>Dégradation thermique</i>	27
I.8. CONCLUSIONS.....	28
I.9. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	29
II. PARTIE EXPERIMENTALE.....	33
II.1. PREPARATIONS DES CATALYSEURS	33
II.1.1. <i>Supports</i>	33
II.1.2. <i>Imprégnation des métaux</i>	34

II.1.3.	<i>Vieillessement</i>	35
II.2.	CARACTERISATION DES CATALYSEURS	35
II.2.1.	<i>Mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption d'hydrogène</i>	35
II.2.2.	<i>Réduction en température programmée (RTP)</i>	37
II.2.3.	<i>Désorption en température programmée (DTP) et oxydation en température programmée (OTP)</i> 37	
II.2.4.	<i>Mesure de la surface spécifique par la méthode BET et estimation de la distribution de la taille des pores par la méthode BJH</i>	38
II.2.5.	<i>Diffraction des rayons X (DRX)</i>	40
II.2.6.	<i>Microscopie électronique à transmission (MET) couplée à une analyse X (EDX)</i>	41
II.2.7.	<i>Spectroscopie Infrarouge (IR)</i>	42
II.2.7.1.	<i>Infrarouge réalisé à Poitiers</i>	42
II.2.7.2.	<i>Infrarouge in-situ réalisé par le LCS à Caen</i>	42
II.2.8.	<i>Analyse élémentaire</i>	43
II.2.9.	<i>Spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES)</i>	44
II.3.	MESURES D'ACTIVITE CATALYTIQUE	44
II.3.1.	<i>Conditions opératoires</i>	44
II.3.2.	<i>Appareillage</i>	45
II.3.3.	<i>Analyse des produits de réaction</i>	48
II.3.4.	<i>Bilan matière : Détermination de la quantité d'eau</i>	49
II.3.5.	<i>Exploitation des résultats</i>	50
II.4.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	50
III.	ETUDE THERMODYNAMIQUE	51
III.1.	MINIMISATION DE L'ENERGIE DE GIBBS : METHODOLOGIE	51
III.1.1.	<i>Phase d'équilibre solide, $C_{\text{graphitique}}(s)$</i>	52
III.1.2.	<i>Produits</i>	52
III.2.	EFFET DE LA TEMPERATURE.....	53
III.2.1.	<i>Enthalpie de réaction et enthalpie globale du système</i>	53
III.2.2.	<i>Distribution des produits</i>	54
III.2.3.	<i>Contribution individuelle des réactifs pour la production d'H_2</i>	55
III.3.	EFFET DE LA PRESSION	58
III.4.	EFFET DE LA DILUTION.....	58
III.5.	CAS PARTICULIERS.....	59
III.5.1.	<i>Absence du CH_4 dans les produits de réaction</i>	60
III.5.2.	<i>Présence de $C_{\text{graphitique}}(s)$ dans les produits de réaction</i>	60
III.6.	CONCLUSIONS.....	62
III.7.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	63

IV. CARACTERISATION DES CATALYSEURS..... 64

IV.1. PRESENTATION DES CATALYSEURS.....	64
IV.1.1. Supports.....	64
IV.1.2. Phase métallique.....	66
IV.2. SURFACE SPECIFIQUE (BET) ET TAILLE DES PORES (BJH).....	67
IV.3. DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX).....	68
IV.3.1. La série Rh/Al(Cex) et le catalyseur Rh/CeZrAl.....	69
IV.3.2. La série Rh/ZLNY(Cex) et le catalyseur Rh/ZrPr.....	70
IV.3.3. La série Rh/AlBa(Cex) et le catalyseur Rh/AlCeLa.....	73
IV.4. ACCESSIBILITE METALLIQUE (CHIMISORPTION D'HYDROGENE).....	75
IV.4.1. La série Rh/Al(Cex) et le catalyseur Rh/CeZrAl.....	76
IV.4.2. La série Rh/ZLNY(Cex) et le catalyseur Rh/ZrPr.....	76
IV.4.3. La série Rh/AlBa(Cex) et le catalyseur Rh/AlCeLa.....	77
IV.5. REDUCTION EN TEMPERATURE PROGRAMMEE (RTP).....	78
IV.5.1. La série Rh/Al(Cex) et le catalyseur Rh/CeZrAl.....	79
IV.5.1.a. Les supports.....	79
IV.5.1.b. L'imprégnation du Rh.....	80
IV.5.1.c. Cas particulier : Rh/Al ₂ O ₃	82
IV.5.2. La série Rh/ZLNY(Cex) et le catalyseur Rh/ZrPr.....	84
IV.5.2.a. Les supports.....	84
IV.5.2.b. L'imprégnation du Rh.....	85
IV.5.2.c. Effet du sel précurseur.....	87
IV.5.2.d. Effet de la méthode d'imprégnation.....	88
IV.5.2.e. Effet de l'ajout de platine.....	88
IV.5.3. La série Rh/AlBa(Cex) et le catalyseur Rh/AlCeLa.....	89
IV.5.3.a. Les supports.....	89
IV.5.3.b. L'imprégnation de Rh.....	90
IV.5.4. Comparaison des différents séries de catalyseurs.....	92
IV.6. INFRAROUGE IN-SITU (IR) : PROPRIETES ACIDO-BASIQUES.....	92
IV.7. CONCLUSION.....	96
IV.8. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	98

V. PERFORMANCES CATALYTIQUES : ACTIVITE, STABILITE ET DESACTIVATION..... 101

V.1. PERFORMANCE DES CATALYSEURS A HAUTE TEMPERATURE (580°C).....	101
V.1.1. Test blanc.....	101
V.1.2. Le choix des métaux.....	102
V.1.3. Le choix des supports.....	104
V.1.3.a. Etude préliminaire.....	104
V.1.3.b. La série Rh(1wt%)/Al(Cex) et le Rh(1wt%)/CeZrAl.....	105
V.1.3.c. La série Rh(1wt%)/ZLNY(Cex) et le Rh(1wt%)/ZrPr.....	107

V.1.3.d.	La série Rh(1wt%)/AlBa(Cex) et le Rh(1wt%)/AlCeLa	110
V.1.3.e.	Effet de la teneur en CeO ₂ sur le rendement en H ₂ et sur la conversion de C ₈ H ₁₈	113
V.2.	PERFORMANCE DES CATALYSEURS A BASSE TEMPERATURE (450°C)	114
V.3.	LES CATALYSEURS RH _(N) (1WT%)/ZLNY ET RH _(N) (1WT%)/ZLNY(CE11)	117
V.3.1.	<i>Effet du sel précurseur (450°C et 580°C)</i>	117
V.3.2.	<i>Effet de la méthode d'imprégnation</i>	119
V.3.3.	<i>Ajout d'un second métal, le Pt</i>	120
V.3.4.	<i>Effet du pourcentage de Rh (450°C et 580°C)</i>	121
V.3.5.	<i>Effet de la quantité de Rhodium</i>	122
V.4.	LIMITE THERMODYNAMIQUE DU RENDEMENT EN H ₂	124
V.5.	SIMULATION DES CONDITIONS INDUSTRIELLES	125
V.5.1.	<i>Vieillessement</i>	126
V.5.1.a.	Caractérisation du catalyseur vieilli	126
V.5.1.b.	Performance catalytique à haute température (580°C).....	127
V.5.1.c.	Performance catalytique à basse température (450°C).....	130
V.5.2.	<i>Manipulation de longue durée</i>	131
V.5.3.	<i>L'ajout d'éthanol</i>	132
V.6.	CONCLUSION.....	134
V.7.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	135

VI. COMPREHENSION DU ROLE DES CO-REACTIFS ET DES ESPECES DE SURFACE SUR LES PERFORMANCES ET SUR LA DESACTIVATION DU CATALYSEUR..... 136

VI.1.	ANALYSE EN REGIME TRANSITOIRE : REACTEUR TUBULAIRE VS OPERANDO	136
VI.1.1.	<i>Tests préliminaires</i>	137
VI.1.1.a.	Test blanc	137
VI.1.1.b.	Conditions standards REGR.....	138
VI.1.2.	<i>Effet du CO₂ dans les conditions REGR</i>	139
VI.1.2.a.	Réacteur tubulaire	139
VI.1.2.b.	Operando.....	140
VI.1.2.c.	Calcul thermodynamique	142
VI.1.3.	<i>Effet de l'H₂O dans les conditions REGR</i>	144
VI.1.3.a.	Réacteur tubulaire	144
VI.1.3.b.	Operando.....	146
VI.1.4.	<i>Effet de l'absence du CO₂ et de l'H₂O dans les conditions REGR</i>	147
VI.1.4.a.	Réacteur tubulaire	147
VI.1.4.b.	Operando.....	149
VI.1.5.	<i>Corrélation entre les espèces de surface et l'activité catalytique</i>	150
VI.1.6.	<i>Effet des co-réactifs à 450°C</i>	152
VI.2.	DESACTIVATION : REVERSIBLE VS IRREVERSIBLE	154
VI.2.1.	<i>Désactivation réversible</i>	155

VI.2.1.a.	Analyse ex-situ «après réaction».....	155
VI.2.1.b.	Analyse in-situ	160
VI.2.2.	<i>Désactivation irréversible</i>	162
VI.2.2.a.	Influence de la coupure de l'H ₂ O et de la coupure du CO ₂ sur la dispersion	163
VI.3.	CONCLUSION.....	164
VI.4.	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	166

VII. STUDY OF MAIN REACTIONS INVOLVED IN REFORMING OF EXHAUSTS GAS

RECIRCULATION (REGR) FOR GASOLINE ENGINES.....		167
VII.1.	EVALUATION OF POSSIBLE HEAT AND MASS TRANSPORT LIMITATIONS	168
VII.1.1.	<i>Effect of mass transfer</i>	169
VII.1.2.	<i>Effect of heat transfer</i>	169
VII.2.	REFORMING REACTIONS (SR, DR AND REGR)	170
VII.2.1.	<i>Steam reforming (SR)</i>	172
VII.2.2.	<i>Dry reforming (DR)</i>	173
VII.2.3.	<i>Reforming of exhaust gas recirculation (REGR)</i>	174
VII.2.4.	<i>Comparison of the H₂ yield in SR, DR and REGR conditions</i>	175
VII.3.	REACTIONS INVOLVING METHANE PRODUCTION OR CONSUMPTION	176
VII.3.1.	<i>Methane formation</i>	176
VII.3.2.	<i>Methane reactivity</i>	178
VII.4.	THERMODYNAMIC STUDY	178
VII.4.1.	<i>Comparison of SR and REGR at 580°C</i>	179
VII.4.2.	<i>Presence of an optimal selectivity to H₂ at medium C₈H₁₈ conversions</i>	181
VII.5.	CONCLUSIONS.....	181
VII.6.	REFERENCES.....	182

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....		183
---	--	------------

Introduction générale

Introduction générale



Depuis plusieurs années, les problèmes liés à l'environnement

prennent de plus en plus d'ampleur dans notre société, si bien qu'aujourd'hui ils constituent l'une des priorités des pouvoirs publics. Un des problèmes majeurs est la pollution atmosphérique causée principalement par l'automobile. En effet, l'accroissement du trafic routier, surtout dans les grandes agglomérations, est la cause première de l'augmentation de la pollution au cours de ces dernières années.

Un regain d'intérêt se manifeste pour les énergies renouvelables *a priori* inépuisables et perturbant moins l'environnement que les énergies fossiles. Par contre, elles sont difficilement disponibles et, dans la majorité des situations, pas encore compétitives sur le plan économique.

La technologie REGR (Reformed Exhaust Gas Recirculation, reformage de la recirculation des gaz d'échappement), qui fait partie intégrante de cette thèse, est « loin d'être » la technologie du futur. En revanche, elle est une technologie de transition qui peut permettre de répondre rapidement, dans les 10 ans à venir, aux exigences du marché sur le plan économique et environnemental. Cette technologie, qui a pour objectif de produire de l'hydrogène dans le circuit de recyclage des gaz d'échappement des véhicules essence, permettra, à terme, de réduire de manière significative la consommation en carburant et les émissions de NO_x, sans changer radicalement les motorisations.

Les travaux de recherche de cette thèse ont été réalisés dans le cadre d'un contrat ANR/ADEME (Programme PREDIT n°06 06 C0137), le projet RECONO ME (REduction de la COnsommation et des NO_x des Moteurs à Essence) auquel sont associés six partenaires : le LACCO (Laboratoire de Catalyse en Chimie Organique, Université de Poitiers), le LMSPC (Laboratoire des Matériaux Surfaces et Procédés pour la Catalyse, Université de Strasbourg), le LCS (Laboratoire de Catalyse et Spectrochimique, Université de Caen), RHODIA (recherches et technologies, Aubervilliers), FAURECIA (Bavans) et enfin, PSA Peugeot Citroën (Vélizy-Villacoublay).

Dans le cadre de ce projet, les tâches de notre laboratoire (LACCO) concernent en particulier la synthèse, la caractérisation et la mesure des performances catalytiques des catalyseurs à base de métaux nobles supportés dans le but de trouver le meilleur compromis entre l'activité, la stabilité et la teneur en métaux précieux des catalyseurs. Notre objectif passe ainsi par le développement d'un catalyseur qui permette d'obtenir 15% d'hydrogène dans la phase gaz, valeur qui permettrait d'assurer un fonctionnement stable du moteur, par reformage de l'essence dans les conditions de gaz d'échappement.

Un premier chapitre bibliographique permettra de présenter le contexte environnemental, les solutions et l'état de l'art des réactions de reformage d'hydrocarbures.

Les techniques de caractérisation et le montage réactionnel utilisés seront présentés dans le chapitre II.

Dans le chapitre III, nous présenterons une étude thermodynamique afin de déterminer la composition de la phase gaz à l'équilibre dans les conditions de travail.

Le chapitre IV est consacré à la présentation et à l'étude des propriétés des catalyseurs, alors que l'étude des performances des catalyseurs, sera présentée dans le chapitre V.

Après le choix de la meilleur formulation catalytique, deux études fondamentales seront développées : la compréhension du rôle des co-réactifs et des espèces de surface sur les performances et sur la désactivation du catalyseur, développé dans Chapitre VI ; et la compréhension du schéma réactionnel pour les conditions de reformage des gaz d'échappement qui fera l'objet du chapitre VII.

Chapitre I
Rappels Bibliographiques

I. Rappels bibliographiques

I.1. Pollution Automobile – Généralités

I.1.1. Impact de l'automobile sur l'environnement

Selon les données de l'Institut français du pétrole (IFP) [1], le parc automobile d'aujourd'hui compte plus d'un milliard de véhicules dans le monde et pendant les vingt prochaines années, le nombre de véhicules en circulation devrait augmenter d'environ 45% (2% par an). Dans les pays en voie de développement, le parc automobile devrait même presque doubler d'ici à 2030 (Fig. I-1).

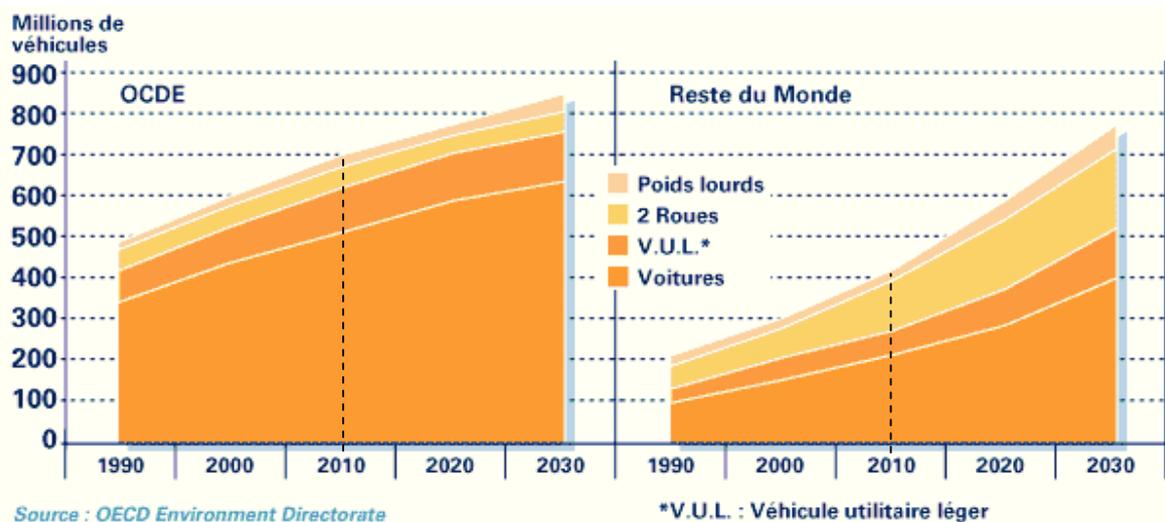


Fig. I-1 : Croissance estimée du parc automobile mondial de 1990 à 2030 [1].

Cette augmentation aura un impact notable sur la croissance de la *consommation pétrolière* et sur *l'environnement*. En 2006, le secteur mondial du transport dépendait à 95% du pétrole, ce qui représentait 55% de la consommation du pétrole (28% de la consommation totale d'énergie) [1].

Parmi les nuisances occasionnées par le transport routier, on distingue : la pollution atmosphérique par émissions de CO (monoxyde de carbone), HC (hydrocarbures imbrûlés), NOx (oxydes d'azote), CO₂ (dioxyde de carbone) et particules ; les émissions sonores ; les déchets liés à la production des véhicules et à leur traitement en fin de vie. Ces polluants rejetés dans l'atmosphère induisent une multitude d'effets néfastes pour la santé et pour l'environnement. Ils jouent un rôle dans la formation de brouillards urbains (SO₂, NOx et CO), de pluies acides (SO₂ et NOx), dans la formation d'ozone troposphérique (NOx, CO et composés organiques volatils), sur l'effet de serre (CO₂) et même directement sur la santé humaine (hydrocarbures imbrûlés, particules, CO, NOx) [2-4].

Les transports routiers ont ainsi, directement ou indirectement, une part de responsabilité dans les problèmes de pollution atmosphérique rencontrés essentiellement dans les grandes agglomérations. Pour faire face à l'augmentation du nombre de véhicules et à leur utilisation de plus en plus intensive, la plupart des gouvernements ont pris des mesures antipollution (législation) qui deviennent de plus en plus strictes au fil du temps.

I.1.2. Législation

Les émissions automobiles font l'objet, dans la plupart des pays industrialisés, de mesures réglementaires : au cours des années, le nombre d'espèces polluantes prises en compte augmente, les limites réglementaires deviennent plus sévères et les pays concernés plus nombreux. Dans l'Union Européenne, les taux limites autorisés sont regroupés sous la dénomination Euro. Les normes d'émission Euro fixent les limites maximales de rejets polluants, pour chaque catégorie de véhicules roulants neufs. Le règlement couvre une large gamme d'émissions polluantes : monoxyde de carbone (CO), hydrocarbures non méthaniques et hydrocarbures totaux (HC), oxydes d'azote (NOx) et particules (PM) [5].

La norme V, entrée en vigueur en 2009, fixe les limites pour les voitures à essence à 1000 mg/Km de CO, 100 mg/Km de HC, 60 mg/Km de NOx (réduction de 25% des émissions par rapport à l'Euro 4), et à 5 mg/Km de particules. La Fig. I-2 représente les étapes de la réduction d'émissions des polluants pour les véhicules légers à essence, depuis l'entrée en vigueur de la norme I (1993), jusqu'à la norme 6 (2014).

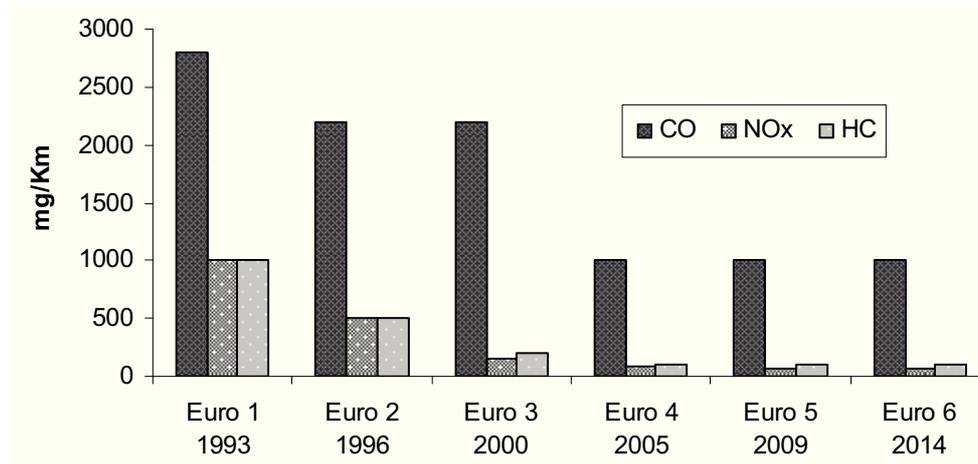


Fig. I-2 : Evolution des limites des rejets en NOx, HC et CO pour un véhicule léger à essence selon la législation européenne EURO I, II, III, IV, V et VI.

La future norme Euro VI devrait entrer en vigueur en 2014 et abaissera notablement les limites d'émission d'oxydes d'azote par les véhicules à moteur Diesel.

Les normes "Euro" ne prennent pas en considération le dioxyde de carbone (CO₂), considéré comme un gaz non polluant. Pourtant, les transports routiers contribuent pour 30% aux émissions de gaz à effet de serre, et cette quantité de CO₂ rejetée dans l'atmosphère continue de croître encore aujourd'hui (même si le rythme s'est ralenti depuis une décennie). Ainsi, à partir de 2012, la Commission Européenne va imposer aux constructeurs automobiles une limite d'émission de CO₂, afin d'atteindre l'objectif moyen de 130 g/km [5].

Comme la production de CO₂ est directement liée à la consommation du véhicule (et accessoirement au rapport H/C du carburant), il "suffit" de consommer moins de carburant pour produire moins de CO₂. En mars 2007, le Conseil européen a approuvé l'objectif d'une proportion minimale contraignante de 10 % de biocarburants dans les carburants destinés au transport, à réaliser d'ici à 2020. Les biocarburants sont considérés comme ayant un effet bénéfique dans le sens où ils

constituent une source d'énergie renouvelable, réduisent les émissions de gaz à effet de serre, et accroissent la sécurité énergétique de l'UE [5].

La législation est aussi un moteur de l'innovation technologique, en ce qui concerne, notamment, la lutte contre la pollution et la dépendance des transports vis-à-vis du pétrole. Cela oblige l'industrie automobile et pétrolière (carburants) à chercher et à développer de nouvelles technologies.

I.1.3. Recherche & Développement des technologies

L'impact de la Recherche et Développement (R&D) sur l'émission de polluants au fil des années est bien notable : une voiture conçue en 2004 émet 4 fois moins de polluants qu'un véhicule de 1993 et 20 fois moins qu'un véhicule de 1980 [1]. Actuellement, les véhicules consomment moins et polluent moins. Cependant, ces diminutions sont compensées par l'accroissement des trafics routiers (Fig. I-1). Dans ce contexte, la R&D est « obligée » de mettre en œuvre des solutions innovantes.

La recherche et développement se focalise surtout sur 3 axes essentiels :

❖ *Amélioration des moteurs et des carburants conventionnels :*

Les améliorations des moteurs conventionnels (à essence et Diesel) sont normalement effectuées dans le but d'optimiser les consommations, en améliorant le rendement. Ces optimisations peuvent être réalisées au niveau par exemple de l'injection, de la distribution variable, de la combustion, du contrôle avancé, du « downsizing », etc. [1,6].

Un exemple typique d'amélioration des carburants est la diminution de la teneur en soufre (surtout dans le gazole) qui suit l'évolution de la réglementation européenne. Ce carburant engendre une diminution des émissions des SO₂ rejetées dans l'atmosphère, contribue à la réduction de la masse de particules émises et permet le maintien des performances des catalyseurs [6]. La recherche pour une conversion profonde des dérivés du pétrole et le développement de nouveaux additifs/bio-additifs (ETBE, éthanol...), permettent respectivement une meilleure exploitation du pétrole et une amélioration de l'adéquation moteur/carburant/environnement [1].

❖ *Procédés de post-traitement :*

Le système traditionnel utilisé dans la dépollution automobile des véhicules à essence, développé il y a plus de deux décennies, est le catalyseur dit « trois voies » [7]. Ce catalyseur doit à la fois réaliser l'oxydation de CO et des HC, et la réduction des NOx. Les régimes riches (mélanges réducteurs, par exemple en phase d'accélération) favorisent la réduction des NOx. En revanche les mélanges pauvres (mélanges oxydants, par exemple en phase de décélération) favorisent l'oxydation des HC et de CO.

Le filtre à particules et les procédés *DeNOx* (le piège à NOx, la réduction sélective des NOx, etc.) sont des procédés de post-traitement appliqués aux motorisations Diesel [8].

❖ *Conception de moteurs et de carburants alternatifs :*

Divers procédés ont été développés ces dernières années. Parmi eux, on distingue essentiellement (i) les *motorisations électriques*, qui peuvent fonctionner à partir d'une batterie (stockage d'énergie électrique) [9,10] ou à partir d'une pile combustible (capable d'utiliser diverses

combinaisons de fuel : hydrocarbures, hydrogène, ou alcools) [11,12], (ii) les *motorisations hybrides* [10] dotées à la fois d'un moteur thermique et d'un moteur électrique couplé à une batterie, et enfin (iii) les *moteurs dédiés à un carburant alternatif* (GNV, GPL, H₂, diméthyl-éther, méthanol, etc.) [1].

Un regain d'intérêt se manifeste pour les énergies renouvelables *a priori* inépuisables et perturbant moins l'environnement que les énergies fossiles. Par contre, elles sont difficilement disponibles et, dans la majorité des situations, pas encore compétitives sur le plan économique.

La technologie REGR (Reformed Exhaust Gas Recirculation, reformage de la recirculation des gaz d'échappement), qui sera présentée dans le prochain sous-chapitre (1.2), et qui fait partie intégrante de cette thèse, est « loin d'être » la technologie du futur. En revanche, elle est une technologie de transition qui peut permettre de répondre rapidement, dans les 10 ans à venir, aux exigences du marché sur le plan économique et environnemental. Cette technologie, qui a pour objectif de produire de l'hydrogène dans le circuit de recyclage des gaz d'échappement des véhicules essence, permettra, à terme, de réduire de manière significative la consommation en carburant et les émissions de NOx.

1.2. Reformage de la recirculation des gaz d'échappement (Reformed Exhaust Gas Recirculation, REGR)

1.2.1. Circuit EGR et REGR

La recirculation des gaz d'échappement, communément appelée EGR (*Exhaust Gas Recirculation*), est une technologie de dépollution pour les moteurs à combustion interne développée initialement par General Motors dans les années 70. Ce procédé consiste à faire circuler une partie des gaz d'échappement dans le moteur, comme le montre la Fig. I-3.

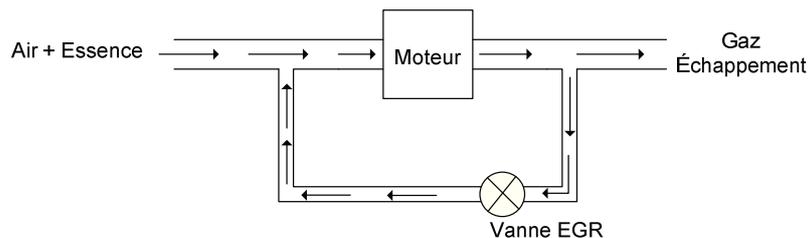


Fig. I-3 : Circuit EGR.

L'utilisation d'EGR en fonctionnement homogène stœchiométrique à essence permet de réduire [13]:

- ❖ la sensibilité du moteur au cliquetis et ainsi de réduire la consommation ;
- ❖ les transferts thermiques et le pompage à faibles charges et à charges partielles afin d'améliorer le rendement du moteur ;
- ❖ les émissions de NOx par une combustion à basse température (augmentation de la capacité calorifique de la charge présente dans le cylindre).

Pour des applications en mélanges pauvres pour lesquelles le procédé DeNOx devient nécessaire, l'utilisation d'EGR permet également de réduire les émissions de NOx de manière significative, par diminution de la concentration en oxygène (effet de dilution) dans la charge.

Actuellement, les systèmes EGR sont présents sur la grande majorité des moteurs Diesel, mais ils restent peu développés pour les moteurs à essence pour lesquels les gains sont limités par la faible quantité d'EGR admissible. Des réductions importantes d'émissions sont réalisées, jusqu'à 15% à 20% d'EGR, taux maximal admissible pour un moteur à charge partielle. Une dilution excessive détériore la qualité de la combustion et même provoque des défauts d'allumage [3,13,14].

Une des solutions envisagées pour améliorer la tolérance à l'EGR est d'enrichir le mélange à l'admission par de l'hydrogène. La technique la mieux adaptée pour une application sur véhicule est le reformage catalytique des gaz d'échappement recirculés, afin de produire l'hydrogène nécessaire à l'amélioration du fonctionnement du moteur *in-situ* (Fig. I-4).

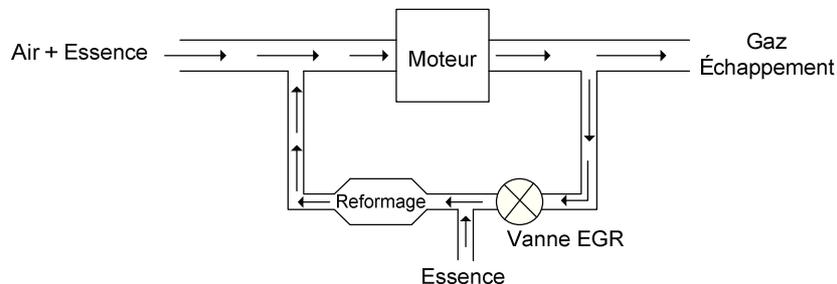


Fig. I-4 : Circuit REGR.

Cette technique, appelée REGR (*Reformed Exhaust Gas Recirculation*), a été développée par l'Université de Birmingham, à partir des années '80, et est encore en phase de recherche.

En fait, l'hydrogène possède une limite basse d'énergie d'ignition et un grand pouvoir calorifique (120 MJ/Kg comparés aux 44 MJ/Kg de l'essence), permettant une ignition facile du mélange hydrogène/hydrocarbures, et d'offrir ainsi divers avantages, même à faible concentration d'hydrogène [15-20], à savoir :

- ❖ Augmentation de la tolérance EGR (amélioration de la stabilité de la combustion) ;
- ❖ Amélioration de l'efficacité thermique ;
- ❖ Réduction de la consommation en carburant ;
- ❖ Réduction des contaminants (hydrocarbures, CO, CO₂ et particules) par augmentation du rapport H/C du fuel ;
- ❖ Réduction des « points chauds », qui sont les grands responsables de la formation des NOx;
- ❖ Amélioration de la performance des procédés de post-traitement (réduction catalytique sélective des NOx) [19].

Enfin, pour être mis en évidence ce procédé n'implique pas de changement radical des motorisations actuelles, ni d'être muni d'un équipement additionnel pour stocker de l'eau et de l'air (source d'oxygène). La vaporisation de l'essence injectée (Fig. I-4) est effectuée grâce à la chaleur des gaz d'échappement [16].

I.2.2. Réactions caractéristiques du REGR

La composition des gaz d'échappement automobiles dépend étroitement des conditions d'utilisation du moteur (état et charge du véhicule, régime de rotation du moteur, accélérations et décélérations...). Des valeurs moyennes ont cependant pu être établies sur un moteur à essence (Tab. I-1).

Tab. I-1 : Composition moyenne des gaz d'échappement d'un moteur à essence, 1992 [3].

Composition	N ₂	CO ₂	H ₂ O	O ₂	CO	H ₂	HC	NO	N ₂ O	SO ₂
Min.	70%	10%	10%	0.2%	0.1%	0.5%	0.5%	0.01%	—	15 ppm
Max.	75%	13.5%	12%	2%	6%	2%	1%	0.4%	<100 ppm	60 ppm

Note : La valeur élevée en SO₂ s'explique par les teneurs en S des carburants en 1992.

Les composés prédominants rencontrés dans les gaz d'échappement sont : N₂, H₂O, CO₂, O₂ et CO. Ainsi, si l'on représente l'essence injectée dans la boucle EGR par l'isooctane (C₈H₁₈), les réactions principales qui participent à la production d'hydrogène, sont respectivement : le *vaporeformage* (Steam reforming SR) (1), le *reformage à sec* (Dry reforming DR), (2) *l'oxydation partielle* (Partial oxidation POx) (3) et/ou *l'oxydation complète* (Complete oxidation Cox) (4), illustrées dans le Tab. I-2. Évidemment, le schéma réactionnel de ce système est complexe, et d'autres réactions secondaires sont inévitables, notamment : la réaction de *water gas shift* (WGS) (6), les réactions de méthanisation (7), (8), (9), les réactions de craquage (6), (10), de gazéification du carbone (11), etc.

Tab. I-2 : Réactions typiques du reformage des gaz d'échappement.

Vaporeformage (SR)	$C_8H_{18} + 8H_2O \rightarrow 8CO + 17H_2$	$\Delta H^\circ = 1310 \text{ KJ mol}^{-1}$	(1)
Reformage à sec (DR)	$C_8H_{18} + 8CO_2 \rightarrow 16CO + 9H_2$	$\Delta H^\circ = 1639 \text{ KJ mol}^{-1}$	(2)
Oxydation partielle (POx)	$C_8H_{18} + 4O_2 \rightarrow 8CO + 9H_2$	$\Delta H^\circ = -625 \text{ KJ mol}^{-1}$	(3)
Oxydation complète (COx)	$C_8H_{18} + \frac{25}{2}O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$	$\Delta H^\circ = -5065 \text{ KJ mol}^{-1}$	(4)
Water Gas Shift (WGS)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	$\Delta H^\circ = -41 \text{ KJ mol}^{-1}$	(5)
Craquage	$C_8H_{18} \rightarrow 8C + 9H_2$	$\Delta H^\circ = 391 \text{ KJ mol}^{-1}$	(6)
Méthanisation I	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	$\Delta H^\circ = -206 \text{ KJ mol}^{-1}$	(7)
Méthanisation II	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	$\Delta H^\circ = -165 \text{ KJ mol}^{-1}$	(8)

Méthanisation III	$C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$	$\Delta H^\circ = -75 \text{ KJ mol}^{-1}$	(9)
Boudouard	$2CO \leftrightarrow C + CO_2$	$\Delta H^\circ = -172 \text{ KJ mol}^{-1}$	(10)
Gazéification du carbone	$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$	$\Delta H^\circ = 131 \text{ KJ mol}^{-1}$	(11)

La réaction entre l'hydrocarbure et l'eau, le vaporeformage (1), présente la stœchiométrie la plus favorable pour la production d'hydrogène (17 mol H_2 / mol C_8H_{18}). En revanche, c'est une réaction favorisée à hautes températures à cause de sa forte endothermicité. La réaction de reformage à sec (2) est encore plus endothermique. Elle consomme une partie de l'hydrocarbure et du CO_2 , et peut apporter de l'hydrogène au système. Par contre, les réactions de combustion entre l'hydrocarbure et l'oxygène, le POx (3) et le COx (4) sont exothermiques. Ces réactions couplées aux réactions de reformage, (1) et (2), fournissent de l'énergie au système réactionnel, en permettant d'obtenir un bon rendement en hydrogène à des températures plus basses. Cependant, pour les moteurs à essence, qui opèrent dans les conditions proches de la stœchiométrie, la quantité d'oxygène présente dans les gaz d'échappement (~1%), n'est pas suffisante pour apporter, par une réaction d'oxydation, la chaleur nécessaire pour compenser l'endothermicité des autres réactions; ainsi, le système reste globalement endothermique. Deux désavantages sont associés à ce problème [21] :

- ❖ La température des gaz d'échappement est normalement inférieure à 600°C, contrairement à la température optimale de la réaction de vaporeformage (> 600°C) ;
- ❖ Il faut une longue phase de démarrage en quasi-absence d'oxygène car les réactions d'oxydation sont très rapides par rapport aux réactions endothermiques.

Toutefois, si nécessaire, de l'air supplémentaire (source d'oxygène) peut être ajouté au circuit REGR, de façon à promouvoir les réactions d'oxydation [17].

1.2.3. Catalyseurs

La « clef » pour l'application de la technologie REGR passe par la recherche d'un catalyseur actif et stable, spécialement pour la réaction principale recherchée, le vaporeformage, avec une bonne conversion de l'hydrocarbure à des températures les plus basses possibles. Les performances des catalyseurs sont fonction des propriétés des supports mais aussi des propriétés des métaux. Le choix du métal et du support paraît essentiel pour formuler un système catalytique actif, sélectif et stable.

Dans la littérature, on trouve peu d'informations sur les formulations catalytiques potentielles pour les conditions REGR. La plupart des travaux réalisés, émanant principalement de l'Université de Birmingham, concernent les effets du REGR dans le moteur, et ne traitent pas de l'optimisation du catalyseur, donc de la partie reformeur. Quelques études réalisées par Tsolakis et coll. [16,18,20,21] jusqu'en 2005, décrivent un catalyseur à base de métaux nobles (sans nickel) supportés sur des oxydes métalliques ; cependant il n'a pas été donné plus d'information. Peu après, en 2006, Tsolakis et coll. [22], décrivent un catalyseur du type Rh(1%)/CeO₂-ZrO₂(50:50). Peucheret et coll. [23], également de l'Université de Birmingham, ont travaillé sur la tolérance au soufre du système REGR à essence (le propane a été utilisé comme molécule modèle). Après le test de 50 catalyseurs potentiels dont la composition n'a pas été divulguée utilisant différentes natures de métaux, pourcentages, et

compositions de supports, ces auteurs ont observé que le catalyseur le plus actif était le $Pt(2\%)-Rh(1\%)/(30\%)CeO_2-ZrO_2/Al_2O_3$. Selon eux, la fonction du Pt était d'induire le *light-off* des réactions d'oxydation, mais les «composants-clefs» pour la production d'hydrogène étaient le Rh et la cérine. La zircone stabilise la cérine et les métaux précieux, particulièrement le Rh. Celui-ci joue aussi un rôle dans l'interaction avec l'alumine.

Pour comprendre l'effet des métaux, le rôle des supports et des promoteurs, le mécanisme de la réaction et les effets de désactivation, la recherche bibliographique a porté sur les réactions principales du REGR : vaporeformage, oxydation partielle, et reformage à sec.

De nombreuses études ont été publiées récemment, qui concernent la production d'hydrogène à partir d'alcools, plus spécifiquement l'éthanol et le méthanol. Cependant, dans cette étude bibliographique nous nous limiterons aux hydrocarbures de types paraffines qui sont les plus représentatifs de l'essence (Tab. I-3).

Tab. I-3 : Composition moyenne des carburants [24].

Composition (% vol.)	essence	diesel	jet
paraffines	45	55	60
oléfines	8	2	2
naphènes	12	16	20
aromatiques	35	27	18
soufre (wt%)	0.005	0.005	—

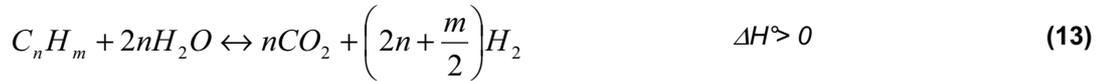
Normalement, la molécule modèle pour représenter l'essence ($C_{7.93}H_{14.83}$) [25] est l'isooctane (C_8H_{18} , indice d'octane 100%). Dans une étude réalisée par Ming et coll. [26] sur le vaporeformage d'hydrocarbures liquides, les auteurs ont comparé l'effet de l'isooctane à celui de l'essence commerciale. Ils ont observé qu'avec l'essence commerciale, il y a une désactivation et une conversion incomplète qui n'a pas été vérifiée dans le cas de l'isooctane. Cette différence a été expliquée par le fait que pour reformer les aromatiques (environ 35%), il faut des températures plus élevées que pour les paraffines. En plus, la présence des aromatiques augmente la quantité d'éthylène dans les produits de réaction (précurseurs de coke) conduisant à une diminution de l'efficacité du reformage.

1.3. Vaporeformage (Steam reforming, SR)

De tous les procédés conventionnels de conversion d'hydrocarbures en hydrogène (ou gaz enrichi en hydrogène) : vaporeformage (SR), oxydation partielle (POx), reformage autotherme (ATR) et reformage à sec (DR) – le SR est le plus efficace avec un rapport H_2/CO (~3 : 1) plus grand [27,28]. Par exemple, le reformage du pétrole brut conduit à des concentrations d'hydrogène comprises entre 70% et 80% (base sèche) alors que le POx ou l'ATR en produisent seulement 40% à 50% [26].

Cependant, à cause de son endothermicité importante, le procédé de SR nécessite une source de chaleur externe, et les pertes d'énergie associées constituent un grand désavantage.

Les réactions mises en jeu, (12) et (13), forment comme sous-produits les oxydes de carbone CO et CO₂ [29]. Selon l'hydrocarbure utilisé, 50% à 67% de l'hydrogène produit viendrait de l'eau [30].



Ce sont des réactions réversibles, mais sous conditions favorables de vaporeformage (haute température et basse pression), la conversion des hydrocarbures est irréversible, sauf quand $n = 1$ [31]. D'autres réactions, comme la réaction de *water gas shift*, de *cokage* et les réactions de méthanisation, peuvent également se produire [29].

1.3.1. Métaux

Les métaux les plus utilisés pour le SR des hydrocarbures sont essentiellement ceux des groupes 8, 9 et 10 (Ni, Co, Ru, Pt, Pd, Rh, etc) [24]. Pendant plusieurs années, le Ni supporté sur alumine ou aluminate de magnésium a été le catalyseur le plus utilisé dans l'industrie. Ce métal présente un bon rapport entre son activité et son coût [26,31]. Cependant la formation de coke [32] et l'empoisonnement par le soufre [33,34] sont les deux grands problèmes associés aux catalyseurs à base de Ni. Une des solutions pour minimiser ces obstacles passe par la modification de la phase métallique, en particulier par l'addition d'un deuxième métal au Ni : Co, Mo, Re, Pd, Sr [34-37].

Une revue récente sur la production d'hydrogène [24], a montré un intérêt accru ces dernières années pour l'utilisation des métaux nobles pour le SR des hydrocarbures liquides, malgré leur prix élevé. En effet, ils présentent une plus grande activité à basse température que les catalyseurs à base de Ni, et préviennent de façon plus efficace le dépôt de carbone, en retardant le processus de nucléation [33]. Parmi les métaux nobles actifs pour le SR, on distingue en particulier : Rh, Ru, Pd et Pt.

Le Tab. I-4 montre quelques exemples de l'ordre d'activité des principaux métaux utilisés dans le SR d'hydrocarbures, pour différents types de molécules et différentes températures.

Tab. I-4 : Ordre d'activité des principaux métaux utilisés dans le SR d'hydrocarbures.

Auteur (et coll.)	Molécule modèle	T (°C)	Ordre d'activité des métaux
Kusakabe [38]	méthane	500	Rh > Ru > Pt > Ni
R.-Nielsen [39]	éthane	500	Rh, Ru > Ni, Pd, Pt > Re > (Ni _{0.7} Cu _{1.3}) > Co
Duprez [40]	propane	450	(Rh-Pt) > Rh >> Pt ~ 0
Gandhi [41]	propane/propène	450	Rh ~ Ir > Pt > Co > Ru > Ni ~ Re
Duprez [42-45]	toluène	440	Rh > Pd > Pt > Ni > Ir

L'ordre d'activité des métaux diffère selon la molécule étudiée et la température de réaction, cependant, globalement, le Rh est le métal le plus actif.

Le travail réalisé au laboratoire par Duprez et coll. [40] a montré que le Pt supporté sur Al_2O_3 et sur $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ ne présente aucune activité pour le SR du propane (450°C). Cependant, le système bimétallique Rh-Pt présente une activité supérieure à celle du Rh monométallique (Tab. I-4). Ce phénomène a été attribué à un effet de synergie entre les deux métaux.

Gandhi et coll. [41] ont constaté que pour des pressions partielles élevées du mélange propane/propène, le Rh et l'Ir sont les métaux les plus actifs (Tab. I-4). Par contre, quand la pression partielle du mélange diminue, ils ont mis en évidence un changement de l'ordre d'activité : $\text{Pt} > \text{Rh} > \text{Ir}$. Ainsi, selon ces auteurs, l'activité du Pt semble être inhibée quand la concentration en hydrocarbures est élevée. Ils ont aussi montré que les métaux actifs en SR (notamment le Rh) sont en général peu actifs en WGS.

La taille des particules métalliques joue aussi un rôle important dans l'activité. Selon plusieurs auteurs, les petites particules (plus grande dispersion) favorisent la réaction de SR et la réaction de WGS [40,46,47]. En revanche, d'autres auteurs ont noté que pendant le SR du méthane sur Ni, la vitesse de dépôt de filaments de carbone est supérieure pour les catalyseurs contenant de petits cristallites de métal [33,48,49]. Quoiqu'il en soit, il faut noter que l'obtention d'une bonne dispersion métallique dépend non seulement du type de métal mais aussi d'autres facteurs externes, telles que la nature du support, la technique d'imprégnation, les conditions de calcination, etc...

1.3.2. Supports et promoteurs

Le choix du support est prépondérant pour la stabilité du catalyseur. En effet, le rôle du support peut favoriser de façon directe ou indirecte :

- ❖ la dispersion métallique ;
- ❖ les propriétés électroniques du métal ;
- ❖ la résistance au frittage ;
- ❖ la résistance au coke ou au soufre ;
- ❖ l'activité (par participation directe dans la réaction), et la sélectivité en hydrogène (par exemple par inhibition des réactions de méthanisation) ;
- ❖ ...

Selon Navarro et coll. [24], si une des solutions pour minimiser le dépôt de carbone passe par la modification de la phase métallique, une autre non moins importante, passe par l'amélioration de l'adsorption de l'eau sur le support. Pour eux, cette amélioration peut être effectuée par l'addition d'alcalins et/ou alcalino-terreux au support, et plus particulièrement le potassium ou les oxydes de magnésium.

Les études sur le SR réalisées entre 350°C et 500°C en présence de Pd ou Pt supporté sur CeO_2 et Al_2O_3 ont été étendues aux hydrocarbures légers (méthane et éthane) et aux hydrocarbures lourds (butane, hexane, 2,4-diméthylhexane, octane, cyclohexane, benzène et toluène) [50]. Alors que le changement de métal du Pd au Pt conduit seulement à une légère modification des propriétés catalytiques, l'effet du support est beaucoup plus marqué. Le Pd/ CeO_2 conduit à des taux de conversion et des sélectivités élevés pour la plupart des réactions, comparé au Pd/ Al_2O_3 .

Matsumura et coll. [51] ont étudié l'effet du support ZrO_2 , Al_2O_3 et SiO_2 , avec 20 wt% Ni, pour le SR du méthane à basses températures (500°C). Ils ont vérifié que le ZrO_2 est le support le plus performant car il présente la capacité d'adsorber l'eau à 500°C. Les auteurs expliquent que la présence de groupes hydroxyles à la surface du ZrO_2 contribue significativement au vaporeformage à 500°C.

Roh et coll. [52] ont fait une comparaison de catalyseurs au Ni (15 wt.%) sur différents supports (SiO_2 , Al_2O_3 , $MgAl_2O_4$, CeO_2 , ZrO_2 , $Ce-ZrO_2$) en vaporeformage du méthane (750°C). Ils ont montré que l'activité et la stabilité du catalyseur Ni/ SiO_2 , sont les plus faibles, suivi du Ni/ Al_2O_3 . Par contre, le catalyseur Ni/ $MgAl_2O_4$ présente une plus grande stabilité, due d'après ces auteurs à la basicité du support qui favorise l'adsorption d'oxydants, diminuant ainsi la formation de coke. Ni/ CeO_2 ne montre pas une très forte activité, mais sa stabilité est élevée. Ni/ ZrO_2 présente une bonne activité et une bonne stabilité thermique, mais c'est le catalyseur Ni/ $Ce-ZrO_2$ (sol-gel) qui montre la plus grande activité et stabilité. Selon les auteurs, ces résultats sont liés aux propriétés du support : capacité de stockage d'oxygène élevée (les fortes interactions entre le Ni et le support rendent la cérine plus réductible, favorisant la mobilité d'oxygène pendant la réaction) et son caractère basique.

De nombreuses études affirment que l'ajout de cérine au support augmente la performance en vaporeformage [40,53] pour une large gamme d'hydrocarbures, y compris l'essence et le Diesel [54,55]. En effet, cet oxyde présente de bonnes propriétés rédox, Ce^{4+}/Ce^{3+} (CeO_2/Ce_2O_3), et une capacité de stockage d'oxygène élevée, ce qui favorise la mobilité des oxygènes, favorisant la gazéification du coke sur le métal et à l'interface métal-support. D'autres avantages sont associés à l'ajout de la cérine :

- amélioration de l'activité dans la réaction d'oxydation du CO [56] ;
- promotion de la réaction de water gas shift [57] ;
- stabilisation de la dispersion du métal noble [58] ;
- minimisation du frittage thermique sur les supports d'alumine [58].

Ces effets bénéfiques sont aussi liés à la forte interaction entre les métaux nobles et la cérine. L'ajout de cérine est normalement réalisé soit sur l'alumine, soit sur la zircone, en formant les oxydes mixtes du type: $CeO_2-Al_2O_3$, $Ce_xZr_{1-x}O_2$ et $Ce_xZr_{1-x}O_2-Al_2O_3$ [59]. Ceux-ci améliorent les propriétés physico-chimiques décrites ci-dessus et offrent une plus grande activité comparées à la cérine seule, probablement due à une réductibilité plus élevée [60].

Kusakabe et coll. [38] ont étudié l'effet des oxydes mixtes $Ce_xZr_{1-x}O_2$ sur le SR du CH_4 pour des températures comprises entre 500°C et 800°C. Le Ni (10 wt.%) a été le métal utilisé. Ils ont trouvé que pour des températures basses (500°C à 600°C) et pour des hautes températures (800°C) le classement des supports, basé sur la conversion du méthane, était le suivant (Tab. I-5) :

Tab. I-5 : Ordre d'activité (basé sur la conversion du méthane) des supports mixtes de $Ce_xZr_{1-x}O_2$ pour le vaporeformage du méthane à 500°C et à 800°C.

T (°C)	Oxydes mixtes de $Ce_xZr_{1-x}O_2$
500 - 600	$Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2 > ZrO_2 \approx Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2 > Ce_{0.50}Zr_{0.50}O_2 = 0$
800	$Ce_{0.50}Zr_{0.50}O_2 > Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2 \approx Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2 > ZrO_2$

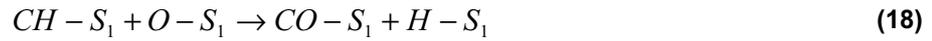
Selon les auteurs, pour des températures élevées, l'activité des oxydes mixtes est dépendant des propriétés de structure – cubique ($Ce_{0.50}Zr_{0.50}O_2$), tetragonale ($Ce_{0.15}Zr_{0.85}O_2$ et $Ce_{0.25}Zr_{0.75}O_2$) et monoclinique (ZrO_2). Par ailleurs, pour des basses températures, aucune corrélation n'a été établie.

En dehors de la cérine, d'autres auteurs ont montré que l'ajout de lanthanides au support (ex. La et Yb) améliore significativement l'activité et la stabilité, et diminue la formation de carbone [61,62].

1.3.3. Mécanisme réactionnel

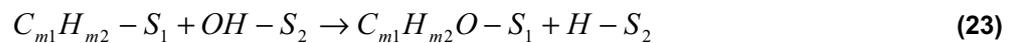
Le mécanisme réactionnel du vaporeformage est fortement dépendant des sites métalliques actifs et de la nature du support.

Wei et Iglesia [63] ont étudié le mécanisme réactionnel du SR du méthane sur le catalyseur Ni/MgO. Ils ont trouvé que la vitesse de réaction est proportionnelle à la pression partielle du méthane, mais indépendante du co-réactif (H_2O). Ainsi, la réaction est seulement limitée par l'étape d'activation de la liaison C–H (1). En accord avec cette étude, Navarro et coll. [24] ont proposé le mécanisme suivant :



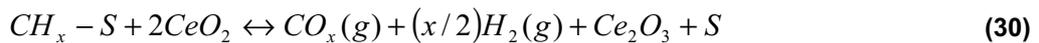
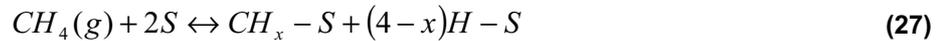
où S_1 correspond à un atome de Ni de surface (site actif). Selon ce mécanisme monofonctionnel, l' H_2O réagit avec le site actif pour conduire à la formation d'hydrogène gazeux et d'oxygène adsorbé ; le méthane s'adsorbe de façon dissociative sur le site actif, en conduisant à la formation du groupe méthyle. Celui-ci subit une succession d'étapes de déshydrogénation. Les espèces adsorbées $CH-$, ainsi formées, vont ensuite réagir avec l'oxygène adsorbé, en conduisant aux produits gazeux : CO et H_2 . C'est un mécanisme simplifié, qui ne prend pas en compte, par exemple, la formation de CO_2 et/ou la réaction de WGS, mais qui montre que l'activation de l'hydrocarbure et l'eau sur les mêmes centres actifs peut être envisagée (mécanisme monofonctionnel).

Cependant, Praharsu et coll. [64], à l'issue de l'étude cinétique du SR de l'isooctane sur le catalyseur Ni/ Al_2O_3 ont trouvé un mécanisme bifonctionnel avec adsorption dissociative de l'isooctane (21) sur le métal (S_1) et de l'eau sur le support (S_2) (22). Dans ce mécanisme il y a aussi formation d'espèces intermédiaires de type C_xH_yO (23), (24) :





Globalement, la plupart des auteurs affirment que le mécanisme du vaporeformage est plutôt bifonctionnel [65-68], notamment quand le support contient des composants réductibles (spécialement CeO_2). Ceux-ci jouent un rôle primordial dans l'activation de l'eau par l'intervention d'un mécanisme rédox et dans la mobilité des oxygènes (et/ou groupes OH) à la surface du catalyseur :



Les supports réductibles facilitent la mobilité de l'oxygène adsorbé jusqu'au métal. L'oxygène réagit ensuite avec les espèces CH_x adsorbées sur le métal (30) ce qui conduit aux produits gazeux : CO_x et H_2 . Puis le support est ré-oxdé grâce à la réaction avec l'eau. Kurungot [68] a ainsi proposé un mécanisme de type de Mars-van Krevelen illustré par la Fig. I-5

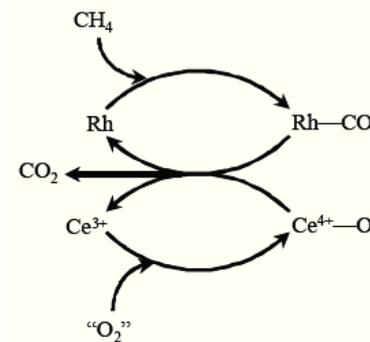


Fig. I-5 : Rôle de CeO_2 dans le mécanisme bifonctionnel du vaporeformage [68].

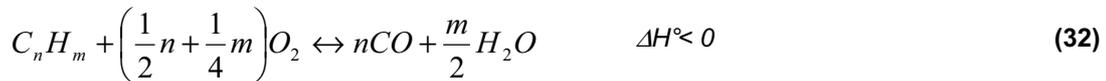
Selon Duprez et coll. [45] le vaporeformage du toluène à $450^\circ C$, se produit selon un mécanisme bifonctionnel sur Rh, Pt et Pd et un mécanisme monofonctionnel sur Ni, Co, ces métaux pouvant dissocier H_2O . Au delà de $600^\circ C$, la dissociation de H_2O devient rapide et le mécanisme sur Rh, Pt et Pd peut devenir monofonctionnel.

1.4. Oxydation Partielle (Partial oxydation, POx)

L'oxydation partielle (POx) est un procédé de production d'hydrogène à partir d'hydrocarbures moins coûteux en énergie que le vaporeformage. En effet, il n'utilise pas la vapeur d'eau surchauffée, et est réalisé dans un réacteur plus petit, ce qui engendre un moindre coût en équipement, la réaction étant environ deux fois plus rapide que celle de vaporeformage. Cependant, le rendement en hydrogène par atome de carbone, est inférieur.

Cette réaction est réalisée en présence ou non de catalyseur, mais a quelque tendance à être limitée par un transfert de masse à cause des températures élevées [24,29,69]. La présence d'un catalyseur abaisse la température de réaction, et promeut la sélectivité en CO et H_2 (31), alors que les réactions de phase gaz conduisent plutôt au CO_2 et à H_2O (33) [70].

Normalement, en plus de la réaction de POx (31) et (32), d'autres réactions peuvent avoir lieu telles que la réaction d'oxydation totale (33), le *vaporeformage*, le *water gas shift*, les *réactions de méthanisation*, le reformage à sec et l'hydrocraquage [24,29]. L'oxydation totale est beaucoup plus exothermique que l'oxydation partielle.



Les hydrocarbures représentatifs de l'essence (surtout les paraffines en C₈) sont plus réactifs que les alcanes légers (C₁ – C₄). Par ailleurs, pour ces derniers, l'oxydation partielle conduit presque sélectivement au CO et à l'H₂, alors que pour les hydrocarbures lourds, la formation d'autres composés est inévitablement observée. Par exemple dans une étude réalisée sur l'oxydation de l'isooctane [71] à 650°C, on a identifié environ 16 produits de réaction, Tab. I-6. Il a été montré que seuls deux produits de réaction étaient secondaires : l'éthylène et le propane.

Tab. I-6 : Produits de la réaction d'oxydation de l'isooctane (C₈H₁₈) [71]

Produits majoritaires	H ₂ ; H ₂ O ; CO ; CH ₄ ; CO ₂ ; isobutène ; propène
Autres produits	éthane ; éthylène ; propane ; isobutane ; diméthyl-2,4 pentène-1 ; diméthyl-2,4 pentène-2 ; diméthyl-4,4 pentène-2 ; triméthyl-2,4,4 pentène-1 ; triméthyl-1-2,4,4 pentène-2

La complexité de ce procédé et la nature variée des hydrocarbures liquides, a provoqué un développement lent à l'échelle industrielle. C'est pourtant un procédé qui continue à être exploité.

I.4.1. Métaux

Pour la réaction de POx des hydrocarbures légers, les métaux les plus actifs sont similaires à ceux utilisés en vaporeformage. Ils sont essentiellement du groupe 8, 9, et 10 (Ni, Co, Fe, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt) [24].

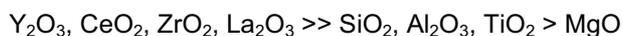
Dans le POx des hydrocarbures liquides, les catalyseurs monométalliques les plus étudiés contiennent principalement les métaux suivants : Ni [72-74], Pt [75], Rh [70,75-77] et quelques catalyseurs bimétalliques ont également été testés, tels que Ni-Pd [78]. Il est difficile de trouver dans la littérature une comparaison directe de l'activité des différents métaux. Cependant on peut citer tout de même l'étude réalisée par Krummenacher et Schmidt [75] sur les performances du Rh et du Pt supportés sur alumine, dans la réaction de POx (800°C et P_{atm}) de différents types d'alcanes (CH₄, C₂H₆, C₃H₈, n-C₆-H₁₄, n-C₁₄H₃₄). Le Rh, dans tous les cas, présente les valeurs de sélectivité les plus élevées en H₂ et CO. D'après les auteurs, le Pt favorise la formation des groupes hydroxyles puis de l'eau, à partir des oxygènes présents en surface avec les atomes d'hydrogène adsorbés. Ainsi, la

différence d'activité entre le Pt et le Rh peut être attribuée aux forces de liaison $Rh-O$ (70 kcal/mol) qui sont supérieures à celles des liaisons $Pt-O$ (52 kcal/mol). Donc, la désorption des atomes d'H en molécules d' H_2 est favorisée sur le Rh.

Dans de nombreuses études [69,70,75,77], le Rh est annoncé comme le plus actif, permettant des conversions d'hydrocarbures lourds (n-octane, i-octane, n-décane, n-hexadécane) d'environ 90%, avec des sélectivités en hydrogène de 80%.

1.4.2. Supports et promoteurs

Iwasaki et coll. [79] ont étudié la réaction de POx pour des catalyseurs au cobalt sur différents types de supports, en utilisant comme molécule modèle l'éthane. Ils ont travaillé dans un domaine de température compris entre 550°C et 750°C, à pression atmosphérique et avec un rapport molaire des réactifs (O_2/C_2H_6) compris entre 1:5 et 1:1. D'après ces auteurs, la réaction s'effectuerait en deux étapes : 1) oxydation totale ; 2) reformage de l'éthane avec l' H_2O (SR) ou le CO_2 (DR). En terme d'activité, les supports ont été classés de la façon suivante :



Les supports Y_2O_3 et CeO_2 ont conduit aux meilleures performances ; cependant, après 2h de réaction, le catalyseur supporté sur Y_2O_3 contenait un dépôt de carbone plus significatif que celui sur CeO_2 .

Praharso et coll. [76] ont étudié l'oxydation partielle indirecte de l'isooctane sur Rh (1 wt%) supporté sur alumine, cérine-alumine et cérine-zircone. Pour les températures étudiées (de 400°C à 600°C), les supports contenant de la cérine ont présenté les rapports H_2/CO les plus élevés. Pour le catalyseur à base de zircone, la formation de méthane n'a pas été observée, ce qui met en évidence selon les auteurs, une inhibition des réactions de méthanisation.

A noter que les supports à petits pores consomment l'oxygène plus vite que ceux à larges pores, et donc favorisent la formation du gaz de synthèse [70].

1.4.3. Mécanisme réactionnel

D'après la revue de Navarro et coll. [24], aucun mécanisme réactionnel n'a été établi pour la réaction de POx d'hydrocarbures lourds. Cependant, plusieurs auteurs [24,70,80] ont proposé un mécanisme similaire à celui du POx du méthane. Selon un schéma simple, la réaction est initiée par la dissociation complète de l'hydrocarbure par déshydrogénations multiples et réactions de rupture de liaisons C – C. Ensuite, l'oxygène adsorbé sur le métal ou à l'interface métal-support réagit avec le carbone adsorbé pour former du CO. Celui-ci, ainsi que l'hydrogène, sont ensuite désorbés en phase gaz :



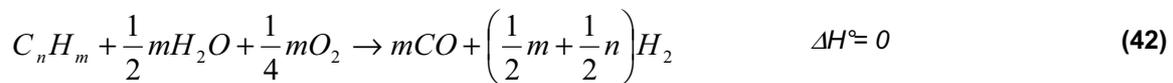
Les réactions directes de fragments d'hydrocarbures, ou même du CO avec un atome d'oxygène adsorbé peuvent conduire à la formation de CO_2 et d' H_2O :



Un minimum d'oxydation totale est nécessaire pour générer de la chaleur et maintenir le catalyseur actif.

1.5. Reformage autothermique (autothermal reforming, ATR)

Le reformage autothermique est une combinaison des deux procédés précédents (SR et oxydation) puisque le carburant est mélangé avec de l'air et de l'eau. La réaction globale (sans formation de CO_2) peut être écrite de la façon suivante (42) :



Ainsi, l'oxydation partielle (réaction exothermique) permet de fournir de la chaleur au vaporeformage (réaction endothermique). Dans les conditions optimales de réaction (rapport O/C ; rapport H_2O/C ; température ; pression ; VVH et composition du combustible), il est possible d'obtenir des conditions de thermoneutralité ($\Delta H = 0$), et donc une grande efficacité énergétique avec des coûts peu élevés [24]. Ces paramètres doivent aussi être choisis en tenant compte de la formation de carbone, de l'optimisation de la production d'hydrogène, de la conversion de l'essence, et de la sélectivité en hydrogène et en monoxyde de carbone [81,82].

La réaction d'ATR appliquée à différents types d'hydrocarbures (ex. essence, gaz naturel, etc) présente un grand intérêt pour les piles à combustibles [83-86].

Les catalyseurs actifs pour le reformage autothermique d'hydrocarbures liquides sont les mêmes que ceux utilisés pour le vaporeformage et pour l'oxydation partielle : des métaux nobles (essentiellement : Rh, Pt et Ru) sur des supports qui facilitent la mobilité de l'oxygène [24,87-90] et une bonne dispersion métallique [91].

1.6. Reformage à sec (Dry reforming, DR)

Le reformage à sec (DR) consiste en une réaction entre l'hydrocarbure et le CO_2 pour former le gaz de synthèse : l' H_2 et le CO (43). Cette réaction, très endothermique, présente un intérêt industriel, en particulier quand le méthane est utilisé comme hydrocarbure, pour la synthèse du méthanol, dans les procédés de carbonylation, Fischer-Tropsch, etc [92,93]. La réaction de DR est influencée par la réaction inverse de *water gas shift* qui peut avoir lieu simultanément ce qui conduit à un rapport global H_2/CO plus petit.



Une étude réalisée par Ross [94], sur le DR du CH₄ (Fig. I-6), montre que thermodynamiquement il est possible de réaliser cette réaction à basse température (< 400°C), en dépit de la faible conversion du méthane pour des rapports CO₂/CH₄ bas. Le reformage à sec est favorisé à hautes températures et à basses pressions, comme le vaporeformage, en présentant la particularité d'être plus endothermique et de favoriser le dépôt de carbone. [24].

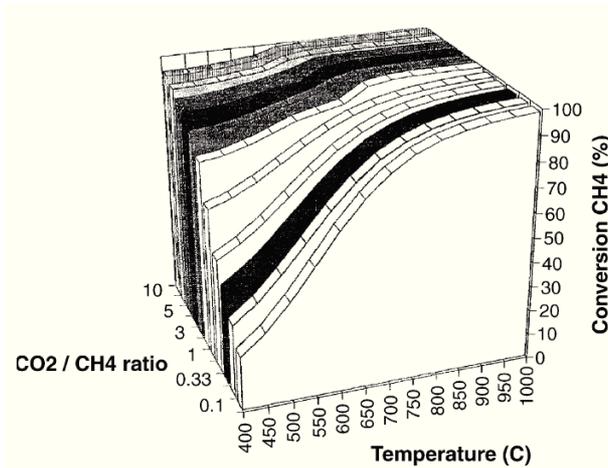


Fig. I-6 : Conversions thermodynamiques du méthane par reformage à sec en fonction de la température pour différents rapports CO₂/CH₄ [94].

La plupart des publications sur cette réaction portent sur le reformage à sec du méthane.

I.6.1. Métaux

Les métaux nobles, et plus précisément Ni, Pt, Rh, Pd, Ir, Ru sont les métaux les plus actifs pour le reformage à sec. Les oxydes de type perovskite et les carbures de métaux de transition (spécialement Mo) sont aussi considérés comme actifs, mais ceux-ci sont stables seulement à pressions élevées [24,94].

Le Tab. I-7 montre quelques exemples de l'ordre d'activité des principaux métaux utilisés dans le reformage à sec, pour différents types de supports et différentes types de température.

Tab. I-7 : Ordre d'activité des principaux métaux utilisés dans le reformage à sec.

Auteur (et coll.)	Hydrocarbure (CO ₂ :HC)	T (°C)	Support	Ordre d'activité des métaux
Puolakka [95]	n-heptane (1:21)*	700-900	ZrO ₂	Rh > Pd > Ir > Pt
Mark [96]	Méthane (1 :1)	550-850	Al ₂ O ₃	Rh > Ru > Ir >> Pd, Pt
Rostrup-Nielsen [97]	méthane (1 :1)	550-600	MgO	Ru > Rh,Ni >> Ir > Pt > Pd
Wei et Iglesia [98]	méthane (1 :1)	600	ZrO ₂ ; Al ₂ O ₃ ; ZrO ₂ -CeO ₂	Pt > Ir > Rh > Ru
Solymsi [99]	Méthane (1 :1)	450-550	Al ₂ O ₃	Ru > Pd > Rh > Pt > Ir

* Présence également d'oxygène (O₂ : n-heptane = 1.4)

Puolakka et coll. [95] ont testé différents métaux nobles pour le reformage à sec du n-heptane en présence d'oxygène à pression atmosphérique (Tab. I-7). Ils ont trouvé que le Rh était le métal le plus actif. Le même classement a été trouvé par Mark et coll. [96] pour le reformage à sec du méthane sur support $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ à 850°C. Alors que le Rh, le Ru et l'Ir présentent une bonne stabilité et une bonne activité à long terme, le Pd et le Pt sont rapidement désactivés.

Selon les résultats de Rostrup-Nielsen et coll. [97], le Ru, le Rh et le Ni supportés sur MgO à 550°C – 600°C, sont les métaux les plus actifs (Tab. I-7). Contrairement au Ni, le Ru et le Rh ne favorisent pas le dépôt de carbone.

Par ailleurs, Wei et Iglesia [98] ont observé un ordre d'activité des métaux complètement opposé à celui proposé par Rostrup-Nielsen [97]. Selon ces auteurs, le Pt est le métal le plus actif quel que soit le type de support (ZrO_2 ; Al_2O_3 ; $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$), Tab. I-7. Ce résultat est en accord avec les travaux de Ross [94], Bitter et coll. [100-102] et la revue de Navarro et coll. [24], qui ont montré que le Pt supporté sur zircone est le catalyseur le plus actif et le plus stable (500h sans désactivation).

Un autre point de discordance entre les auteurs concerne l'effet de la dispersion du métal. Si Mark et coll. [96] ont trouvé que l'activité est proportionnelle au nombre total de sites actifs, mais indépendante de la dispersion du métal (de la taille des particules), c'est-à-dire que la réaction est insensible à la structure, Wei et Iglesia [98], et Wang et Ruckenstein [103] ont observé l'opposé : l'activité augmente avec la dispersion du métal.

1.6.2. Supports et promoteurs

Comme pour les autres réactions décrites précédemment, le choix du support est prépondérant pour la stabilité du catalyseur. Plusieurs auteurs ont étudié l'effet des supports sur l'activité des catalyseurs pour la réaction de DR, et ils les ont classés de la façon suivante (Tab. I-8) :

Tab. I-8 : Ordre d'activité des supports de reformage à sec du méthane.

Auteur (et coll.)	CO_2/CH_4	T (°C)	métal	Ordre d'activité des supports
Mark ^[96]	1	550-850	Rh	$\text{Al}_2\text{O}_3 \sim \text{SiO}_2 \sim \text{ZrO}_2 \sim \text{TiO}_2$
Wei et Iglesia ^[98]	1.25	600	Pt	$\text{ZrO}_2 \sim \text{Al}_2\text{O}_3 \sim \text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$
Ross ^[94]	2	800	Pt	$\text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3$
Zhang ^[104]	1	650	Rh	$\text{YSZ} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{TiO}_2 > \text{SiO}_2 > \text{La}_2\text{O}_3 > \text{MgO}$

Mark et coll. [96] ont testé divers supports (Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , TiO_2) avec 1% de Rh. Ils ont conclu que la conversion du méthane est indépendante de la nature du support (TOF constant). Différentes dispersions ayant été obtenues sur les différents supports, ce résultat renforce l'hypothèse d'une réaction insensible à la structure, quel que soit le type de support. Wei et Iglesia [98] cette fois sont d'accord avec Mark et coll. [96]. Pour les supports ZrO_2 , Al_2O_3 et $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$ (Tab. I-8), le TOF ne dépend pas de la nature du support. Cependant, d'autres auteurs [94,100,104-108] affirment que le support joue un rôle important dans l'activité en DR :

Ross [94] a examiné le comportement du Pt (1 wt %) sur trois types de supports : alumine, titane et zircon (Tab. I-8). Il a montré que la conversion du méthane et du CO₂ était supérieure dans le cas de la zircon, sans aucune désactivation. Par contre, le catalyseur sur alumine est fortement désactivé par formation de coke. Le titane a un comportement intermédiaire, entre la zircon et l'alumine.

Zhang et coll. [104] ont observé parmi les six supports testés (Tab. I-8), que la zircon stabilisée par l'yttrium (YSZ) est le support le plus actif. Selon ces auteurs, le classement obtenu est directement en relation avec l'acidité des supports (l'activité augmente avec l'acidité).

Lu et coll. [105] ont conclu que la porosité du support a aussi une influence sur la stabilité du métal. En comparant les supports α -Al₂O₃ avec γ -Al₂O₃, SiO₂, et MgO présentant différentes porosités, ils ont remarqué qu'un support poreux augmente la dispersion du métal et favorise le contact entre les sites actifs et les réactifs.

Wang et Ruckenstein [103], ont étudié 2 types de supports imprégnés avec du Rh pour le reformage à sec du méthane: les oxydes réductibles (CeO₂, Nb₂O₅, Ta₂O₅, TiO₂, and ZrO₂) et les oxydes non réductibles (γ -Al₂O₃, La₂O₃, MgO, SiO₂, and Y₂O₃). Curieusement, ils ont observé une meilleure activité et stabilité pour les oxydes non réductibles, et plus particulièrement pour Al₂O₃ et MgO.

La seule chose sur laquelle tous les auteurs sont d'accord, y compris ceux dont les travaux ne sont pas cités ici, est que le support ZrO₂ conduit au catalyseur le plus actif. De façon à optimiser les performances du support ZrO₂, plusieurs auteurs ont proposé l'ajout de matériaux basiques (Ce et La) dans le but d'améliorer l'adsorption du CO₂ sur le support. De plus, l'ajout de CeO₂ à la ZrO₂ améliore la résistance thermique et les propriétés rédox du catalyseur en favorisant la mobilité de l'oxygène [94]. Cependant, certains auteurs ont observé que l'ajout de Ce (5-18%) à la ZrO₂ conduit à une diminution de l'activité [109].

L'ajout des oxydes d'Yttrium (Y) et/ou des oxydes de Lanthane (La) stabilise la phase tétragonale de la ZrO₂, ce qui a pour résultat une amélioration de la surface spécifique, de la stabilité thermique, et des propriétés rédox du support [109]. Par ailleurs, ces promoteurs retardent le frittage des particules métalliques, ce qui permet de maintenir une grande interface métal-support.

L'équipe d'Affrossman [108] a étudié l'effet du lanthane seul (Ni/La₂O₃). Elle n'a pas observé de désactivation. En plus, dans les premiers instants de la réaction, l'activité a augmenté, contrairement à ce qui a été observé avec les autres supports (Al₂O₃, CaO et CaO-Al₂O₃) qui ont été désactivés par dépôt de carbone sur la surface. Ces auteurs ont attribué ce phénomène à une forte interaction entre le lanthane et le CO₂, qui forme des intermédiaires du type La₂O₂CO₃ et des espèces de type formiates, participant activement à la réaction.

1.6.3. Mécanisme réactionnel

En 1960, Bodrov et coll. [110] ont démontré que les réactions de vaporeformage et reformage à sec sur catalyseurs de Ni présentent des cinétiques et des mécanismes similaires. La même

observation a été rapportée par Rostrup-Nielsen [97]. Cependant, le « vrai » mécanisme réactionnel est encore aujourd'hui sujet à discussion. En plus des deux modèles généralement admis, mono ou bifonctionnel, divers sous-modèles sont présentés dans la littérature :

Ross [94] a vérifié que le support zircon est légèrement réduit quand il est exposé au CH_4 , et ré-oxydé quand est il exposé au CO_2 . Ce postulat l'amène au mécanisme bi-fonctionnel d'oxydation-réduction suivant, Fig. I-7 :

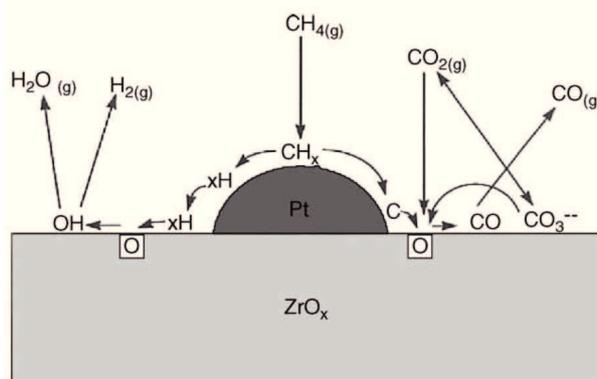


Fig. I-7 : Mécanisme bifonctionnel du reformage à sec du CH_4 sur Pt/ZrO_2 selon Ross [94].

Dans ce modèle, l'hydrocarbure réagit à la surface du métal (Pt) conduisant à des espèces carbone et hydrogène adsorbés (respectivement, C_{ads} et H_{ads}). Si une partie du C_{ads} est accumulé à la surface du cristallite, une autre partie diffuse vers l'interface métal-support. Ensuite, le C_{ads} prend un O_{ads} au support (périmètre métal-support) produisant le CO qui est ensuite désorbé ($\text{CO}_{(\text{g})}$). L' O_{ads} est régénéré soit directement par dissociation de la molécule de CO_2 , soit indirectement par les carbonates en O_{ads} et CO_{ads} (Fig. I-7). En ce qui concerne l' H_{ads} sur le métal, celui-ci migre aussi vers l'interface métal-support et forme des groupes hydroxyles à la surface du support par combinaison avec les O_{ads} . Les groupes hydroxyles sont ensuite désorbés sous forme d' H_2 (g) et d' H_2O (g) [94].

Stagg et coll. [109] sont en accord avec ce modèle (Fig. I-7), sauf pour la formation des groupes hydroxyles à la surface du support. Ils affirment qu'à la température à laquelle ils ont travaillé, 800°C , il est très improbable que se forment des espèces hydroxyles. Cela peut s'expliquer par le fait que l'équilibre $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}$ est très défavorisé à haute température.

Bitter et coll. [100], aussi défenseurs du mécanisme bifonctionnel, vont plus loin dans une étude avec le catalyseur Pt/ZrO_2 . Selon ces auteurs, un catalyseur incapable de former des carbonates est inactif pour le reformage. Les carbonates formés à l'interface métal-support sont réduits par les espèces CH_x produisant du CO et des espèces formiate (CH_xO). Ensuite, le formiate est décomposé en CO et en groupes OH qui restent sur la surface. Ceux-ci peuvent être désorbés en H_2O , ou réagir avec l'hydrocarbure en formant du CO et de l' H_2 (vaporeformage). Zhang et coll. [108] ont présenté le même mécanisme pour le catalyseur $\text{Ni}/\text{La}_2\text{O}_3$.

Enfin, il faut souligner que malgré l'activation du CO_2 sur le support, la présence du métal et de l'hydrocarbure sont indispensables. L'hydrocarbure joue un rôle dans la réduction du support, particulièrement à l'interface métal-support, de façon à créer des lacunes d'oxygène essentielles pour

l'activation du CO₂. Un deuxième point à souligner est que le mécanisme réactionnel ne change pas en présence de promoteurs [109].

D'autres auteurs considèrent que le CO₂ est directement activé sur le métal – *mécanisme monofonctionnel* :

Schuurman et coll. [111] ont étudié la cinétique du DR sur catalyseurs de Ni et de Ru supportés sur SiO₂ (support inerte). Les mécanismes pour les deux métaux sont les suivants, Tab. I-9 :

Tab. I-9 : Rôle des métaux (Ni et Ru supportés en SiO₂) sur le mécanisme réactionnel du DR du CH₄ selon Schuurman et coll. [111].

Ni	Ru
$^{12}CH_4 + Ni \leftrightarrow Ni^{12}C + 2H_{2(g)} \quad (44)$	$^{12}CH_4 + Ru \rightarrow Ru^{12}C + 2H_2 \quad (45)^{*2}$
$^{13}CO_2 + Ni \leftrightarrow Ni-O_{ads} + ^{13}CO_{(g)} \quad (46)$	$^{13}CO_2 + Ru^{12}C \leftrightarrow ^{13}CO_{(g)} + ^{12}CO_{(g)} + Ru \quad (47)$
$Ni-O_{ads} + Ni^{12}C \rightarrow 2Ni + ^{12}CO_{(g)} \quad (48)^{*1}$	
$H_2 + Ni-O_{ads} \leftrightarrow H_2O_{(g)} + Ni \quad (49)$	

*¹ pas limitant (mécanisme Langmuir – Hinshelwood)

*² pas limitant (mécanisme Eley – Rideal)

Selon les auteurs, l'hydrocarbure est activé par décomposition sur le métal (Ni ou Ru), produisant de l'hydrogène et du carbone adsorbés (Ni¹²C ou Ru¹²C), (44) et (45). Le CO₂ est aussi activé sur les métaux, mais le mécanisme dépend du type de métal. Dans le cas du Ni, le CO₂ est adsorbé de façon dissociative en Ni-O_{ads} et ¹³CO (46). Le CO peut aussi être formé lors de l'étape (48) sous forme ¹²CO. Pour le Ru, le CO₂ réagit directement avec le carbone adsorbé sur la phase métallique (Ru¹²C), (47), pour former le CO. Pour la situation du Ru, aucun oxygène n'est adsorbé, ce qui, selon les auteurs, peut expliquer la sélectivité élevée en H₂ pour le Ru, par rapport au Ni. Mark et Maier [96] ont trouvé le même mécanisme pour le Rh supporté sur Al₂O₃.

Wei et Iglesia [98] ont rapporté que, du point de vue cinétique, la réaction est indépendante de la quantité d'H₂O ou de CO₂ comme co-réactifs. Le reformage du CH₄ avec de l'eau ou avec du CO₂ ont des cinétiques similaires à celle de décomposition du CH₄. Donc, la réaction est exclusivement limitée par l'activation de la liaison C – H sur le métal. L'activation des co-réactifs n'est pas cinétiquement limitante.

1.7. Désactivation des catalyseurs de reformage

Les mécanismes typiques de désactivation des catalyseurs de reformage sont illustrés dans le Tab. I-10. Ces mécanismes de type chimique, mécanique et thermique peuvent se diviser en 6 groupes : encrassement ; dégradation thermique ; empoisonnement ; formation de composés volatiles ; réactions gaz/solide et solide/solide ; et attrition/écrasement.

Tab. I-10 : Mécanismes de désactivation des catalyseurs lors du vaporeformage [33].

Mécanisme	Type	Définition/description	Exemple
Encrassement	Mécanique	Dépôt physique d'espèces à la surface et dans les pores du catalyseur.	<i>Formation de coke et de carbone [32,112]</i>
Dégradation thermique	Thermique	Perte de surface du support et de la phase active par l'effet de la température.	<i>Frittage des catalyseurs</i>
Empoisonnement	Chimique	Blocage des sites actifs à cause de la forte chimisorption de certaines espèces.	<i>Soufre présent dans l'essence [34,113]</i>
Formation de composés volatils	Chimique	Réaction entre le gaz et le catalyseur qui produit des composés volatils entraînant la perte de métal.	<i>Formation de volatils RuO₄ [114] et Ni(CO)₄</i>
Réactions solide/solide	Chimique	Réaction entre le support et/ou le promoteur avec la phase du catalyseur produisant une phase inactive.	<i>Réaction entre Ni ou Rh et Al₂O₃ produisant Ni₂Al₂O₄ et RhAl₂O₄.</i>
Attrition/écrasement (surtout à l'échelle industrielle)	Mécanique	Perte de la surface interne due aux effets mécaniques d'écrasement et d'attrition des particules du catalyseur.	<i>Erosion (ou abrasion) ; réduction des granules du catalyseur (formation de fines) avec perte de charge associée.</i>

Le problème crucial rencontré dans les procédés de vaporeformage vient de la présence combinée de la vapeur d'eau et des températures élevées. La vapeur d'eau accélère plusieurs réactions à l'état solide, y compris celles qui contribuent au frittage et à la diminution des interactions métal-support. De leur côté, les températures élevées favorisent ces réactions, en même temps que la production du coke, qui est le facteur de désactivation le plus important de ce type de procédé.

Le coke est aussi le principal responsable de la désactivation pour les réactions d'oxydation et de reformage à sec [24,70,72,80].

Ainsi, et en accord avec le Tab. I-10, les deux principaux mécanismes responsables de la désactivation lors du reformage sont : l'*encrassement* et la *dégradation thermique*. Ces deux types de désactivation seront détaillés par la suite.

1.7.1. L'encrassement (carbone et coke)

Les définitions du carbone et du coke ont été faites arbitrairement et, par convention, en rapport avec leur origine. Ainsi, le terme « carbone » est souvent réservé au produit de la dismutation du CO, tandis que le coke serait plutôt le produit de la décomposition ou de la condensation d'hydrocarbures. Cependant, le coke réel a une composition variable, des hydrocarbures de masse moléculaire élevée, comme par exemple des polyaromatiques condensés, jusqu'aux carbones, comme le graphite. Sa morphologie et sa composition dépendent des conditions de formation et de vieillissement [33]. Ainsi de nombreuses études sur les dépôts de carbone [115,116] ont montré la présence de liaisons C-H

aromatiques, de groupements méthylène, et de cycles aromatiques, quelle que soit la nature du catalyseur et de l'agent cokant.

Bartholomew [48] a présenté un schéma généralisé sur l'évolution du carbone et du coke générés à la surface des particules métalliques, soit par le monoxyde de carbone, soit par des hydrocarbures, (Fig. I-8). La dissociation de CO produit un carbone élémentaire, $C_{\alpha}(a)$. Cette espèce peut se polymériser pour former du carbone amorphe (en réalité du graphite microcristallin) et du graphite de type $C_{\beta}(a)$ et $C_c(s)$. Elle peut enfin se dissoudre dans le métal ou former un carbure métallique, $C_{\gamma}(s)$. Le carbone dissous peut re-précipiter et former du carbone vermiculaire, C_v . La décomposition des hydrocarbures est plus complexe, et peut conduire à plusieurs espèces partiellement hydrogénées, soit mono (CH_x), soit polycarbonées (C_nH_z), aussi bien qu'à des atomes de carbone adsorbé $C_{\alpha}(a)$. Les fragments hydrogénés peuvent perdre de l'hydrogène pour donner $C_{\alpha}(a)$, puis polymériser pour donner du coke, ou bien au contraire se rehydrogéner pour se transformer en hydrocarbures gazeux.

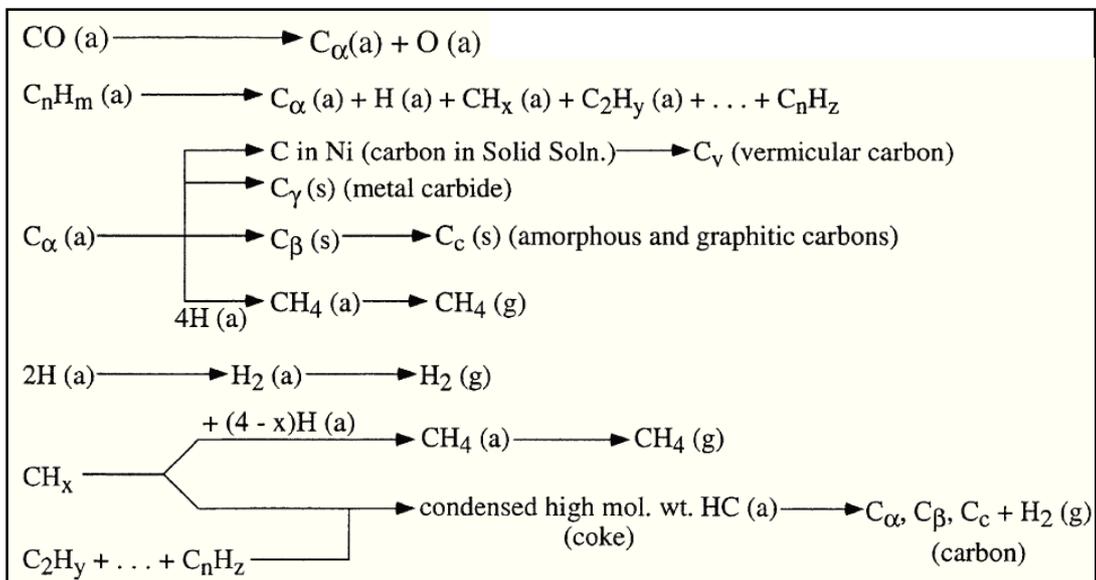


Fig. I-8 : Formation, gazéification et transformation du coke et des carbones, sur des surfaces métalliques, à partir de CO et d'hydrocarbures (les suffixes : a, g, s, sont respectivement utilisés pour « adsorbé », « gazeux » et « solide ») [48].

En résumé, la désactivation par le carbone ou coke des métaux supportés, peut être un processus chimique (chimisorption du C) ou physique, à cause du blocage des sites de surface, de l'encapsulation des particules de métal, du bouchage des pores, et de la destruction du catalyseur par le carbone filamentaire. Le blocage des sites actifs par les hydrocarbures chimisorbés, les carbures de surface ou les films relativement réactifs sont généralement réversibles en présence d'hydrogène, de vapeur d'eau, de dioxyde de carbone ou d'oxygène [33]. Par exemple, Stagg et coll. [109] ont observé qu'après désactivation du catalyseur Pt/ZrO₂ lors du reformage à sec, le simple balayage par un flux de CO₂ a permis un « nettoyage » du métal par oxydation du carbone, permettant ainsi

d'obtenir une activité comparable à l'activité initiale (catalyseur frais), toutefois avec une désactivation plus rapide.

D'autres observations intéressantes ont été rapportées par Ross [94] et coll. Ils expliquent que la présence d'oxygène et d'eau peut améliorer la réaction de reformage à sec.

- Si l'oxygène est ajouté au système, celui-ci s'adsorbe plutôt à la surface du Pt, et ensuite attaque le carbone accumulé à sa surface. Donc, la présence d'oxygène permet d'éviter la désactivation par le coke.
- Si de l'eau est ajoutée au système, elle peut être utilisée pour ré-oxyder le support Zircane partiellement réduit, avec libération d'hydrogène.

Ainsi, des rapports H/C et O/C élevés dans la charge permettent d'éviter l'accumulation de carbone à la surface. La réactivité du coke est ainsi fortement dépendante des conditions opératoires (température, pression, rapport H_2/CO et/ou H_2O /hydrocarbure), du type d'hydrocarbure, et aussi des caractéristiques du catalyseur.

Selon plusieurs auteurs [24,33,117], les aromatiques et les oléfines sont les composés qui favorisent le plus la formation de coke, Fig. I-9.

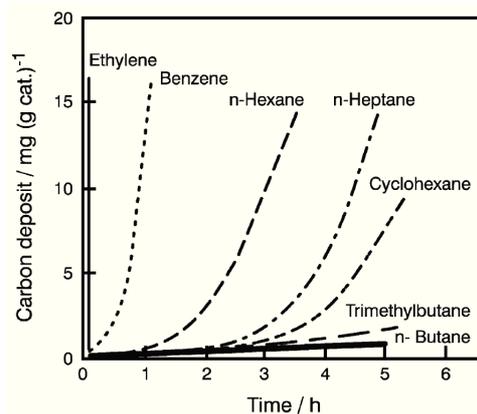


Fig. I-9 : Vitesse de formation du carbone pour différents types d'hydrocarbures [117].

Malgré la faible concentration en oléfines de l'essence (~ 8%), celles-ci peuvent apparaître comme des produits intermédiaires de réaction. Pour des températures caractéristiques du vaporeformage d'hydrocarbures lourds (600°C – 650°C), les réactions thermiques commencent à concurrencer les réactions catalytiques. Le craquage thermique (ou pyrolyse) des hydrocarbures lourds produit des oléfines (particulièrement l'éthylène), qui sont précurseurs de la formation de coke [31]. Si pour des températures hautes, le dépôt de carbone est favorisé par le carbone pyrolytique, pour les températures basses (< 500°C), les réactions de polymérisation des radicaux C_nH_m sur la surface du métal seront favorisées (encapsulation).

La formation de coke est aussi fonction de l'acidité et de la structure des pores du support : la vitesse de formation de coke augmente avec l'acidité (Force et concentration), et diminue quand la taille des pores diminue (pour la même concentration et force acide). Cela est essentiellement vrai dans le cas des zéolithes, où la sélectivité de forme joue un rôle important dans la formation de coke. Pour les catalyseurs bifonctionnels métal/oxyde, différents types de coke peuvent être formés sur le

métal et sur les sites acides du support oxyde. Bartholomew, dans une revue [33], affirme que les précurseurs de coke sont formés sur le métal, par hydrogénolyse, et ensuite, vont migrer vers le support en pouvant subir des réactions de polymérisation et de cyclisation.

Le choix du support joue un rôle important dans la gazéification du coke et de ses intermédiaires, ainsi que dans la stabilité thermique du catalyseur. L'introduction d'oxydes de terres rares dans les supports peut améliorer l'activité catalytique et peut supprimer le dépôt de coke [112].

1.7.2. Dégradation thermique

La dégradation thermique constitue une des causes principales de la désactivation des catalyseurs. Les désavantages associés à ce phénomène sont essentiellement au nombre de trois :

- i) Diminution de la surface active, due au grossissement des cristallites ;
- ii) Diminution de surface spécifique du support (collapse du support et des pores), ce qui diminue par conséquent la surface de la phase active ;
- iii) Transformations chimiques de la phase active en phase inactive.

Les deux premiers phénomènes sont typiquement désignés par le terme *frittage*. Le troisième est associé aux réactions solide/solide représentées dans le Tab. I-10. En dehors des températures élevées (ex. >500°C), d'autres paramètres contribuent à la désactivation thermique, notamment l'atmosphère et les caractéristiques du catalyseur (type de support, type de métal, teneur en métal, dispersion du métal, porosité, etc). La nature du milieu joue aussi un rôle sur la vitesse de recristallisation du métal. Le classement des différents milieux qui favorisent le frittage est en général le suivant (cas du platine) [33, 118]:



Les mécanismes de *frittage*, liés à l'augmentation de la taille des cristallites de métal (grossissement), sont basés sur deux modèles (Fig. I-10) : *migration atomique* et *migration du cristallite*.

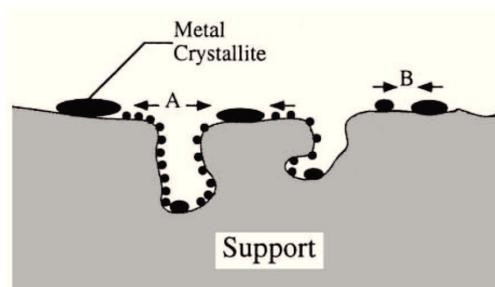


Fig. I-10 : Les 2 modèles conceptuels pour l'augmentation de la taille des cristallites de métal due au frittage par (A) *migration atomique* ou (B) *migration du cristallite* [33].

La *migration du cristallite* consiste en la migration d'un cristallite entier à la surface du support, suivi de la collision et la coalescence. La *migration atomique* consiste dans le détachement des atomes de métal provenant du cristallite, la migration de ceux-ci à la surface du support, et enfin la capture par les cristallites plus grands. Ces modèles peuvent se réaliser séparément ou

simultanément. En général, les processus de frittage sont cinétiquement lents (à températures modérées) et irréversibles ou difficilement réversibles.

1.8. Conclusions

Pour faire face à l'augmentation du nombre de véhicules et à leur utilisation de plus en plus intensive, et pour limiter la pollution et la dépendance des transports vis-à-vis du pétrole, la R&D est obligée de chercher, d'innover et de créer de nouvelles technologies.

Le procédé REGR (reformage de la recirculation des gaz d'échappement) est une technologie de transition qui permettra de répondre prochainement (dans les 10 ans à venir) aux exigences du marché, sur le plan économique et environnemental, sans changement radical de la motorisation actuelle, et avec l'utilisation possible des infrastructures de distribution de combustible déjà existantes.

La « clef » pour l'application de cette technologie passe par la recherche et par l'optimisation d'une formulation catalytique active et stable. C'est pourquoi nous avons présenté dans ce chapitre les réactions principales (vaporeformage, oxydation partielle et reformage à sec) qui peuvent avoir lieu dans le système REGR, depuis les métaux et les supports les plus actifs, en passant par les mécanismes de réaction, jusqu'aux phénomènes de désactivation.

Les catalyseurs monométalliques Rh, Pt, Pd et le catalyseur bimétallique Rh-Pt semblent être les métaux les plus actifs pour ces réactions, et donc des candidats potentiels pour la réaction de REGR. Le Ni et le Ru, aussi actifs pour le reformage, ne peuvent pas être utilisés en conditions REGR, à cause de la formation potentielle de produits toxiques (RuO_4 et $Ni(CO)_4$), ce qui n'est pas envisageable pour une application automobile.

En ce qui concerne l'effet du support, on a pu remarquer quelques divergences entre les auteurs. Les propriétés du support (notamment réductibilité ; acides/basiques), dans la plupart des cas, ne sont pas directement corrélables à l'activité du catalyseur en reformage d'hydrocarbures, bien que l'acidité augmente la tendance à former du coke. Dans tous les cas, des supports comme l'alumine dopée par la cérine, les oxydes mixtes cérine/zircone/alumine et la zircone dopée par les oxydes de terres rares, semblent être les supports les plus actifs. L'ajout de cérine au support semble jouer un rôle important. Enfin, des supports poreux augmentent la dispersion du métal, et favorisent le contact entre les sites actifs et les réactifs.

Malgré les descriptions différentes des sous-modèles pour les mécanismes mono et bifonctionnel, il y a une convergence entre les auteurs en ce qui concerne l'activation de l'hydrocarbure. Celui-ci est activé et décomposé sur le métal. En revanche, l'activation des co-réactifs n'est pas évidente (métal, interface métal-support ou support), et dépend du type de support. L'utilisation de supports réductibles permet de favoriser plutôt un mécanisme bifonctionnel.

Les phénomènes de désactivation les plus probables pendant les réactions de reformage sont la formation de coke et la dégradation thermique (plus précisément les effets de frittage). Un autre problème de désactivation qui n'a pas été abordé ici (ou très peu), est l'effet d'empoisonnement des catalyseurs par le soufre présent dans l'essence. Toutefois, c'est une problématique de moins en

moins importante à cause des étapes d'ultra désulfuration dans les procédés de raffinage. Celle-ci est aussi en dehors des objectifs de cette thèse.

I.9. Références bibliographiques

1. www.ifp.fr, (2008)
2. Gilles Mabilon; *L'actualité chimique*, 11 (1999) 117-120
3. Paul Degobert; *Automobile et Pollution*, Édition Technip (1992)
4. Laurie Pesant; *Thèse de l'Université Louis Pasteur*, (2005)
5. http://europa.eu/index_fr.htm, (2008)
6. <http://www2.ademe.fr/>, (2009)
7. B.Harrison, B.J.Cooper, and A.J.J.Wilkins; *Platinum Metals Rev*, 25 (1981) 14-22
8. Twigg, Martyn V.; *Applied Catalysis B: Environmental*, 70 (2007) 2-15
9. Harding, G. G.; *Journal of Power Sources*, 78 (1999) 193-198
10. Maggetto, Gaston and Van Mierlo, Joeri; *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 26 (2001) 9-26
11. Brown, F.; *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 381-397
12. Pettersson, Lars J. and Westerholm, Roger; *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 243-264
13. Abd-Alla, G. H.; *Energy Conversion and Management*, 43 (2002) 1027-1042
14. Zheng, Ming, Reader, Graham T., and Hawley, J. Gary; *Energy Conversion and Management*, 45 (2004) 883-900
15. Jamal, Y., Wagner, T., and Wyszynski, M. L.; *International Journal of Hydrogen Energy*, 21 (1996) 507-519
16. Tsolakis, A., Megaritis, A., and Wyszynski, M. L.; *Fuel*, 83 (2004) 1837-1845
17. Peucheret, S., Wyszynski, M. L., Lehrle, R. S., Golunski, S., and Xu, H.; *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 1583-1594
18. Tsolakis, A., Megaritis, A., and Wyszynski, M. L.; *Energy & Fuels*, 17 (2003) 1464-1473
19. Abu-Jrai, A., Tsolakis, A., and Megaritis, A.; *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 3565-3571
20. Tsolakis, A. and Megaritis, A.; *International Journal of Hydrogen Energy*, 30 (2005) 731-745
21. Tsolakis, A. and Megaritis, A.; *Biomass and Bioenergy*, 27 (2004) 493-505
22. Tsolakis, A. and Golunski, S. E.; *Chemical Engineering Journal*, 117 (2006) 131-136
23. Peucheret, Sylvain, Feaviour, Mark, and Golunski, Stan; *Applied Catalysis B: Environmental*, 65 (2006) 201-206
24. Navarro, R. M., Pena, M. A., and Fierro, J. L. G.; *Chemical Reviews*, 107 (2007) 3952-3991
25. Specchia, Stefania, Cutillo, Angelo, Saracco, Guido, and Specchia, Vito; *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45 (2006) 5298-5307
26. Ming, Qimin, Healey, Todd, Allen, Lloyd, and Irving, Patricia; *Catalysis Today*, 77 (2002) 51-64
27. Cheekatamarla, Praveen K. and Finnerty, C. M.; *Journal of Power Sources*, 160 (2006) 490-499

28. Holladay, J. D., Hu, J., King, D. L., and Wang, Y.; *Catalysis Today*, 139 (2009) 244-260
29. Springmann, S., Friedrich, G., Himmen, M., Sommer, M., and Eigenberger, G.; *Applied Catalysis A: General*, 235 (2002) 101-111
30. Kamal Fadili; *Thèse de l'Université de Poitiers*, (1996)
31. Joensen, Finn and Rostrup-Nielsen, Jens R.; *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 195-201
32. Trimm, D. L.; *Catalysis Today*, 37 (1997) 233-238
33. Bartholomew, Calvin H.; *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001) 17-60
34. Wang, Linsheng, Murata, Kazuhisa, and Inaba, Megumu; *Applied Catalysis A: General*, 257 (2004) 43-47
35. Zhang, Jinchang, Wang, Yanhui, Ma, Runyu, and Wu, Diyong; *Applied Catalysis A: General*, 243 (2003) 251-259
36. Borowiecki, Tadeusz, Giecko, Grzegorz, and Panczyk, Monika; *Applied Catalysis A: General*, 230 (2002) 85-97
37. Murata K., Wang L., Saito M., Inaba M., Takahara I., and Mimura N.; *Energy & Fuels*, 18 (2004) 122-126
38. Kusakabe, Katsuki, Sotowa, Ken Ichiro, Eda, Tomokazu, and Iwamoto, Yuji; *Fuel Processing Technology*, 86 (2004) 319-326
39. Rostrup-Nielsen, Jens R.; *Journal of Catalysis*, 31 (1973) 173-199
40. Barbier, J. and Duprez, D.; *Applied Catalysis B: Environmental*, 3 (1993) 61-83
41. H.S.Gandhi, A. G. Piken H. K. Stepien M. Shelef R. G. Delosh and M. E. Heyde; *SAE Techn.Pap.Ser.No.770166, presented at SAE Automotive Engineering Congress, Detroit, (1977)*
42. Duprez, D; *Vaporeformage des hydrocarbures aromatiques sur catalyseurs métalliques, travaux réalisés au LACCO, (1988)*
43. Barbier, Jr and Duprez, Daniel; *Applied Catalysis B: Environmental*, 4 (9-13-1994) 105-140
44. Delahay, G. and Duprez, D.; *Journal of Catalysis*, 115 (1989) 542-550
45. Duprez, D., Pereira, P., Miloudi, A., and Maurel, R.; *Journal of Catalysis*, 75 (1982) 151-163
46. V.K Puri, H.Mahapatra, D.K.Ghorai, N.C.Ganguli, and S.P.Sen; *Dispersion of active component, pore size distribution and activity of naphtha steam reforming catalyst*, 41 (1974) 30
(http://www.new.dli.ernet.in/rawdataupload/upload/insa/INSA_1/20005baa_30.pdf)-35
47. Jacques Barbier Jr; *Thèse de l'Université de Poitiers*, (1992)
48. Bartholomew, Calvin H.; *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 24 (1982) 67-112
49. Rostrup-Nielsen, Jens R.; *Journal of Catalysis*, 33 (1974) 184-201
50. Wang, X. and Gorte, R. J.; *Applied Catalysis A: General*, 224 (2002) 209-218
51. Matsumura, Yasuyuki and Nakamori, Toshie; *Applied Catalysis A: General*, 258 (2-10-2004) 107-114
52. Roh, Hyun Seog, Jun, Ki Won, Dong, Wen Sheng, Chang, Jong San, Park, Sang Eon, and Joe, Yung Il; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 181 (3-25-2002) 137-142
53. Suzuki, Takashi, Iwanami, Hiko ichi, and Yoshinari, Tomohiro; *International Journal of Hydrogen Energy*, 25 (2000) 119-126
54. Kramarz, K. W., Bloom, I. D., Kumar, R., Ahmed, S., Wilkenhoener, R., and Krumpelt, M., U.S. Patent 6.303.098, (2001)
55. Krumpelt, M., Ahmed, S., Kumar, R., and Rajiv, D., U.S. Patent 5.929.286, (1999)
56. Oh, Se H. and Eickel, Carolyn C.; *Journal of Catalysis*, 112 (1988) 543-555
57. Kim, Gwan; *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development*, 21 (5-1-2002) 267-274
58. Kaspar, J., Fornasiero, P., and Graziani, M.; *Catalysis Today*, 50 (4-29-1999) 285-298

59. P.van Beurden; *ECN-I--04-003*, (2004) <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2004/i04003.pdf>
60. Fornasiero, P., Balducci, G., Di Monte, R., Kaspar, J., Sergio, V., Gubitosa, G., Ferrero, A., and Graziani, M.; *Journal of Catalysis*, 164 (1996) 173-183
61. Natesakhawat, Sittichai, Watson, Rick B., Wang, Xueqin, and Ozkan, Umit S.; *Journal of Catalysis*, 234 (2005) 496-508
62. Radwan, Nagi R. E.; *Applied Catalysis A: General*, 257 (2004) 177-191
63. Wei, Junmei and Iglesia, Enrique; *Journal of Catalysis*, 224 (2004) 370-383
64. Praharsa, Adesina, A. A., Trimm, D. L., and Cant, N. W.; *Chemical Engineering Journal*, 99 (6-15-2004) 131-136
65. Wang, X. and Gorte, R. J.; *Catalysis Letters*, 73 (2001) 15-19
66. Zhuang, Quan, Qin*, Yongning, and Chang, Liu; *Applied Catalysis*, 70 (1991) 1-8
67. Dong, Wen Sheng, Roh, Hyun Seog, Jun, Ki Won, Park, Sang Eon, and Oh, Young Sam; *Applied Catalysis A: General*, 226 (2002) 63-72
68. Kurungot, Sreekumar and Yamaguchi, Takeo; *Catalysis Letters*, 92 (2-1-2004) 181-187
69. Schmidt, D., Klein, J., Leclerc, A., Krummenacher, J., and West, N.; *Chemical Engineering Science*, 58 (2003) 1037-1041
70. O'Connor, R. P., Klein, E. J., and Schmidt, L. D.; *Catalysis Letters*, 70 (2000) 99-107
71. Yves Simon, Gérard Scacchi, and François Baronnet; *Can.J.Chem.*, 74 (1996) 1391-1402
72. Ran, Ran, Xiong, Guoxing, Sheng, Shishan, Yang, Weishen, Stroh, Norbert, and Brunner, Herwig; *Catalysis Letters*, 88 (2003) 55-59
73. Moon, Dong Ju and Ryu, Jong Woo; *Catalysis Letters*, 89 (2003) 207-212
74. Pengpanich, Sitthiphong, Meeyoo, Vissanu, Rirksomboon, Thirasak, and Schwank, Johannes; *Applied Catalysis A: General*, 302 (2006) 133-139
75. Krummenacher, Jakob J. and Schmidt, Lanny D.; *Journal of Catalysis*, 222 (2004) 429-438
76. Praharsa, Adesina, Adesoji, Trimm, David, and Cant, Noel; *Korean Journal of Chemical Engineering*, 20 (2003) 468-470
77. Krummenacher, Jakob J., West, Kevin N., and Schmidt, Lanny D.; *Journal of Catalysis*, 215 (2003) 332-343
78. Yanhui, Wang and Diyong, Wu; *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 795-800
79. Iwasaki, Na oyoshi, Miyake, Takanori, Yagasaki, Eriko, and Suzuki, Toshimitsu; *Catalysis Today*, 111 (2006) 391-397
80. Subramanian, R., Panuccio, G. J., Krummenacher, J. J., Lee, I. C., and Schmidt, L. D.; *Chemical Engineering Science*, 59 (2004) 5501-5507
81. Hagh, Bijan F.; *International Journal of Hydrogen Energy*, 28 (2003) 1369-1377
82. Hagh, Bijan F.; *Journal of Power Sources*, 130 (5-3-2004) 85-94
83. Biniwale, Rajesh B., Mizuno, Akira, and Ichikawa, Masaru; *Applied Catalysis A: General*, 276 (2004) 169-177
84. Kang, Inyong, Bae, Joongmyeon, and Bae, Gyujong; *Journal of Power Sources*, 163 (2006) 538-546
85. Ahmed, S. and Krumpelt, M.; *International Journal of Hydrogen Energy*, 26 (2001) 291-301
86. Hu, Yongyou, Chmielewski, Donald J., and Papadias, Dennis; *Journal of Power Sources*, 182 (2008) 298-306
87. Trimm, D. L., Adesina, A. A., Praharsa, and Cant, N. W.; *Catalysis Today*, 93-95 (2004) 17-22
88. Villegas, L., Guilhaume, N., Provendier, H., Daniel, C., Masset, F., and Mirodatos, C.; *Applied Catalysis A: General*, 281 (2005) 75-83

89. Nilsson, Marita, Karatzas, Xanthias, Lindström, Börd, and Pettersson, Lars J.; *Chemical Engineering Journal*, 142 (2008) 309-317
90. Krumpelt, M., Krause, T. R., Carter, J. D., Kopasz, J. P., and Ahmed, S.; *Catalysis Today*, 77 (2002) 3-16
91. Ferrandon, Magali and Krause, Theodore; *Applied Catalysis A: General*, 311 (2006) 135-145
92. Fox, Joseph M.; *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, 35 (1993) 169-212
93. Xu, Xiaoding and Moulijn, J. A.; *Energy & Fuels*, 10 (1996) 305-325
94. Ross, Julian R. H.; *Catalysis Today*, 100 (2005) 151-158
95. Puolakka, K. J., Juutilainen, S., and Krause, A. O. I.; *Catalysis Today*, 115 (2006) 217-221
96. Mark, Michael F. and Maier, Wilhelm F.; *Journal of Catalysis*, 164 (1996) 122-130
97. Rostrupnielsen, J. R. and Hansen, J. H. B.; *Journal of Catalysis*, 144 (1993) 38-49
98. Junmei Wei and Enrique Iglesia; *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 4094-4103
99. Solymosi, F., Kutsan, Gy, and Erdohelyi, A.; *Catalysis Letters*, 11 (3-1-1991) 149-156
100. Bitter, J. H., Seshan, K., and Lercher, J. A.; *Journal of Catalysis*, 176 (1998) 93-101
101. Bitter, J. H., Seshan, K., and Lercher, J. A.; *Topics in Catalysis*, 10 (5-1-2000) 295-305
102. Bitter, J. H., Seshan, K., and Lercher, J. A.; *Journal of Catalysis*, 183 (4-25-1999) 336-343
103. Wang, H. Y. and Ruckenstein, E.; *Applied Catalysis A: General*, 204 (2000) 143-152
104. Zhang, Z. L., Tsiouriari, V. A., Efstathiou, A. M., and Verykios, X. E.; *Journal of Catalysis*, 158 (1996) 51-63
105. Wang, Shaobin and Lu, G. Q. M.; *Applied Catalysis B: Environmental*, 16 (1998) 269-277
106. Bradford, Michael C. J. and Vannice, M. Alber; *Applied Catalysis A: General*, 142 (1996) 97-122
107. Bradford, Michael C. J. and Albert Vannice, M.; *Catalysis Today*, 50 (1999) 87-96
108. Zhang, Z., Verykios, X. E., MacDonald, S. M., and Affrossman, S.; *Journal of Physical Chemistry*, 100 (1996) 744-754
109. Susan M. Stagg-Williams, Fabio B. Noronha, Gene Fendley, and Daniel E. Resasco; *Journal of Catalysis*, 194 (2000) 240-249
110. Bodrov, I. M., Apel'baum, L. O., and Tempkin, M. I.; *Kinet. Katal.*, 5 (1964) 596-
111. Schuurman, Y., Marquez-Alvarez, C., Kroll, V. C. H., and Mirodatos, C.; *Catalysis Today*, 46 (1998) 185-192
112. Trimm, D. L.; *Catalysis Today*, 49 (1999) 3-10
113. Strohm, James J., Zheng, Jian, and Song, Chunshan; *Journal of Catalysis*, 238 (2006) 309-320
114. Bartholomew, Calvin H.; *Product R&D*, 14 (1975) 29-33
115. Best, Donald and Wojciechowski, Bohdan W.; *Journal of Catalysis*, 47 (1977) 11-27
116. Eisenbach, D. and Gallei, E.; *Journal of Catalysis*, 56 (3-15-1979) 377-389
117. Rostrup-Nielsen, Jens R., Christensen, Thomas S., and Dybkjaer, Ib; *Studies in Surface Science and Catalysis*, 113 (1998) 81-95
118. Alain Airault; *Thèse de l'Université de Poitiers*, (1995)

Chapitre II

Partie expérimentale

II. Partie expérimentale

Dans cette partie expérimentale nous décrivons succinctement les méthodes utilisées pour la préparation et pour la caractérisation des catalyseurs, le détail du montage expérimental mis au point, ainsi que les conditions expérimentales pour évaluer les performances des catalyseurs pour la production d'hydrogène dans la boucle de recirculation des gaz d'échappement.

II.1. Préparations des catalyseurs

II.1.1. Supports

La plupart des supports ont été fournis par Rhodia[®]. Leur méthode de synthèse est confidentielle. Ce sont des supports à base de zircone dopée par des terres rares [1] ou à base d'alumine dopée par du baryum et de la cérine. La description de ces supports, au niveau de la composition et de la caractérisation, sera détaillée dans le *chapitre IV*.

Par ailleurs, d'autres supports (représentés dans le Tab. II-1) ont été préparés au laboratoire.

Tab. II-1 : Méthode de synthèse des supports préparés au laboratoire.

Support	Méthode de synthèse
$\text{Al}_2\text{O}_3 - \gamma$ ⁽¹⁾	—
CeO_2 ⁽²⁾	—
$\text{Al}_2\text{O}_3(80 \text{ wt}\%)\text{--CeO}_2(20 \text{ wt}\%)$	Imprégnation simple
$\text{Al}_2\text{O}_3(20 \text{ wt}\%)\text{--CeO}_2(80 \text{ wt}\%)$	Sol-gel
$\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ ⁽¹⁾ (90 wt%)– $\text{Al}_2\text{O}_3(10\text{wt}\%)$	Sol-gel

⁽¹⁾ fournis par Axens

⁽²⁾ Oxyde mixte fournis par Rhodia

Le support $\text{Al}_2\text{O}_3(80\text{wt}\%)\text{--CeO}_2(20\text{wt}\%)$ a été préparé par la méthode d'imprégnation par voie humide à savoir en excès de solvant. Pour la préparation de 5g de ce support, 2.52g de nitrate de cérine, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ont été versés dans environ 40 mL d'eau ultra pure. Ensuite, à température ambiante et sous agitation magnétique, on a versé progressivement 4g d'alumine. L'excès d'eau a ensuite été éliminé par évaporation (évaporateur rotatif).

Les supports $\text{Al}_2\text{O}_3(20\text{wt}\%)\text{--CeO}_2(80\text{wt}\%)$ et $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2(90\text{wt}\%)\text{--Al}_2\text{O}_3(10\text{wt}\%)$ ont été préparés par la méthode sol gel adaptée du brevet de Yoldas et coll. [2]. Un exemple de ce protocole est donné dans le Tab. II-2 pour la préparation du catalyseur $\text{Al}_2\text{O}_3(20\text{wt}\%)\text{--CeO}_2(80\text{wt}\%)$.

Après la synthèse, les supports ont été séchés à 110°C dans une étuve ventilée, et calcinés à 800°C dans un four moufle (Nabertherm Controller P3 30), avec une rampe de 5°C/min, pendant 5h.

Tab. II-2 : Exemple du protocole *sol-gel* pour la préparation de 5g du support $\text{Al}_2\text{O}_3(20\text{wt}\%)\text{-CeO}_2(80\text{wt}\%)$.

Etape	Description
1/7	Faire chauffer 100 mL d'eau ultra pure à 85°C (plaque magnétique chauffante) dans un ballon muni d'un réfrigérant ;
2/7	Agiter à l'aide d'un barreau aimanté et ajouter 4.01 g d'iso-propoxyde d'aluminium, $\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_3$ sous agitation vigoureuse ;
3/7	Maintenir sous agitation 15 min. Il se produit alors l'hydrolyse de l'alkoxyde d'aluminium et on obtient l'hydroxyde soit : AlOOH ;
4/7	Ajouter environ 9 mL d'acide nitrique (65%) de façon à créer un gel ;
5/7	Maintenir à 85°C, sous agitation jusqu'à obtention d'une solution claire (~ 24h) ;
6/7	Ajouter 4g de cérine ;
7/7	Retirer le réfrigérant, en maintenant la solution à 85°C sous agitation de façon à évaporer le solvant .

II.1.2. Imprégnation des métaux

Le dépôt de la phase métallique sur les supports a été réalisé par la méthode d'imprégnation par voie humide. Les métaux imprégnés, ainsi que le sel précurseur correspondant, sont illustrés dans le Tab. II-3.

Tab. II-3 : Métaux et sels précurseurs respectifs.

Métal	Précurseur	% métal
Rh(N)	$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10.0
Rh(Cl)	$\text{RhCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	38.5-45.5
Pt	$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	11.0
Pd	$\text{PdCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	23.1

Protocole

Le support a été mis en suspension dans un minimum d'eau « ultra pure » et mis en contact avec la quantité nécessaire de solution de sel précurseur. Cette suspension est laissée sur une plaque d'agitation horizontale à température ambiante toute la nuit, puis sur le bain de sable à 70°C (une demi-journée) ; après évaporation totale, le catalyseur est placé pendant 15 h dans une étuve à 110°C pour éliminer l'humidité résiduelle. Enfin, le catalyseur est calciné à 650°C, sous flux d'air à 60 mL.min⁻¹ pendant 4 h, dans un four tubulaire, après une rampe de montée en température de 2°C/min.

Cas particuliers

L'imprégnation du métal sur les supports qui contiennent du Baryum (fournis par Rhodia) a été effectuée en milieu basique ($\text{pH} = 11$), par l'ajout d'ammoniaque, afin de ne pas impacter la stabilité du support. Dans ce cas, le sel précurseur utilisé a été le RhCl_3 .

La méthode par imprégnation à sec a aussi été testée, à partir du sel précurseur $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$. Pour cette technique, le volume de solution de sel précurseur ajouté au support correspond au volume poreux.

Les catalyseurs bimétalliques (Rh-Pt) ont été préparés par deux techniques classiques :

- l'imprégnation successive (Rh, par imprégnation voie humide, puis du Pt ; avec une réduction sous flux d' H_2 intermédiaire) ;
- et la co-imprégnation par voie humide (Rh et Pt sont introduits au même temps).

II.1.3. Vieillessement

Quelques catalyseurs métalliques ont été vieillis artificiellement. Pour cela, ils ont été soumis à un traitement oxydant sous flux de 18% d' O_2 , 72% de N_2 et 10% de H_2O , à 800°C , pendant 4h (masse de catalyseur : 1g ; débit gazeux total : $180\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$; montée en température : $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

II.2. Caractérisation des catalyseurs

II.2.1. Mesure de l'accessibilité métallique par chimisorption d'hydrogène

La mesure de l'accessibilité métallique pour les différents catalyseurs a été effectuée par la technique de chimisorption d'hydrogène dans un montage de chromatographie pulsée, Fig. II-1.

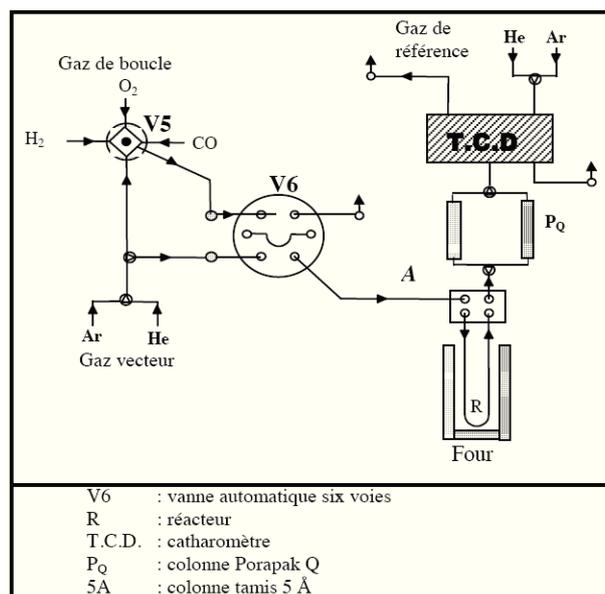
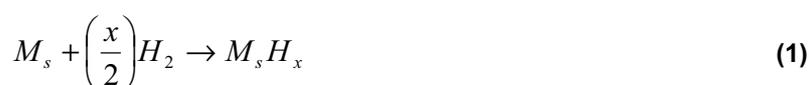


Fig. II-1 : Schéma du réacteur chromatographique pulsé.

Le catalyseur est introduit dans un réacteur en U placé dans un four. La température du four est contrôlée par un programmeur-régulateur "Minicor". Les gaz purs, fournis par Air Liquide, sont utilisés sans purification supplémentaire. L'argon est utilisé à la fois comme gaz vecteur et comme gaz de référence. Le débit de gaz est mesuré à la sortie du réacteur à l'aide d'un débitmètre numérique. La molécule sonde (H_2) est injectée via une vanne automatique six voies.

Pour les mesures qui suivent, les débits des gaz sont réglés à $30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour l'argon (gaz vecteur) et $12 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ pour l'hydrogène. Un pulse est injecté toutes les minutes. Le volume de la boucle est de 0.267 mL ($21.83 \mu\text{mol}$ d'atomes de H à 25°C et 760mmHg). Le gaz injecté traverse le lit catalytique avant de passer dans une colonne chromatographique. L'analyse est effectuée à l'aide d'un détecteur catharométrique (TCD) relié à un intégrateur.

La chimisorption d'hydrogène (H_2) sur les métaux (M_s) a lieu selon l'équation (1) :



Pour les métaux utilisés (Rh, Pt, Pd), on a considéré qu'un atome de métal adsorbe un atome de H ($x = 1$). A partir de la quantité d'hydrogène chimisorbé, la dispersion (D en %) peut être calculée selon la relation (2) :

$$D = \left(\frac{N_s}{Nt}\right) \times 100 \quad (2)$$

où N_s représente la quantité (en moles) de métal de surface déterminé d'après la réaction (1) et Nt est la quantité (en moles) de métal dans l'échantillon.

A partir de la dispersion, la taille moyenne des particules métalliques (d) peut être calculée en supposant que les particules sont cubiques et qu'une face est en contact avec le support (5 faces exposées), à partir de la relation (3) :

$$d(\text{nm}) = 5 \times 10^5 \times \left(\frac{M}{\rho \times D \times S}\right) \quad (3)$$

où M est la masse molaire du métal, ρ est la densité du métal, D est la dispersion (%) et S la surface développée par une mole de métal. Les propriétés pour les métaux utilisés sont illustrées dans le Tab. II-4.

Tab. II-4 : Propriétés des métaux Rh, Pt et Pd.

	M (g.mol⁻¹)	ρ (g.cm⁻³)	S (m².mol⁻¹)
Rh	102.91	12.45	45668
Pt	195.08	21.09	48615
Pd	106.42	12.02	47788

Les catalyseurs (~ 120 mg) sont tout d'abord réduits *in-situ* à 400°C sous flux d'hydrogène ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) pendant 1h. Après trois heures de dégazage sous argon ($30 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) à 400°C , le catalyseur est refroidi à -86°C (température du test). Cette température, obtenue en mélangeant de l'azote liquide avec de l'acétone, est choisie afin d'éviter le spillover d'hydrogène à la surface de la

cérine [3]. Pour le catalyseur contenant du Pd, la température du test a été de 80°C, température à laquelle les hydrures de Pd ne sont pas stables.

La mesure se fait par injection de pulses d'hydrogène jusqu'à saturation (*HC1*). On dégaze ensuite pendant 10 min sous argon afin d'évacuer l'hydrogène réversiblement adsorbé. Puis une deuxième série de pulses est envoyée ce qui permet de mesurer la quantité d'hydrogène réversiblement adsorbé (*HC2*). La quantité d'hydrogène chimisorbé, N_s de l'équation (2), est obtenue par différence entre *HC1* et *HC2*.

II.2.2. Réduction en température programmée (RTP)

La technique RTP permet de suivre la réduction du catalyseur en fonction de la température, et donc, d'accéder à deux informations : d'une part, la quantité d'hydrogène consommé qui est liée à la quantité d'espèces réductibles (métaux et/ou supports) et d'autre part, la température de réduction de ces espèces.

La réduction en température programmée est réalisée à l'aide de l'appareil automatisé Micromeritics II. Avant chaque test, le catalyseur (~ 200mg) est oxydé in-situ à 500°C sous oxygène (30mL.min⁻¹) avec une rampe de température de 10°C/min, suivie d'un palier de 30 min. Ensuite, le catalyseur est refroidi jusqu'à température ambiante sous flux d'oxygène et purgé sous argon (30mL.min⁻¹) pendant 30 minutes. Ce prétraitement du catalyseur permet d'avoir un état de surface «standardisé» et reproductible. La RTP est effectuée de la température ambiante jusqu'à 1000°C (rampe : 5°C.min⁻¹) sous flux de 1% d'hydrogène dans de l'argon (30 mL.min⁻¹). La réduction est poursuivie durant 30 min à cette température. La consommation d'hydrogène est suivie à l'aide d'un TCD.

II.2.3. Désorption en température programmée (DTP) et oxydation en température programmée (OTP)

Les techniques de DTP et d'OTP ont également été utilisées ex-situ. Le catalyseur (~ 120mg) est placé dans un réacteur logé à l'intérieur d'un four. Une vanne de commutation permet de sélectionner le gaz utilisé pour le traitement de l'échantillon. Ainsi, on peut admettre soit de l'hélium pur (pour la DTP) soit de l'oxygène à 1 % dans l'hélium (pour l'OTP). Le débit de gaz est contrôlé à l'aide d'un débitmètre massique (12mL.min⁻¹). A la sortie du réacteur, un lit de perchlorate de magnésium (Mg(ClO₄)₂.H₂O) piège l'eau potentiellement formée pendant la réaction. Les gaz analysés (CO₂ et O₂) résultant de la thermodésorption ou de l'oxydation, sont injectés périodiquement à intervalle d'une minute dans un chromatographe muni d'un TCD. Une colonne de Porapak Q permet de séparer le CO₂ de l'O₂, le gaz vecteur étant l'hélium.

Ces deux mesures ont été réalisées de façon consécutive : d'abord, la DTP avec de l'hélium pur (12mL.min⁻¹) et une montée de température de 25°C à 700°C (7°C /min). Le catalyseur est refroidi sous hélium pur jusqu'à la température ambiante. Puis, on procède à l'OTP dans les mêmes conditions que pour la DTP, mais avec 1% d'oxygène dans l'hélium.

II.2.4. Mesure de la surface spécifique par la méthode BET et estimation de la distribution de la taille des pores par la méthode BJH

La surface spécifique des catalyseurs est mesurée par la méthode mise au point par Brunauer-Emmet-Teller (B.E.T) en 1938. Le modèle est basé sur la théorie de Langmuir (1916) qui suppose que quand une molécule de gaz rencontre un site d'adsorption libre, elle se condense et reste adsorbée pendant un certain temps de séjour (τ) puis elle s'évapore. Le modèle suppose que ces molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles et que la surface se couvre progressivement d'une monocouche. La vitesse d'adsorption est proportionnelle à la surface libre et à la pression, alors que la vitesse de désorption est proportionnelle à la surface couverte. Brunauer-Emmet-Teller généralisent la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches, en considérant les hypothèses suivantes :

- les constantes liées à l'évaporation - condensation sont identiques dans toutes les couches adsorbées, exceptée la première ;
- la chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz.

Quand la pression atteint la pression de vapeur saturante, les vapeurs de l'adsorbat se condensent et le nombre de couches adsorbées est infini à la surface. L'équation BET la plus souvent appliquée est (4) :

$$\frac{p}{x(p_0 - p)} = \frac{1}{x_m \cdot c} + \frac{(c-1)}{x_m \cdot c} \frac{p}{p_0} \quad (4)$$

où p représente la pression à l'équilibre, p_0 la pression à saturation, x représente la quantité de gaz adsorbé (par exemple en unité de volume), x_m la quantité de gaz correspondant à la monocouche recouvrant tout le solide, c représente la constante BET.

La surface spécifique se déduit le plus souvent des isothermes d'adsorption d'azote à 77K (-196°C) en traçant $p/x(p_0-p) = f(p/p_0)$ pour extraire la quantité de gaz correspondant à une monocouche (x_m). En connaissant la surface occupée par une molécule de N_2 ($\sigma = 1.62 \text{ nm}^2$ à 77K) on peut en déduire la surface BET par l'équation (5) :

$$S_{BET} = \frac{\sigma \times v_m \times N_A}{V} \quad (5)$$

où v_m représente le volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche (exprimé en cm^3 par gramme de solide), N_A est le nombre d'Avogadro (6.023×10^{23} molécules par mol) et V représente le volume molaire (22414 cm^3 C.N.T.P.).

Ce modèle est le plus utilisé pour la mesure de l'aire spécifique et est généralement valable pour un domaine de pression relative (p/p_0) compris entre 0.05 et 0.35 (dans ce domaine, l'adsorption de N_2 est linéaire). En dehors de cet intervalle, le caractère hétérogène de la surface à de faibles pressions relatives et les interactions entre les molécules adsorbées lorsque la pression atteint des valeurs élevées ne peuvent plus être négligées [4].

La distribution de la taille des pores peut être calculée par application de la loi de Kelvin simplifiée (l'angle de contact est considéré égal à 0, c'est-à-dire que le liquide mouille les parois des pores), (6) :

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2V\gamma}{rRT} \quad (6)$$

où p est la pression à l'équilibre (correspondant au remplissage des pores de rayon r), p_0 la pression à saturation, V le volume molaire de liquide, γ la tension superficielle, r le rayon du pore supposé cylindrique, T représente la température et R la constante des gaz parfaits.

Pour déterminer la distribution des pores nous avons utilisé le modèle BJH (Barret, Joyner et Halenda) qui consiste en la condensation capillaire de l'azote à la température de l'azote liquide. Ce modèle est basé sur la loi de Kelvin, en tenant compte de la variation du nombre de couches adsorbées. Le rayon d'un pore est la somme du rayon d'un pore selon Kelvin (r) et de l'épaisseur de la multicouche adsorbée (t). Ce rayon des pores peut être déterminé à partir de l'équation (7) :

$$Rp = t + \frac{C}{\ln\left(\frac{p}{p_0}\right)} \quad (7)$$

où C représente la constante caractéristique de l'adsorbat.

Comme l'isotherme d'adsorption (ou de désorption) définit le volume de gaz adsorbé à chaque pression p , on peut obtenir une relation entre le volume adsorbé et le rayon des pores $v=f(Rp)$. Cette relation donne le volume de gaz nécessaire pour remplir l'ensemble des pores de rayon inférieur à Rp et permet d'accéder à la distribution poreuse du matériau. Cependant, la distribution de taille des pores résultante est sujet à un certain nombre d'incertitudes résultant de la nature des conditions imposées : les pores sont considérés cylindriques et ouverts aux deux extrémités, l'angle de contact est considéré égal à 0 , la densité et la tension superficielle de l'adsorbat dans les pores sont supposées égales à celle du liquide [4]. L'estimation de la distribution de la taille des pores à partir des isothermes d'adsorption/désorption d'azote en utilisant la loi de Kelvin est valable pour des pores d'une taille comprise entre 1,7 et 50 nm.

La mesure de la surface spécifique BET et l'estimation de la distribution des pores BJH sont réalisées avec un appareil volumétrique TriStar Micrometrics. Pour déterminer l'isotherme d'adsorption, des charges successives d'azote (30 % N_2/He) sont admises dans un tube contenant le solide à 77K et leur volume est dosé. Le dosage de l'azote est effectué à l'aide d'un TCD. Après chaque admission, la pression est mesurée jusqu'à ce qu'elle atteigne la valeur d'équilibre. La quantité d'azote adsorbé est calculée pour chaque pression d'équilibre, comme étant la différence entre la quantité de gaz admis et la quantité de gaz restant dans le tube. La désorption d'azote est suivie de la même façon, mais cette fois la pression est diminuée petit à petit. La distribution des pores est déterminée à partir de l'isotherme de désorption. Avant la mesure, le solide est dégazé à 250°C sous vide primaire pendant 4h. Le but est d'éliminer l'eau adsorbée sur le solide.

II.2.5. Diffraction des rayons X (DRX)

La structure cristalline des matériaux est étudiée par diffraction des rayons X (DRX). La méthode consiste à envoyer un faisceau de rayons X monochromatique de longueur d'onde λ sur un échantillon solide. Le faisceau est diffracté par les plans cristallins du matériau selon la loi de Bragg (8) :

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta \quad (8)$$

ou d représente la distance entre deux plans d'indice de Miller, λ est la longueur d'onde des rayons X, n est l'ordre de diffraction et θ représente l'angle de Bragg.

L'identification des phases cristallines présentes dans l'échantillon se fait par comparaison du diffractogramme expérimental avec ceux de référence contenus dans la base de données internationale ICDD (International Center for Diffraction Data).

La loi de Debye Scherrer (1918) permet de relier les raies de diffractions à la taille moyenne apparente des cristallites (domaine de diffraction cohérente). Pour chaque réflexion, la moyenne volumique de l'épaisseur apparente des cristallites (L_v), mesurée dans une direction perpendiculaire aux plans diffractants est donnée par l'équation (9) :

$$L_{v(hkl)} = \frac{k_{(hkl)} \lambda}{\beta_{(hkl)} \cdot \cos \theta_{(hkl)}} \quad (9)$$

où $k_{(hkl)}$ est la constante de Scherrer qui dépend de la forme des cristallites, de la fonction de distribution de taille et des indices de Miller (hkl), λ est la longueur d'onde des rayons X et $\beta_{(hkl)}$ représente la largeur intégrale de la raie.

Si l'on considère un modèle sphérique, la constante de Scherrer ne dépend pas des indices de Miller. Dans ce cas, la constante k est égal à 1, si l'on considère la largeur intégrale de la raie et 0,89 (arrondi 0,9) si l'on considère la largeur à mi-hauteur. Dans la présente étude, la taille apparente des cristallites a été calculée avec la relation (9), en remplaçant la largeur intégrale par la largeur à mi-hauteur. La taille des cristallites représente l'arrête du cube et est égale à la moyenne volumique L_v (avec $k = 0,9$). Si cette taille est considérée comme étant le diamètre d'une sphère, le facteur multiplicatif 4/3 doit être appliqué [5].

La relation de Debye-Scherrer doit être utilisée avec précaution sachant qu'il existe d'autres sources d'élargissement des pics de diffraction, en particulier les contraintes résiduelles. L'appareil contribue aussi à l'élargissement des pics de diffraction et sa contribution doit être soustraite. La largeur de l'élargissement dû à l'appareil a été déterminée à partir du profil standard de LaB_6 massique. La relation pour déterminer la taille apparente des cristallites devient alors (10) :

$$d = \frac{0.9 \lambda}{\sqrt{\beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{std}}^2} \cos \theta_{(hkl)}} \quad (10)$$

où β_{exp} représente la largeur à mi-hauteur du pic expérimental de diffraction relatif au plan (hkl) et β_{std} celle du pic du standard LaB_6 (SRM 660a).

Cette méthode permet de déterminer une taille des cristallites comprise entre environ 3 nm et 300 nm. Cependant, dans le cas des particules supportées sur des oxydes plus ou moins amorphes

(Al₂O₃, SiO₂) les limites de détection peuvent augmenter à cause du masquage des raies par celles du support, la limite inférieure reste cependant de l'ordre nanométrique (inférieure à 9 nm). Bien que cette méthode suppose des cristallites de tailles et de formes identiques et de cristallinité idéale, elle peut être utilisée dans notre étude pour obtenir une idée de la taille moyenne des cristallites.

A partir de la taille moyenne des cristallites, il est possible de calculer la surface externe ou géométrique des cristallites. En supposant que les cristallites sont sphériques, la surface externe est donnée par la relation (11) :

$$S_{DRX} = \frac{6 \times 10^4}{\rho \times \overline{D}} \quad (11)$$

Avec :

\overline{D} : Taille des cristallites estimées par DRX (Å) ;

ρ : Densité de l'oxyde mixte en g.cm³ (moyenne pondérée massique).

Les analyses ont été effectuées sur un diffractomètre de poudre Siemens D5005 Bragg- Brentano $\theta - \theta$ à anticathode en cuivre (40kV, 40mA) équipée d'un monochromateur pour sélectionner la raie $K\alpha_1$ (0,15406 Å). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés pour des angles (en 2θ) compris entre 15° et 85° avec un pas de 0,04° et un temps de comptage de 6s par pas.

II.2.6. Microscopie électronique à transmission (MET) couplée à une analyse X (EDX)

La microscopie électronique couplée à la microdiffraction (EDX) permet de visualiser la texture et de déterminer la structure ainsi que la composition des catalyseurs. Le microscope *JEOL-2100-LaB₆* est constitué d'un canon à électrons (filament β LaB₆) et d'un ensemble de lentilles électroniques. Les électrons extraits du filament sont accélérés par le potentiel de l'anode. La propagation du faisceau d'électrons ainsi produit nécessite un vide d'environ 10⁻⁸ torr. Le microscope comprend trois systèmes de lentilles :

- un système de condenseurs – son réglage change le mode d'éclairage de l'objet ;
- un objectif – son réglage assure la mise au point sur l'objet et sa qualité détermine la résolution ;
- un système de projection – ses lentilles transfèrent l'image donnée par l'objectif sur l'écran (ou film).

Le faisceau d'électrons émerge du système de condenseurs et atteint la surface de l'objet (une lame mince placée près de la face d'entrée de l'objectif). Les électrons traversent alors l'échantillon et sont recueillis sur un écran fluorescent. Cette étude a été réalisée à l'aide d'un MET Philips CM 120. Ce microscope combine la possibilité d'enregistrer des images haute résolution avec de puissants moyens microanalytiques. La microdiffraction et l'analyse dispersive en énergie des rayons X (EDX) peuvent être rassemblées pour fournir des informations complémentaires sur un même matériau observé dans des conditions expérimentales identiques. La microdiffraction (la diffraction des électrons rapides, gamme 50-120 keV) est réalisée par transmission en incidence normale sur des échantillons cristallisés. Grâce à la forte interaction électrons-matière, les diagrammes de diffraction

sont directement observables (sur écran ou sur film). La méthode est basée sur le principe d'onde associée (L. De Broglie). La gamme d'énergie des rayonnements électroniques utilisables pour l'étude des matériaux par diffraction est plus large que celle des rayons X. L'avantage de la microdiffraction est la possibilité d'obtenir des diagrammes avec des cristaux de très petite taille.

La technique EDX est basée sur la spectrométrie des rayons X caractéristiques émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau incident d'électrons. Le faisceau incident peut être focalisé sur l'objet, constituant ainsi une sonde très fine permettant l'analyse localisée, à l'échelle du nanomètre. Les longueurs d'onde émises sont en première approximation indépendantes de l'état de liaison chimique de l'échantillon, conduisant à une microanalyse élémentaire. Comme complément de la MET, la microanalyse X (EDX) permet l'analyse élémentaire d'échantillons sur un diamètre de quelques nanomètres. Le système EDX est associé à un spectromètre à dispersion d'énergie à semi-conducteur Si(Li), qui permet l'analyse des longueurs d'ondes émises [6].

II.2.7. Spectroscopie Infrarouge (IR)

La spectroscopie IR est un moyen très utile pour la caractérisation des matériaux, et fournit des informations sur la composition et la structure des molécules. Quand le nombre d'onde de la radiation électromagnétique est voisin de celui de la vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et une diminution de l'intensité transmise ou réfléchi a lieu. Le domaine infrarouge moyen est compris entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , ce qui correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'analyse est effectuée avec un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités d'absorption. Le spectromètre IR à Transformée de Fourier (IRTF) est généralement composé d'une source, d'un interféromètre de Michelson, d'une séparatrice et d'un détecteur.

II.2.7.1. *Infrarouge réalisé à Poitiers*

Les spectres IR ont été enregistrés à l'aide d'un appareil Nicolet 5700 FT-IR dans la région $4000 - 1100\text{ cm}^{-1}$ avec une résolution de 4 cm^{-1} et un total de 64 scans. Tout d'abord, le catalyseur (~ 22 mg) a été mis en forme de pastille très fine (pression 2kN). Cette dernière a été positionnée dans un porte échantillon qui est introduit dans une cellule en pyrex comportant deux fenêtres en fluorure de calcium transparente dans le domaine du spectre utilisé.

Après vide secondaire, la thermodesorption sous flux d'azote de 12ml/min a été réalisée de 50°C jusqu'à 500°C (10°C/min) par palier de 50°C, de façon à analyser les carbonates.

II.2.7.2. *Infrarouge in-situ réalisé par le LCS à Caen*

Pour l'étude infrarouge réalisé à Caen, les composés étudiés sous forme de poudre sont dans un premier temps broyés dans un mortier puis l'échantillon est aggloméré sous la forme d'une pastille très fine d'environ 20 mg et de 16 mm de diamètre ; la pression utilisée pour la mise en forme de cette pastille de 2 cm^2 est de 1 à 1.5 tonne par cm^2 .

Une fois la pastille placée dans la cellule, les différentes activations effectuées sur celle-ci sont les mêmes, quelles que soient les molécules sondes adsorbées : l'échantillon subit un traitement oxydant, tout d'abord à 350°C, puis à 600°C (Fig. II-2). La montée en température s'effectue à raison de 10°C/min sous environ 1.3×10^4 Pa (100 Torr) d'oxygène ; l'objectif de ce chauffage progressif, ainsi que la présence d'un palier intermédiaire à 350°C, est d'éviter tout chauffage brutal du matériau, afin de ne pas entraîner de perturbations sur sa structure et sa morphologie, et de ne pas piéger d'impuretés par encapsulation en surface. Pour les deux paliers de température, l'échantillon est laissé 30 min sous O₂ puis 30 min sous vide dynamique poussé. Ce traitement en température permet d'éliminer l'eau physi- et/ou chimi-sorbée, ainsi qu'une très grande partie des impuretés.

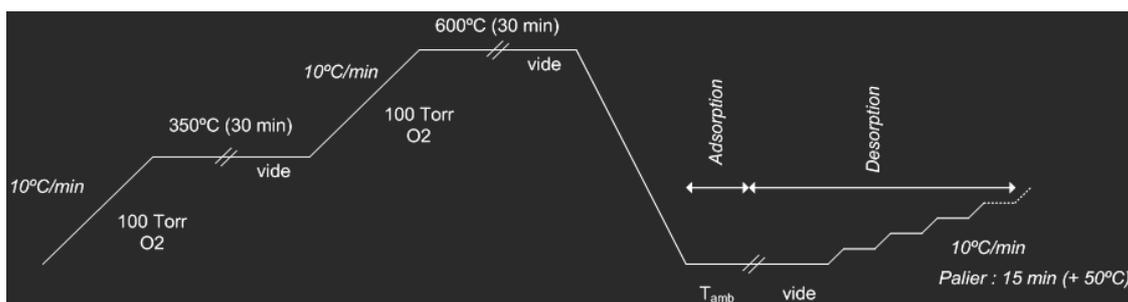


Fig. II-2 : Procédure d'activation et d'analyse pour les études infrarouges in situ réalisées à Caen.

Une fois activé, l'échantillon est ramené à température ambiante et la cellule est isolée sous vide. On peut alors enregistrer le spectre de référence du catalyseur qui sera soustrait aux spectres obtenus après adsorption, permettant de bien mettre en évidence les espèces adsorbées sur le matériau.

Lors de ces travaux, afin d'étudier les propriétés de nos matériaux, nous avons utilisé différentes molécules sondes telles que le dioxyde de carbone, le propyne, et la pyridine. L'adsorption de ces molécules a été effectuée à température ambiante sur les échantillons activés, soit par ajouts successifs en utilisant le petit volume calibré de la cellule, soit à saturation par introduction d'une pression à l'équilibre.

II.2.8. Analyse élémentaire

L'analyse élémentaire a été utilisée pour déterminer directement la composition en carbone et en hydrogène des catalyseurs. Cette technique, réalisée sur un appareil NA 2100 PROTEIN de CE Instruments, consiste en une combustion complète de l'échantillon à 950°C catalysée par de l'oxyde de tungstène et du cuivre. Les gaz produits sont séparés sur une colonne de charbon actif et quantifiés à l'aide d'un catharomètre. L'exploitation des résultats est réalisée à l'aide du logiciel Eager 2000.

II.2.9. Spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (ICP-OES)

La spectrométrie d'émission optique à plasma inductif (Inductive Couple Plasma-Optical Emission Spectroscopy) est utilisée pour analyser un grand nombre d'éléments avec de très bonnes limites de détection. Cette technique a permis d'analyser les catalyseurs monométalliques et bimétalliques et de connaître la quantité de métal déposée par réaction d'oxydoréduction de surface.

Le plasma inductif peut être généré en dirigeant l'énergie d'un générateur haute fréquence vers un gaz approprié, généralement l'argon. L'hélium et l'azote sont aussi utilisés comme gaz plasma. Les catalyseurs sont mis en solution dans un premier temps par attaque à l'eau régale (mélange d'acides nitrique et chlorhydrique concentrés). Les solutions obtenues sont ensuite pulvérisées dans le plasma.

L'équipement d'un ICP-OES consiste en une source de lumière, un spectromètre, un détecteur et un ordinateur pour le traitement des données.

Le plasma utilisé est un plasma d'argon dont la température s'étend de 6 000 à 10 000 K. Il est généré sur le haut d'une torche. Une longue queue émerge du haut du plasma haute température formé sur le haut de la torche. Cette torche constitue une source spectroscopique. Elle contient alors tous les atomes et les ions à analyser. Le spectromètre est soit un monochromateur soit un polychromateur. Un photomultiplicateur convertit ensuite l'énergie de rayonnement en signaux de sortie mesurables.

II.3. Mesures d'activité catalytique

II.3.1. Conditions opératoires

Les conditions opératoires standards ont été fixées par les industriels : le gaz d'échappement est simulé par le N₂, le CO₂, l'H₂O et l'O₂, et l'essence par l'isooctane (C₈H₁₈), en proportions présentées dans le Tab. II-5. L'isooctane anhydre est fourni par *Carlo Erba* avec une pureté de 99.5% (max 0.003% d'eau) et une densité de 0.692 g/mL. Les gaz : N₂, CO₂, et O₂ proviennent du réseau du laboratoire (fournisseur : *Air liquide*) avec des puretés supérieures à 99%, et l'H₂O est de qualité «ultra-pure».

Tab. II-5 : Composition REGR standard des réactifs.

Composant	% molaire	Débit (mmol/min)	Débit (mL/min) PTN	Débit Liquide (µL/min)	Débit (mol/mol C ₈ H ₁₈ 0)
C ₈ H ₁₈	2.2	0.25	5.5	40	1.00
CO ₂	13.5	1.51	33.8	—	6.15
H ₂ O	12.0	1.34	30.0	24	5.45
O ₂	1.0	0.11	2.5	—	0.45
N ₂	71.3	7.95	178.3	—	32.42
Total	100.0	11.15	250 (-0.34g.min ⁻¹)	—	45.5

La température standard de réaction est de 580°C. La pression dans le réacteur devrait être égale à la pression atmosphérique, mais à cause de la perte de charge associée à quelques équipements du montage, la pression totale est de 1.3 bar.

La vitesse spatiale volumique, VVH (12), imposée par les industriels, est de 150 000 h⁻¹. Cependant, au laboratoire, il est plus facile de travailler en unités de masse de catalyseur, PPH (13). En considérant que les catalyseurs ont une densité moyenne de 1.5 g/mL, la masse de catalyseur standard utilisée pour chaque test catalytique est de 150 mg, ce qui représente une PPH de 137.8 h⁻¹.

$$VVH(h^{-1}) = \frac{\text{Débit volumétrique total}}{\text{Volume de catalyseur}} \quad (12)$$

$$PPH(h^{-1}) = \frac{\text{Débit massique total}}{\text{Masse de catalyseur}} \quad (13)$$

Avant chaque test catalytique, les catalyseurs sont réduits *in-situ*, soit sous flux d'hydrogène, soit sous flux réactionnel (avec les mêmes réactifs et les mêmes proportions que dans le Tab. II-5). Dans le premier cas, on fait une réduction pendant la nuit sous flux d'hydrogène (60 mL/min) avec une rampe de 2°C/min jusqu'à température réactionnelle (580°C). Avant d'envoyer les réactifs, on purge sous N₂. Dans le deuxième cas, l'activation sous flux réactionnel est réalisée avec une rampe de 10°C/min jusqu'à température réactionnelle.

Le catalyseur se présente sous forme de poudre, avec une granulométrie comprise entre 25 µm et 63 µm.

D'autres conditions opératoires ont aussi été étudiées, notamment en changeant la composition des réactifs, la température et la masse de catalyseur. Ces modifications seront annoncées au fil des chapitres.

II.3.2. Appareillage

Les tests catalytiques sont effectués dans une installation pilote comme l'illustre la Fig. II-3. Le pilote, mis au point pour le projet, englobe essentiellement trois parties : l'alimentation des réactifs, l'enceinte réactionnelle et enfin l'analyse des produits.

L'alimentation de gaz (N₂, O₂, CO₂, CO et H₂) est assurée par cinq débitmètres massiques (Brooks 5850TR) équipés de filtres de 15µm, et de clapets anti-retour *swagelok*. L'alimentation des liquides non-miscibles (l'isooctane et l'eau) est assurée par deux pompes Gilson HPLC (modèle 305 et 307 respectivement ; tête de pompe 5 SC).

L'ensemble des réactifs, liquides et gazeux, est vaporisé avant l'entrée dans le réacteur à 200°C, chauffé par un cordon chauffant, dans un T ¼" de *swagelok* (Fig. II-4). Cette technique assure un bon mélange des réactifs avec une bonne diffusion radiale sur tout le diamètre du lit [7]. Pour favoriser un

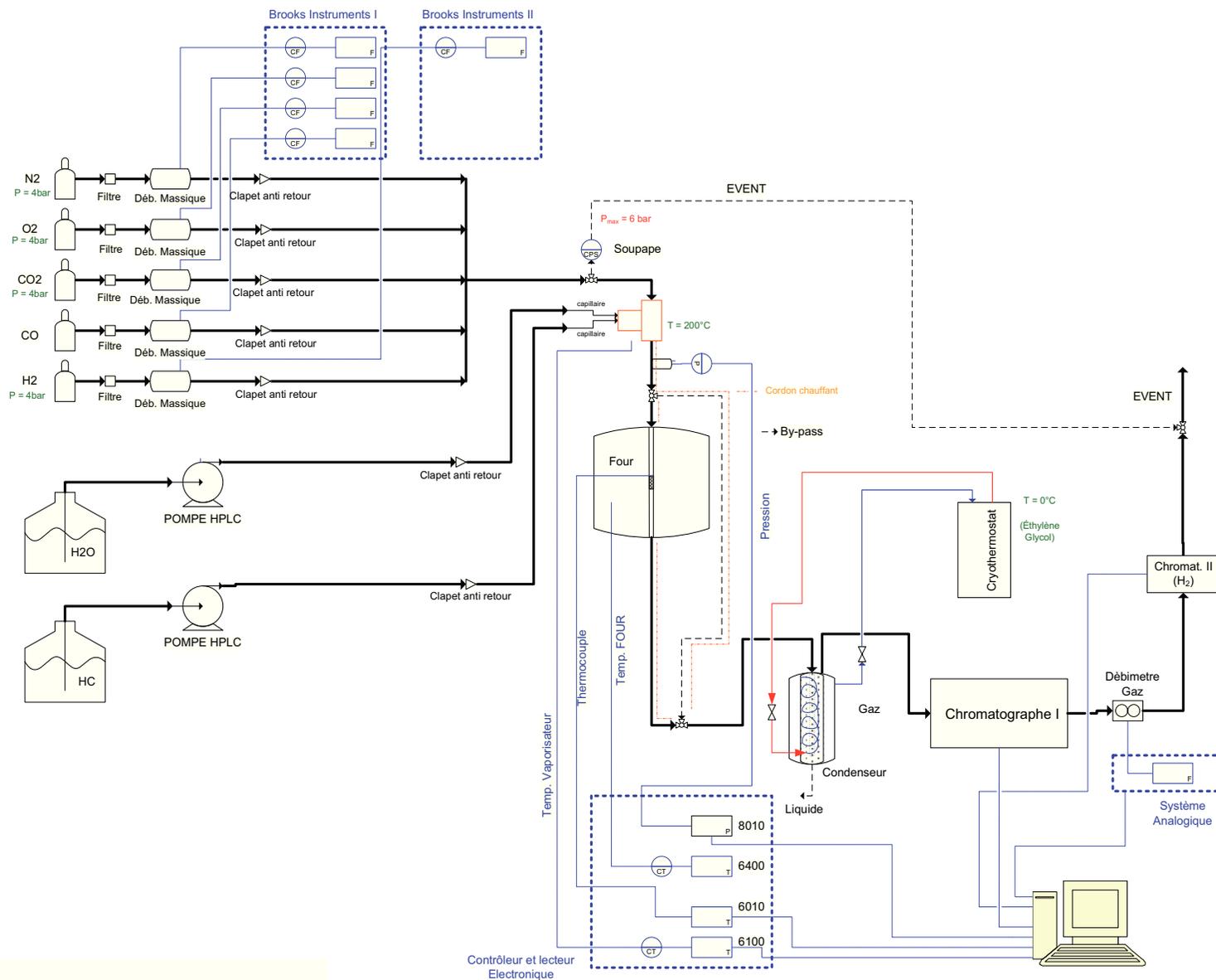


Fig. II-3 : Schéma du pilote (P&I).

écoulement régulier et éviter les phénomènes de « goutte à goutte », l'eau et l'isooctane passent par un tube capillaire avant d'être vaporisés (Fig. II-4).

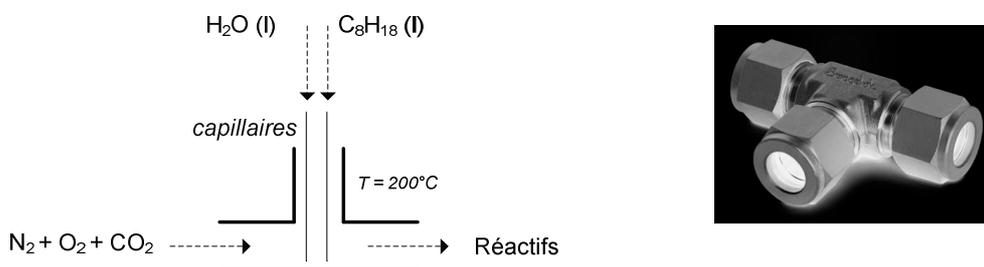


Fig. II-4 : Schéma pour la vaporisation (à droite). T 1/4" de swagelok (à gauche).

Ensuite, le mélange est introduit dans un réacteur vertical en quartz à lit fixe de 330 mm longueur, de 12 mm de diamètre interne, et avec un fritté de taille n°4.

Pour éviter l'entrée de l'eau dans les systèmes d'analyse, l'eau est piégée à $0^\circ C$ dans un condenseur régulé par un cryothermostat (Huber). Par ailleurs, l'isooctane n'est pas condensable en conditions opératoires standard, à cause de sa faible pression partielle.

Deux chromatographes permettent l'analyse des produits de réaction toutes les 30 min (davantage de détails seront donnés dans la section II.3.3).

Un compteur à gaz (Ritter), placé après le premier chromatographe, permet de mesurer le débit de gaz secs en continu.

La pression est mesurée par un capteur de pression (Keller), placé en amont du réacteur. Ce capteur permet aussi de renseigner sur les moindres problèmes associés à la vaporisation des réactifs liquides. La Fig. II-5 A montre un exemple de l'évolution de la pression pendant un test catalytique.

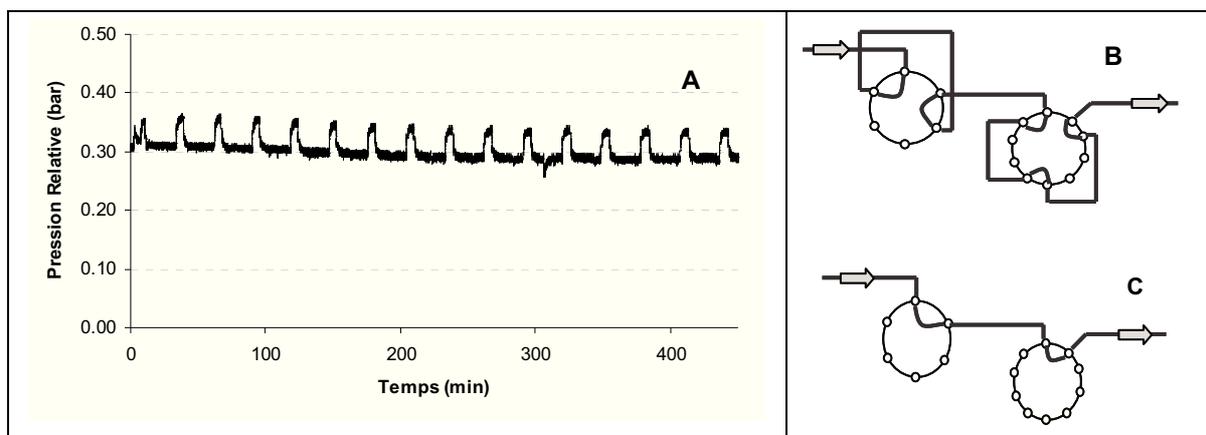


Fig. II-5 : A - Evolution de la pression pendant un test catalytique ; B - position initiale de la boucle du chromatographe I ; C - position d'injection de la boucle du chromatographe 1.

En moyenne, le test catalytique est réalisé à une pression totale de 1.3 bar. Il y a une perte de charge de 0.3 bar associée au montage, et inévitablement à la température et au débit. La perte de charge associée au montage est surtout due au fritté du réacteur et aux équipements d'analyse en ligne, notamment les boucles d'injection du chromatographe 1 (Fig. II-5 B et C). Celles-ci, contiennent des lignes de diamètre 1/16", contrairement au diamètre des lignes du montage, 1/8". Ainsi, quand les boucles sont en *position initiale* (Fig. II-5 B), c'est-à-dire durant la stabilisation des conditions d'analyse, la pression relative augmente jusqu'à 0.35 bar ; quand les boucles sont en *position d'injection*, le parcours du gaz à analyser dans les boucles est inférieur (Fig. II-5 C), et la perte de charge diminue de 0.05 bar. Ces deux effets sont responsables du comportement «en escalier» de la pression pendant le test catalytique (Fig. II-5 A).

Les principales variables de contrôle (température de la réaction, température de vaporisation, pression et débit total de gaz sec) sont enregistrées toutes les secondes par un logiciel développé au laboratoire (Fig. II-6).

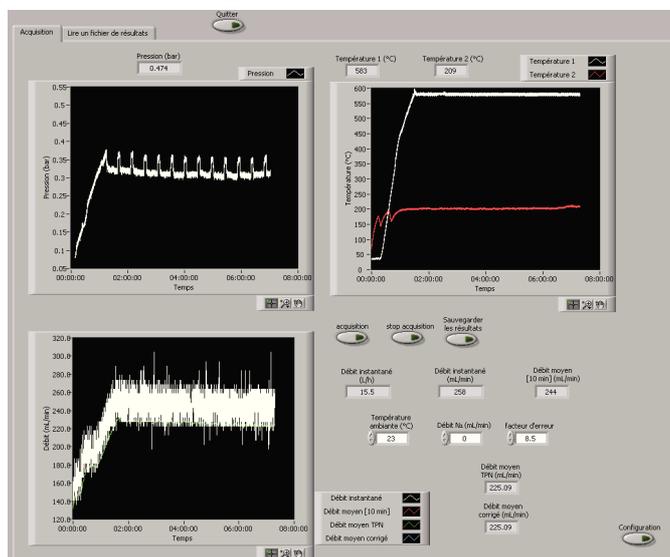


Fig. II-6 : Interface du logiciel développé au laboratoire pour le contrôle des principales variables opératoires.

II.3.3. Analyse des produits de réaction

Les gaz de réaction sont envoyés dans un système analytique composé de 2 chromatographes en ligne placés en série.

Le chromatographe 1 (Varian CP 3800) contient un système d'analyse par TCD, et par FID. Le TCD analyse O₂, N₂, CO₂, CH₄ et CO₂ (Tab. II-6) après séparation sur trois colonnes, deux Porapack Q (1m × 1/8", 60-80 mesh) et un Tamis 13x (1m × 1/8", 45-60 mesh) [8]. Le FID analyse tous les hydrocarbures de C₁ à C₁₀ (Tab. II-7) après séparation sur une colonne capillaire Pona (100m). Le méthane, l'acétylène, et l'éthylène présentent des temps de rétention identiques à ceux du propane et du propène.

Le chromatographe 2 (Varian 3900) a pour but l'analyse de l'H₂ par TCD. Cependant, il analyse aussi l'O₂, le CH₄ et le CO (Tab. II-6).

Le Tab. II-6 et le Tab. II-7 présentent le résumé des produits analysés par le TCD1, le TCD2 et le FID. Le

Tab. II-8 présente les conditions opératoires du système chromatographique.

Tab. II-6 : Produits analysés par le TCD1 et TCD2

Temps de rétention (min.)	TCD 1	TCD 2
H ₂	—	0.3
O ₂	0.95	0.7
N ₂	1.1	0.9
CO ₂	1.8	—
CH ₄	3.0	1.8
CO	3.3	3.2

Tab. II-7 : Produits analysés par le FID

Temps de rétention (min.)	FID
CH ₄ + C ₂ H ₂ + C ₂ H ₄	9.5
C ₂ H ₆	9.6
C ₃ H ₆ + C ₃ H ₈	9.8
i-C ₄ H ₈	10.2
i-C ₄ H ₁₀	10.4
C ₄ H _n	10.6
C ₇ H ₁₄	15.0
famille C ₇ et C ₈	14 – 17
C ₈ H ₁₈	15.9

Tab. II-8 : Conditions opératoires du système chromatographique.

	Chromatographe 1 (VARIAN CP 3800)		Chromatographe 2 (VARIAN 3900)
	TCD 1	FID 1	TCD 2
Détecteurs			
Gaz analysés	O ₂ ; N ₂ ; CO ₂ ; CH ₄ ; CO	C ₁ -C ₁₀	H ₂ ; O ₂ ; N ₂ ; CH ₄ ; CO
Température de l'injecteur (°C)	150	150	140
Température du détecteur (°C)	120	250	50
Gaz référence	He (30ml/min)	—	Ar (30ml/min)
Gaz vecteur	He (30ml/min)	He (30ml/min)	Ar (30ml/min)
Conditions de la flamme H₂/O₂ (ml/min)	—	30/300	—
Colonnes	Tamis 13X 2 × Porapak Q	Pona	Tamis 5A
Température de colonne (°C)	de 0 à 4 min - 40°C de 4 à 20 min - rampe 10°C/min (200°C)		35

II.3.4. Bilan matière : Détermination de la quantité d'eau

Le bilan matière sur le C, le H et l'O est calculé à chaque injection. Il y a des erreurs d'environ +/- 3%. La quantité d'eau est déterminée par le bilan oxygène car les composants oxygénés ne sont que 3 : O₂, CO et CO₂.

Pour des basses températures de réaction (ex. 450°C) il apparaît que le bilan carbone présente des erreurs inférieures à -3%, ce qui indique la condensation partielle de l'isooctane. Ce phénomène a été confirmé par la mise en évidence d'isooctane dans les produits condensables. Dans ce cas, l'isooctane est quantifié par le bilan H ; il en résulte que les erreurs sur le bilan carbone ne sont pas supérieures à +/-3%.

II.3.5. Exploitation des résultats

La quantification des produits de réaction est obtenue à partir de la méthode de l'étalon interne (Azote).

Si on représente par $C_8H_{18\ 0}$ et C_8H_{18} les débits molaires horaire de l'isooctane respectivement à l'entrée et à la sortie, la conversion de l'isooctane est donnée par (14) :

$$X_{C_8H_{18}} = \frac{C_8H_{18\ 0} - C_8H_{18}}{C_8H_{18\ 0}} \quad (14)$$

Le même type d'expression de conversion est appliqué pour les autres réactifs (O_2 , H_2O et CO_2).

Le rendement (Y_x) est toujours exprimé par rapport à la quantité d'isooctane à l'entrée. Un exemple pour l' H_2 (débit molaire horaire) sera (15) :

$$Y_{H_2} = \frac{H_2}{C_8H_{18\ 0}} \quad (15)$$

La sélectivité (S_x) est exprimée par rapport à la quantité de conversion de l'isooctane. Un exemple pour l' H_2 (débit molaire horaire) sera (16) :

$$S_{H_2} = \frac{H_2}{X_{C_8H_{18}}} \quad (16)$$

II.4. Références bibliographiques

1. <http://www.wipo.int/pctdb/en/wo.jsp?WO=2007093593>, (2007)
2. B.E.Yoldas, U.S patent 3941719, (1976)
3. Yannick Madier; *Thèse de l'Université de Poitiers*, (1999)
4. S.J.Gregg and K.S.W.Sing; *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press London and New York (1967) Chapitre II (2002) 35-
5. H.Mandar, J.Felsche, V.Mikli, and T.Vajakas; *J.Appl.Cryst*, 32 (1999) 345-
6. J.P.Eberhart; *Analyse structurale et chimique des matériaux*, Dunod Paris (1997) ISBN 2 10 003367 0-
7. P Trambouze, H.Van Landeghem, and J.P Wauquier; *Les réacteurs chimiques*, Publications de l'Institut français du pétrole (1984)
8. www.varianinc.com, (2010)

Chapitre III
Etude thermodynamique

III. Etude thermodynamique

Un catalyseur ne permet en aucun cas de modifier la thermodynamique d'une réaction. Son effet n'apparaît qu'au niveau de la cinétique de la réaction. Il est donc indispensable, avant tout, d'étudier la phase d'équilibre du système pour les conditions opératoires en jeu. Ainsi, dans ce chapitre on présentera une étude thermodynamique pour les conditions REGR, afin d'examiner l'impact des différents paramètres opératoires, tels que la température, la composition des réactifs, et la pression, sur la distribution des produits. En parallèle, les réactions principales du REGR (Tab. III-1) seront aussi analysées et corrélées avec la distribution des produits à l'équilibre thermodynamique.

Tab. III-1 : Réactions principales du REGR.

Réaction	Désignation	Stœchiométrie
Vaporeformage (avec production de CO ₂)	SR 1	$C_8H_{18} + 16 H_2O \rightarrow 8 CO_2 + 25 H_2$
Vaporeformage (avec production de CO)	SR 2	$C_8H_{18} + 8 H_2O \rightarrow 8 CO + 17 H_2$
Water gas Shift	WGS	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$
Reformage à sec	DR	$C_8H_{18} + 8 CO_2 \rightarrow 16 CO + 9 H_2$
Oxydation partielle	POx	$C_8H_{18} + 4 O_2 \rightarrow 8 CO + 9 H_2$
Oxydation complète	TOx	$C_8H_{18} + \frac{25}{2} O_2 \rightarrow 8 CO_2 + 9 H_2O$
Méthanisation I	Met 1	$CO + 3 H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$
Méthanisation II	Met 2	$2 CO + 2 H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$
Méthanisation III	Met 3	$CO_2 + 4 H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2 H_2O$

III.1. Minimisation de l'énergie de Gibbs : méthodologie

La minimisation de l'enthalpie libre totale, G^t , est la méthode normalement utilisée pour calculer la composition d'équilibre d'un système réactionnel [1]. Le G^t est donné par (1) :

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (1)$$

$$\mu_i = \Delta G_{fi}^0 + RT \ln \left(\frac{f_i^*}{f_i^0} \right) \quad (2)$$

où N est le nombre d'espèces présentes dans le système réactionnel, n_i la quantité en moles des espèces i , et μ_i le potentiel chimique des espèces i . Celui-ci est donné par l'équation (2), où ΔG_{fi}^0 est la variation de l'enthalpie libre de formation standard pour les espèces i , R la constante des gaz parfaits, T la température du système, f_i^* la fugacité du système, et f_i^0 la fugacité à l'état standard. Pour les réactions en équilibre en phase gaz, f_i^* est donné par l'équation (3) et f_i^0 est égale à la pression de l'état standard du système, P_0 (101.32kPa).

$$f_i^* = y_i \phi_i P \quad (3)$$

En accord avec l'équation (3), P est la pression totale du système, ϕ_i le coefficient de fugacité pour les espèces i , et y_i la fraction molaire pour les espèces i .

À partir de la méthode des multiplicateurs de Lagrange [1], la minimisation de l'enthalpie libre totale d'un système peut être décrite par (4) :

$$\sum_i^N n_i \left(\Delta G_{fi}^0 + RT \ln \left(\frac{f_i^*}{f_i^0} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} \right) = 0 \quad (4)$$

Ce modèle a été programmé dans un logiciel développé au laboratoire.

III.1.1. Phase d'équilibre solide, $C_{\text{graphitique}}(s)$

Le calcul de la minimisation de l'enthalpie libre peut prendre en compte différents types de phases. Plusieurs auteurs incluent le carbone graphitique en phase solide, $C_{\text{graphitique}}(s)$, dans leur calcul thermodynamique, de façon à prévoir les conditions opératoires qui minimisent la formation de coke [2-4]. Cependant, comme il a été montré dans l'étude bibliographique, le coke correspond à une famille de produits qui résultent de la décomposition ou de la condensation d'hydrocarbures, avec une composition variable ($C_xH_yO_z$). C'est vrai que le carbone graphitique ($y=0$ et $z=0$) est l'un des produits de la famille du coke, mais le considérer comme représentatif du coke nous semble une hypothèse peu réaliste. Pour ces raisons, seule la phase gaz a été prise en compte pour les calculs. D'ailleurs, d'autres auteurs, qui ont fait des études thermodynamiques sur des réactions de reformage, n'ont pas tenu en compte non plus de la phase solide, $C_{\text{graphitique}}(s)$ [5,6].

Cependant, à la fin du chapitre sera comparée la phase d'équilibre avec et sans carbone graphitique, $C_{\text{graphitique}}(s)$. Dans ce cas, il faut ajouter à l'équation (4) le terme de la phase solide correspondant (5) :

$$\sum_i^{N-1} n_i \left(\Delta G_{fi}^0 + RT \ln \left(\frac{f_i^*}{f_i^0} \right) + \sum_k \lambda_k a_{ik} \right) + (n_c \Delta G_{fc(s)}^0) = 0 \quad (5)$$

III.1.2. Produits

Le choix des produits pour le calcul thermodynamique a été basé sur l'étude bibliographique et sur les produits obtenus expérimentalement : iso-octane (C_8H_{18}) ; dioxygène (O_2) ; dioxyde de carbone (CO_2) ; eau (H_2O) ; azote (N_2) ; dihydrogène (H_2) ; méthane (CH_4) ; monoxyde de carbone (CO) ; acétylène (C_2H_2) ; éthylène (C_2H_4) ; éthane (C_2H_6) ; propylène (C_3H_6) ; propane (C_3H_8) ; isobutylène

(C₄H₈) ; isobutane (C₄H₁₀) ; diméthyle-2,4 pentène-1 (C₇H₁₄ A) ; diméthyle-2,4 pentène-2 (C₇H₁₄ B) ; diméthyle-4,4 pentène-2 (C₇H₁₄ C) et triméthyle-2,4,4 pentène-2 (C₈H₁₈ B).

III.2. Effet de la température

III.2.1. Enthalpie de réaction et enthalpie globale du système

L'évolution de l'enthalpie des réactions caractéristiques du REGR en fonction de la température, est représentée sur la Fig. III-1. Globalement, on constate que l'enthalpie ne varie quasiment pas avec la température. Les réactions endothermiques se classent de la façon suivante : DR > SR2 > SR1, et les réactions exothermiques ainsi : WGS < Met 3 ~ Met 1 ~ Met 2 < POx < TOx. La réaction la plus exothermique (TOX) a une enthalpie environ trois fois supérieure en valeur absolue à celle de la réaction la plus endothermique (DR). Cependant, la quantité d'O₂ dans les réactifs reste très limitée (1vol%), et l'enthalpie globale du système est toujours > 0 (réactions endothermiques) (Fig. III-2).

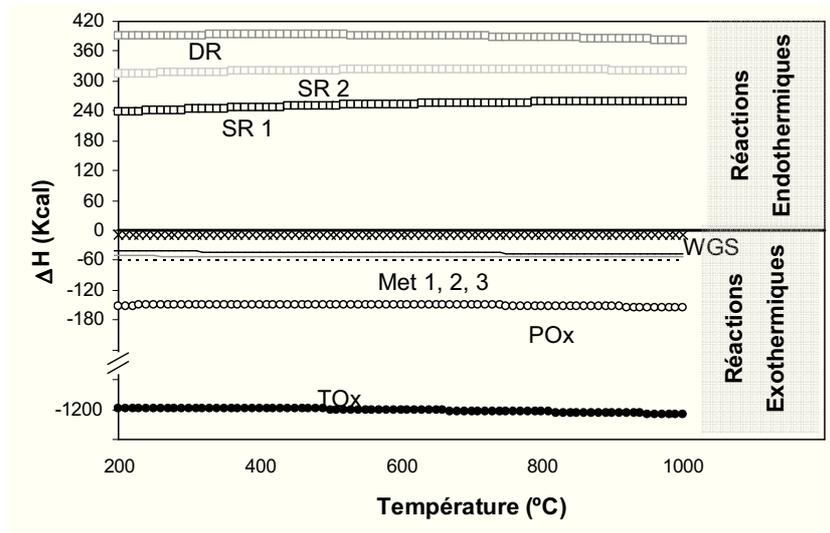


Fig. III-1 : Evolution des enthalpies de réaction caractéristiques du REGR en fonction de la température (P = 1.3 bar).

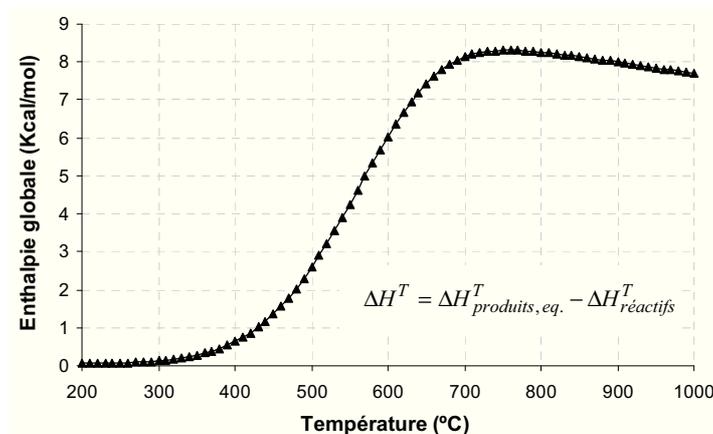


Fig. III-2 : Evolution de l'enthalpie globale pour les conditions REGR en fonction de la température (P = 1.3 bar).

Avec la diminution de la température de réaction, le système devient autothermique, montrant que les réactions d'oxydation et de méthanisation jouent un rôle important à basses températures.

III.2.2. Distribution des produits

L'évolution de la composition du mélange réactionnel à l'équilibre thermodynamique en fonction de la température est représentée sur la Fig. III-3. Les calculs ont été effectués en considérant la composition standard REGR : $C_8H_{18} = 2.2\%$; $H_2O = 12\%$; $CO_2 = 13.5\%$; $O_2 = 2.2\%$; $N_2 = 71.3\%$ à pression de 1.3 bar.

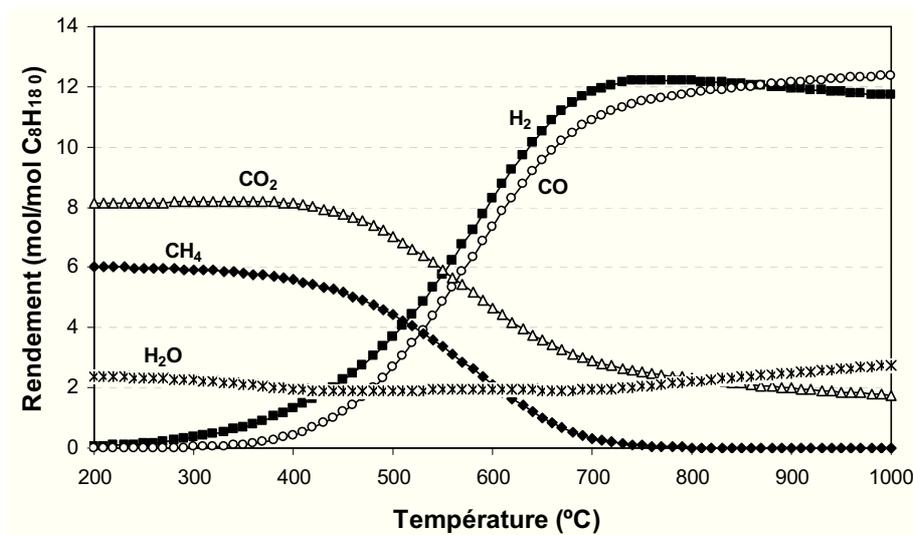


Fig. III-3 : Evolution des rendements en produits à l'équilibre en fonction de la température ($P = 1.3$ bar ; $C_8H_{18} = 2.2\%$; $H_2O = 12.0\%$; $CO_2 = 13.5\%$; $O_2 = 1.0\%$; $N_2 = 71.3\%$).

On remarque qu'à l'équilibre thermodynamique, le C_8H_{18} et l' O_2 sont totalement convertis, et que les produits supérieurs à C_1 sont en quantités nulles quelle que soit la température. Seuls H_2 , CO , CH_4 , CO_2 et H_2O sont présents dans le mélange à l'équilibre dans l'éventail des températures étudiées.

La production d' H_2 débute à partir de 200°C pour atteindre un maximum de 12.2 mol/mol $C_8H_{18,0}$ (20 %vol) vers 770°C (température optimale). La formation de CO débute plus tard, à partir de 350°C, mais suit la formation d' H_2 jusqu'à la température optimale. Au-dessus de celle-ci, le CO et l' H_2 présentent une évolution inverse (l' H_2 diminue et le CO augmente). Ce résultat est directement lié à la réaction de reformage à sec (DR) : si l'on observe l'évolution des ΔG des réactions de DR et SR (avec formation de CO ou CO_2) en fonction de la température (Fig. III-4), on constate que la réaction de DR est prédominante pour des températures élevées (ΔG plus négative). Au-dessous de la température optimale (770°C), le rendement en H_2 diminue parce que la formation de CH_4 , principal produit limitant la production d' H_2 , est favorisée à basses températures (Fig. III-4). A partir de 700°C, le CH_4 n'est formé qu'à l'état de traces.

Ainsi, la production d' H_2 reste limitée thermodynamiquement, à basses températures par les réactions de méthanisation, et à hautes températures par la réaction de DR. Pour les températures modérées (qui correspondent aux conditions standards REGR, 580°C), il y aura formation de CH_4 et réaction de DR.

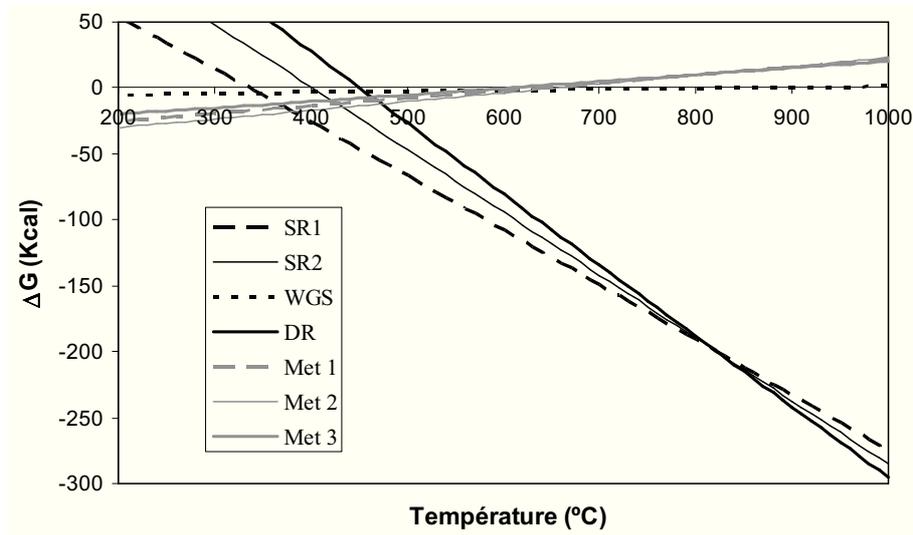


Fig. III-4 : Evolution des ΔG des réactions de SR1, SR2, WGS, DR, Met1, Met2 et Met3 en fonction de la température.

III.2.3. Contribution individuelle des réactifs pour la production d' H_2

La simulation du système REGR fait intervenir un total de 4 réactifs : le réactif *clef* (C_8H_{18}) et trois co-réactifs (H_2O , CO_2 et O_2). De façon à déterminer thermodynamiquement la contribution de chacun pour la production d' H_2 , nous avons analysé toutes les possibilités de réaction entre ces réactifs et le réactif *clef* (Tab. III-2) : *i*) craquage de C_8H_{18} ; *ii*) réactions d'oxydation ; *iii*) réaction de vaporeformage ; *iv*) réaction de reformage à sec ; *v*) réaction de reformage à sec avec participation d' O_2 ; *vi*) réaction de vaporeformage avec participation d' O_2 ; *vii*) réactions de vaporeformage et reformage à sec conjointes ; et enfin, *viii*) les conditions REGR. La pression partielle des réactifs a toujours été maintenue constante par changement de la pression partielle de gaz neutre (N_2), Tab. III-2. La température est de 580°C et la pression de 1.3 bar.

Tab. III-2 : Pression partielle des co-réactifs pour chaque réaction.

Composition		C_8H_{18}	O_2	CO_2	H_2O	N_2
<i>i</i>)	C_8H_{18}	2.2%	—	—	—	97.8%
<i>ii</i>)	$C_8H_{18} + O_2$	2.2%	1.0%	—	—	96.7%
<i>iii</i>)	$C_8H_{18} + H_2O$	2.2%	—	—	12.0%	85.8%
<i>iv</i>)	$C_8H_{18} + CO_2$	2.2%	—	13.5%	—	84.3%

v)	$C_8H_{18} + CO_2 + O_2$	2.2%	1.0%	13.5%	—	83.3%
vi)	$C_8H_{18} + H_2O + O_2$	2.2%	1.0%	—	12.0%	84.8%
vii)	$C_8H_{18} + H_2O + CO_2$	2.2%	—	13.5%	12.0%	72.3%
viii)	$C_8H_{18} + H_2O + CO_2 + O_2$ (REGR)	2.2%	1.0%	13.5%	12.0%	71.3%

L'évolution du rendement en H_2 à l'équilibre en fonction de la température pour les différents types de réaction, et la distribution des principaux produits pour la température standard de travail (580°C) sont représentées sur la Fig. III-5 et dans le Tab. III-3. Le C_8H_{18} et l' O_2 (s'il est présent) sont toujours convertis, quelle que soit la température.

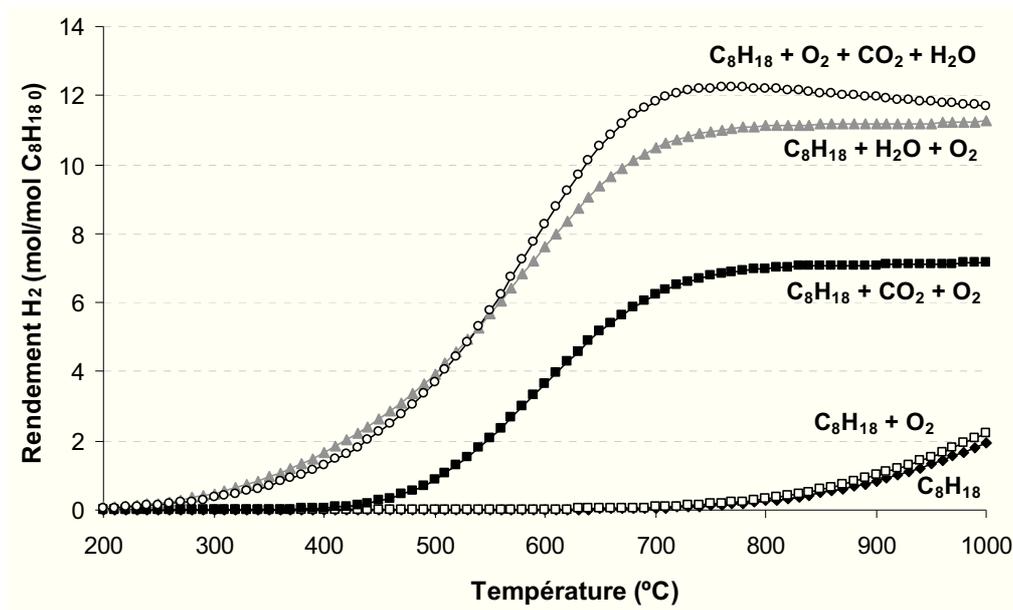


Fig. III-5 : Evolution du rendement en H_2 à l'équilibre en fonction de la température pour les différents types de réactions ($P = 1.3$ bar).

Tab. III-3 : Distribution des produits principaux pour les différents types de réaction à 580°C ($P = 1.3$ bar).

	mol / mol C_8H_{18} 0	H_2	CO	CO_2	H_2O	CH_4
i)	C_8H_{18}	0.006	—	—	—	1.39
ii)	$C_8H_{18} + O_2$	0.010	0.91	0	0	2.09
iii)	$C_8H_{18} + H_2O$	6.28	3.36	0.80	0.49	3.84
iv)	$C_8H_{18} + CO_2$	2.51	9.72	1.22	0.10	3.19
v)	$C_8H_{18} + CO_2 + O_2$	2.98	9.45	1.77	0.19	2.92
vi)	$C_8H_{18} + H_2O + O_2$	6.83	3.45	1.09	0.72	3.45
vii)	$C_8H_{18} + H_2O + CO_2$	7.05	6.54	4.75	1.70	2.85
viii)	$C_8H_{18} + H_2O + CO_2 + O_2$ (REGR)	7.25	6.35	5.16	1.96	2.62

Dans le cas du craquage de C_8H_{18} , situation *i*), la formation d' H_2 est favorisée seulement à partir de $800^\circ C$. Au-dessous de cette température, les produits $C_1 - C_4$ sont les plus favorisés, et leur distribution dépend de la température (Fig. III-6) : de 200 à $300^\circ C$, l'isobutylène (C_4H_8) est le produit majoritaire ; de 300 à $500^\circ C$, le propylène (C_3H_6) ; de 500 à $650^\circ C$, l'éthylène (C_2H_4) ; de $650^\circ C$ à $900^\circ C$, le méthane (CH_4) ; et de 900 à $1000^\circ C$, l'acétylène (C_2H_2). Ainsi, à la température standard REGR ($580^\circ C$), l'éthylène ($1.59 \text{ mol } H_2 / \text{mol } C_8H_{18,0}$), un des principaux précurseurs du coke, est le principal produit de craquage, suivi du CH_4 ($1.39 \text{ mol/mol } C_8H_{18,0}$), du C_2H_2 ($0.41 \text{ mol/mol } C_8H_{18,0}$) et du C_3H_6 ($0.78 \text{ mol/mol } C_8H_{18,0}$).

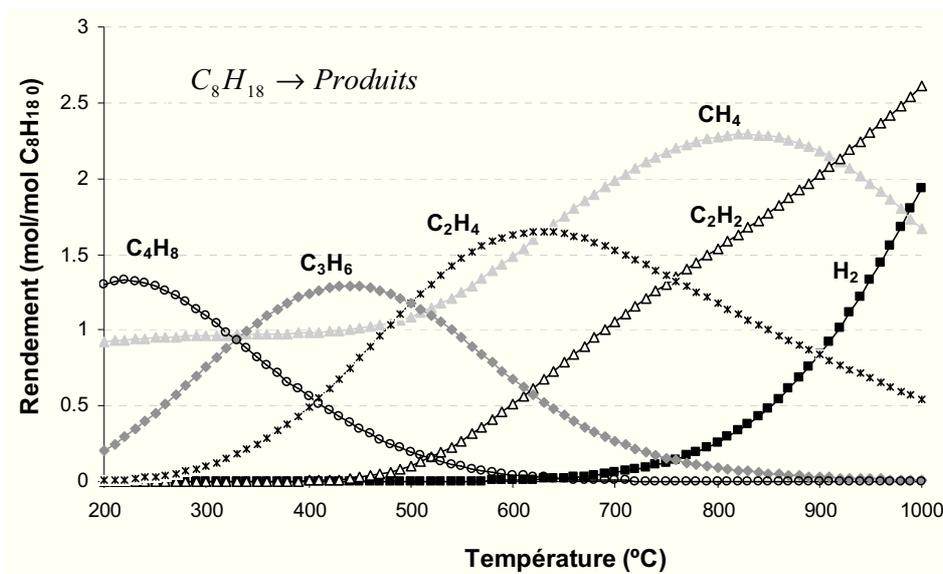


Fig. III-6 : Evolution des produits de craquage de C_8H_{18} à l'équilibre, en fonction de la température ($P = 1.3 \text{ bar}$).

Pour les réactions d'oxydation, situation *ii*), la formation d' H_2 est peu différente de celle obtenue par simple craquage (Fig. III-5). À $580^\circ C$, le rendement en H_2 n'est que de $0.01 \text{ mol/mol } C_8H_{18,0}$; ceux en CH_4 , C_2H_6 , C_3H_4 et C_2H_2 sont respectivement de 2.09 , 1.31 , 0.59 , et $0.21 \text{ mol/mol } C_8H_{18,0}$. Tout l'oxygène est converti en CO , quelle que soit la température, ce qui indique que le CO_2 et l' H_2O ne sont pas des produits finaux de l'oxydation.

En présence de H_2O et/ou CO_2 , les produits supérieurs à C_1 ne sont plus formés. Seuls H_2 , CO , CH_4 , CO_2 et H_2O sont présents dans le mélange à l'équilibre. À $580^\circ C$, la réaction de vaporeformage, situation *iii*), produit $6.28 \text{ mol } H_2 / \text{mol } C_8H_{18,0}$ et la réaction de reformage à sec, situation *iv*), ne produit que $2.51 \text{ mol } H_2 / \text{mol } C_8H_{18,0}$, ce qui indique que la plupart de l' H_2 vient de l' H_2O . L'introduction d' O_2 à la réaction de vaporeformage, situation *v*), et à la réaction de reformage à sec, situation *v*), augmente la quantité d' H_2 par diminution de la quantité de CH_4 (Tab. III-3). L'effet de la température sur la production d' H_2 dans ces quatre dernières situations, est notable jusqu'à $700^\circ C$. Au-delà, l' H_2 atteint presque un palier (Fig. III-5).

La production maximale d' H_2 à la température standard ($580^\circ C$) est atteinte quand tous les co-réactifs sont présents ($7.25 \text{ mol/mol } C_8H_{18,0}$). Ceci n'est pas valable à toutes les températures : par

exemple à 450°C, les conditions les plus favorables pour la production d'H₂ correspondent à l'absence du CO₂, situations *iii*) et *vii*).

III.3. Effet de la pression

Selon la bibliographie, les réactions de reformage sont sensibles à la pression, et conduisent à une production maximale d'H₂ pour des basses pressions [7]. Dans notre étude, on a une perte de charge associée au montage de 0.3 bar, ce qui nous empêche de travailler à pression atmosphérique. De façon à déterminer l'impact de cette surpression sur la production d'H₂, on a analysé l'évolution de la composition du mélange réactionnel à l'équilibre à 580°C en fonction de la pression (Fig. III-7).

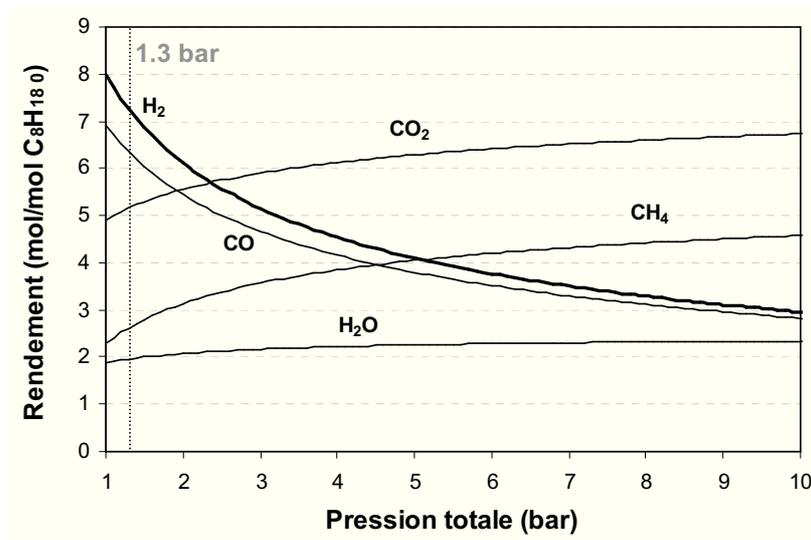


Fig. III-7 : Evolution des rendements en produits à l'équilibre, en fonction de la pression (T = 580°C).

Les résultats montrent que l'H₂ et le CO sont les produits les plus affectés par le changement de la pression totale. Une légère augmentation de celle-ci, de 1 à 1.3 bar, engendre une chute de 10% d'H₂ (de 8.0 à 7.3 mol/ mol C₈H₁₈o). Une augmentation de la pression d'un facteur 10, de 1 à 10 bar, engendre une chute d'environ 170% d'H₂ (de 8.0 à 3.0 mol mol/ mol C₈H₁₈o).

L'augmentation de la pression conduit par ailleurs à une augmentation du CH₄, de l'H₂O et du CO₂.

III.4. Effet de la dilution

L'effet de la dilution par un gaz inerte (ou l'effet de la pression partielle), participe notablement à la production d'H₂. La diminution de la pression partielle de tous les réactifs, obtenue par l'augmentation de la quantité de gaz inerte, favorise la formation des produits. A l'échelle industrielle, ce phénomène ne présente pas toujours que des avantages, car il faudrait des équipements plus grands, ce qui augmente le coût du procédé. Cependant, au niveau de l'application automobile, le gaz

d'échappement contient déjà naturellement une grande quantité de gaz inerte (70 à 75 vol.% de N_2 [8]), ce qui favorise l'augmentation de la production d' H_2 . La Fig. III-8 présente l'évolution du rendement en H_2 (en mol et en vol%) en fonction de différentes quantités de N_2 à 580°C pour une pression de 1.3 bar. Les quantités de C_8H_{18} , CO_2 , H_2O et O_2 ont été maintenues constantes et égales à 1.0, 6.13, 5.45 et 0.45 mol/mol $C_8H_{18,0}$, respectivement.

Les résultats montrent, qu'en absence d'azote dans le système, la production d' H_2 baisse de 7.3 à 4.9 mol/mol $C_8H_{18,0}$ par rapport aux conditions standards de notre test ($N_2 = 32.4$ mol/mol $C_8H_{18,0}$), cependant en terme de pourcentage, il y a une augmentation : de 13.0 à 23.3 vol%.

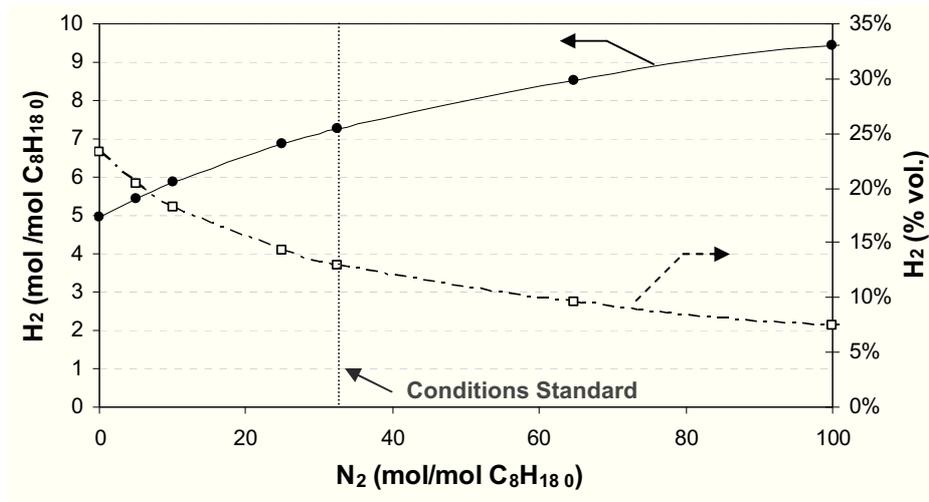


Fig. III-8 : Evolution du rendement en H_2 (en mol et en vol%) en fonction de différentes quantités d' N_2 ($T = 580^\circ C$ et $P = 1.3$ bar).

III.5. Cas particuliers

Faungnawakij et coll. [4] ont réalisé une étude thermodynamique de la réaction de vaporeformage de l'éther méthylique. Dans cette étude, les auteurs ont considéré 4 hypothèses pour leur calcul thermodynamique :

- i) tous les produits sont inclus (ex. CH_3OCH_3 , CH_3OH , H_2O , H_2 , CO , CO_2 , $C_{graphite}$ et CH_4) ;
- ii) tous les produits sauf le CH_4 ;
- iii) tous les produits sauf le $C_{graphitique}$;
- iv) tous les produits sauf le CH_4 et le $C_{graphitique}$.

Selon les auteurs, la formation de CH_4 et/ou de $C_{graphitique}$ peut être supprimée au niveau cinétique en fonction du catalyseur, ce qui peut conduire à « corriger » le calcul thermodynamique.

En ce basant sur ce concept, nous avons aussi considéré les différentes hypothèses présentées ci-dessus, dans nos conditions.

III.5.1. Absence de CH_4 dans les produits de réaction

La Fig. III-9 compare l'évolution du rendement en H_2 à l'équilibre, en présence, et en absence de CH_4 , en fonction de la température. L'évolution du CH_4 (si présent), comme dans le cas de la conversion de C_8H_{18} est aussi représentée sur la même figure.

Les résultats indiquent qu'en absence de CH_4 , le rendement en H_2 est supérieur pour des températures inférieures à 770°C . Au-delà de cette température, le rendement en H_2 est dans les deux cas similaire car même en tenant compte de la formation possible de CH_4 , le calcul thermodynamique prévoit $\text{CH}_4 \sim 0$. On remarque qu'en absence de CH_4 , la production d' H_2 débute plus tôt (températures inférieures à 200°C) et atteint un maximum de $13.9 \text{ mol/mol C}_8\text{H}_{18,0}$ (23 %vol) vers 430°C (température optimale). Ceci indique qu'en choisissant un catalyseur capable d'inhiber la formation de CH_4 , la production d' H_2 peut atteindre des valeurs beaucoup plus élevées, et ceci, pour des températures plus basses.

Contrairement à la situation en présence de CH_4 , où le C_8H_{18} est totalement converti quelle que soit la température, en absence de CH_4 , le C_8H_{18} est converti à 100% uniquement pour des températures supérieures à 430°C .

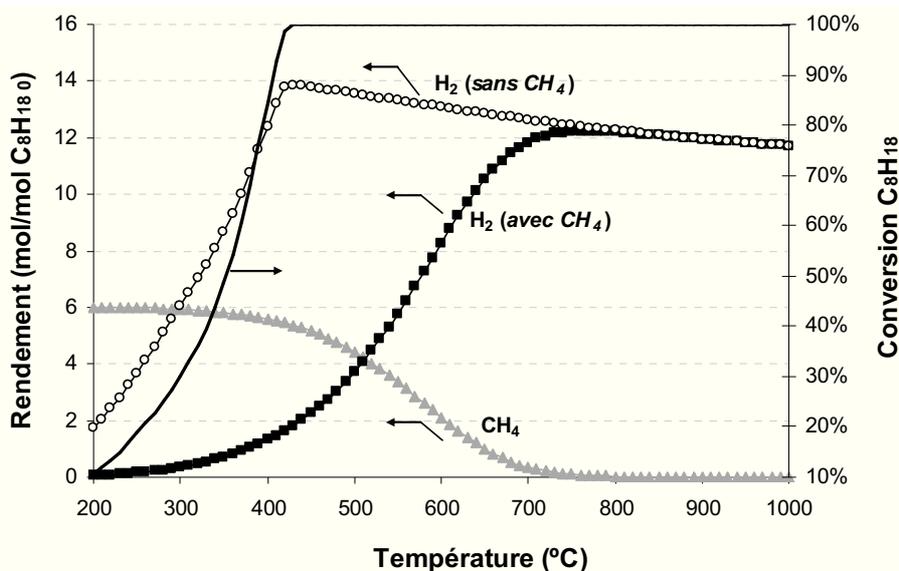


Fig. III-9 : Evolution du rendement en H_2 , en présence et en absence de CH_4 , du rendement en CH_4 , et de la conversion de C_8H_{18} , en fonction de la température ($P = 1.3 \text{ bar}$).

III.5.2. Présence de $\text{C}_{\text{graphitique}}(\text{s})$ dans les produits de réaction

Comme nous l'avons dit précédemment, considérer le $\text{C}_{\text{graphitique}}(\text{s})$ comme le seul représentant du coke nous semble une hypothèse très restrictive. Cependant, nous avons aussi effectué le calcul thermodynamique en tenant compte de la formation de $\text{C}_{\text{graphitique}}(\text{s})$ afin d'avoir une idée de l'évolution de la production d' H_2 dans ce cas.

La Fig. III-10 compare l'évolution du rendement en H_2 , en présence et en absence de $\text{C}_{\text{graphitique}}(\text{s})$, en fonction de la température, à pression constante de 1.3 bar. On a aussi pris en compte le CH_4 , et la

conversion de C_8H_{18} a toujours été 100%. Les résultats montrent que la formation de $C_{graphitique}(s)$ est maximale à 200°C (minimum de l'échelle), et qu'elle diminue avec l'augmentation de la température (700°C) jusqu'à atteindre zéro. Par rapport au rendement en H_2 , on constate qu'au-dessous de cette même température, le rendement en H_2 est supérieur en présence de la phase solide. Selon plusieurs auteurs [2,4,9,10], le $C_{graphitique}(s)$ peut se former à partir de réactions du type (6), (7), (8), (9) et (10) :

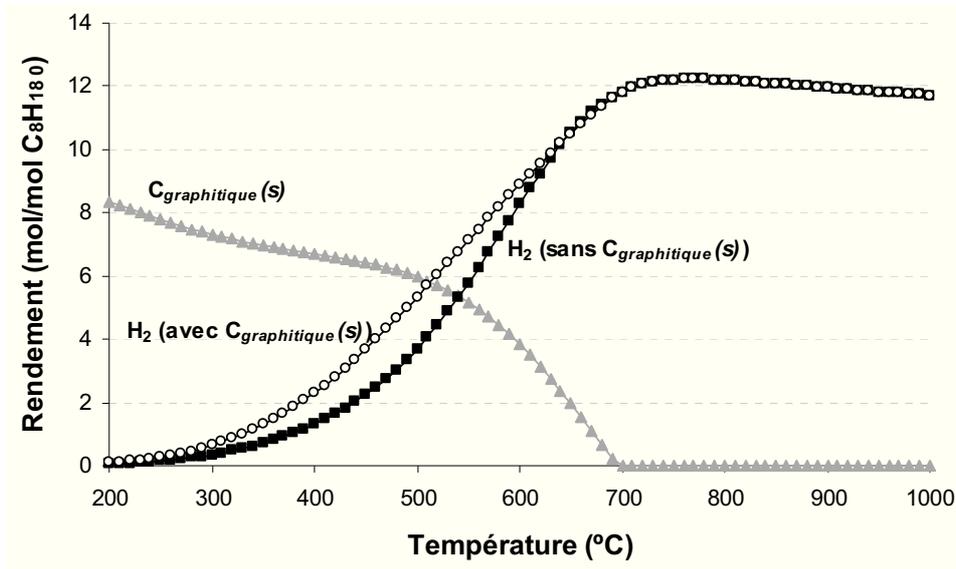
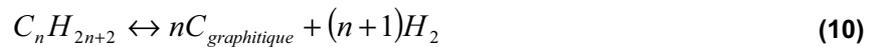


Fig. III-10 : Evolution du rendement en H_2 , en présence et en absence de $C_{graphitique}(s)$, en fonction de la température ($P = 1.3$ bar).

Le Tab. III-4 montre la distribution des produits obtenus par le calcul thermodynamique pour les différentes hypothèses, à température standard de 580°C et pression de 1.3 bar. Ainsi, l'hypothèse qui considère la présence de CH_4 , mais l'absence de $C_{graphitique}(s)$, conduit à une quantité plus faible d' H_2 à l'équilibre (7.25 mol mol/ mol $C_8H_{18 0}$), par rapport de l'hypothèse considérant la présence de « CH_4 et de $C_{graphitique}(s)$ » qui conduit à un rendement en H_2 de 8.20 mol mol/ mol $C_8H_{18 0}$. Evidemment, les hypothèses qui ne font pas intervenir le CH_4 voient augmenter l' H_2 à 9.48 et 13.17 mol/ mol $C_8H_{18 0}$, « avec et sans $C_{graphitique}(s)$ » respectivement.

On remarque qu'en présence de $C_{graphitique}(s)$, la quantité de CO et de CH_4 (si considéré dans les calculs) diminue, et que la quantité d' H_2O augmente de façon considérable, ce qui va dans le même sens que les réactions (6), (7) et (8).

Tab. III-4 : Distribution des produits obtenus par le calcul thermodynamique pour les différentes hypothèses à température standard 580°C (P = 1.3 bar).

mol / mol C ₈ H _{18 0}	H ₂	CO	CO ₂	H ₂ O	CH ₄	C
Avec CH₄ et sans C_{graphitique}(s)	7.25	6.35	5.16	1.96	2.62	—
Avec CH₄ et avec C_{graphitique}(s)	8.20	3.35	5.43	4.42	0.92	4.44
Sans CH₄ et avec C_{graphitique}(s)	9.48	3.29	5.19	4.97	—	5.66
Sans CH₄ et sans C_{graphitique}(s)	13.17	10.92	3.21	1.29	—	—

III.6. Conclusions

Dans le système REGR, la quantité d'H₂O (12.0%) et de CO₂ (13.5%) est plus importante que la quantité d'O₂ (1.0%), ce qui engendre un système globalement endothermique : les réactions endothermiques (vaporeformage et reformage à sec) l'emportent sur les réactions exothermiques d'oxydation. Toutefois la diminution de la température de réaction, favorise les réactions exothermiques, les réactions d'oxydation et méthanisation jouant un rôle important pour les basses températures.

Pour la composition standard REGR à 1.3 bar, la production d'H₂ est optimale pour une température de 770°C, car elle est limitée thermodynamiquement à basses températures par les réactions de méthanisation, et à hautes températures par la réaction de DR.

A partir de l'étude de la contribution de chaque réactif sur la production d'H₂, on peut conclure que dans les conditions standards REGR (580°C), l'H₂ est produit en plus grande quantité quand tous les réactifs sont présents. Toutefois, cette conclusion n'est pas valable pour des basses températures, où la présence de CO₂ fait baisser le rendement en H₂ (par exemple à 450°C).

La perte de charge associée au montage ne nous permet pas de travailler à pression atmosphérique ($\Delta P = 0.3$ bar), ce qui conduit à une chute de 10% d'H₂ à l'équilibre (de 8.0 à 7.25 mol/mol C₈H_{18 0}).

Plusieurs hypothèses pour le calcul thermodynamique ont aussi été discutées, notamment la présence/absence de CH₄ et de C_{graphitique}(s) comme produits de la réaction. La présence de C_{graphitique}(s) ne nous semble pas une hypothèse très raisonnable, puisque la plupart des auteurs considèrent le C_{graphitique}(s) comme le représentant du coke. Selon les simulations thermodynamiques, le C_{graphitique}(s) n'est plus formé à partir de 700°C. Par ailleurs, à cette même température, la réaction de craquage de C₈H₁₈ favorise la formation d'éthylène (espèce du type C_xH_y et principal précurseur du coke), qui atteint des niveaux presque maximaux.

Dans les prochains chapitres on considérera l'hypothèse « avec CH₄ et sans C_{graphitique}(s) » pour la limite thermodynamique inférieure de la production d'H₂, ce qui correspond à 7.25 mol/mol C₈H_{18 0} (13 vol%) à 580°C et à 1.3 bar. Ceci cependant, est une valeur qui pourra être corrigée. En effet, si au niveau expérimental on constate que le CH₄ ne fait pas partie des produits de réaction, les calculs

thermodynamiques seront réalisés sans CH₄, ce qui constituera la limite supérieure du rendement en H₂.

III.7. Références bibliographiques

- 1 Perry RH, Green DW, and Maloney JO.; *Perry's chemical engineers' handbook*, New York: McGraw-Hill (1999)
- 2 Li, Yunhua, Wang, Yaquan, Zhang, Xiangwen, and Mi, Zhentao; *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 2507-2514
- 3 Vagia, Ekaterini Ch and Lemonidou, Angeliki A.; *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 212-223
- 4 Faungnawakij, Kajornsak, Kikuchi, Ryuji, and Eguchi, Koichi; *Journal of Power Sources*, 164 (2009) 73-79
- 5 Semelsberger, Troy A. and Borup, Rodney L.; *Journal of Power Sources*, 152 (2005) 87-96
- 6 Villegas, L., Guillaume, N., Provendier, H., Daniel, C., Masset, F., and Mirodatos, C.; *Applied Catalysis A: General*, 281 (2005) 75-83
- 7 Joensen, Finn and Rostrup-Nielsen, Jens R.; *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 195-201
- 8 Paul Degobert; *Automobile et Pollution*, Édition Technip (1992)
- 9 Anthony Le Valant; *Thèse de l'Université de Poitiers*, (2008)
- 10 Rabenstein, Gerd and Hacker, Viktor; *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 1293-1304

Chapitre IV

Caractérisation des catalyseurs

IV. Caractérisation des catalyseurs

Ce chapitre est consacré à la présentation et à l'étude des propriétés des catalyseurs (supports et phase métallique). Nous avons caractérisé les propriétés texturales et structurales des catalyseurs par la mesure de la surface spécifique et la diffraction des rayons X (DRX) ; les propriétés redox par réduction en température programmée (RTP) ; et l'accessibilité métallique par chimisorption d'hydrogène.

Dans quelques cas, nous allons présenter aussi les propriétés acido-basiques caractérisées par infrarouge de molécules sonde : CO₂, propyne et pyridine.

IV.1. Présentation des catalyseurs

IV.1.1. Supports

D'après la bibliographie, les supports comme l'alumine dopée par la cérine, les oxydes mixtes cérine/zircone/alumine et la zircone dopée par les oxydes de terres rares, semblent être les supports les plus actifs pour les réactions de reformage. Le cérium est éventuellement l'élément le plus important grâce aux propriétés redox qu'il présente.

En tenant compte de cette observation, nous avons préparé au LACCO une « série » de supports à base d'alumine dopée par la cérine avec différents teneurs : 0, 20, 80, et 100wt% (Tab. IV-1). On les dénommera «série Al(Cex)».

Les oxydes mixtes à base de cérine/zircone/alumine ont été étudiés en particulier par l'Université de Strasbourg. Ainsi, on a préparé un seul support de ce type : Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂/Al₂O₃(10%), Tab. IV-1. On a choisi cette formulation en tenant compte de la littérature :

- Selon Fornasiero et coll. [1], pour des supports du type Ce_xZr_{1-x}O₂, celui qui présente les meilleures propriétés de mobilité de l'oxygène est le Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ en structure cubique. Cependant les travaux de Madier [9], ont montré un optimum pour une teneur en cérium légèrement plus élevée ;
- L'oxyde mixte CeO₂-ZrO₂ (50:50) a été le support utilisé par Tsolakis et coll. [2] pendant leur étude en conditions REGR ;
- Selon le travail de Peucheret et coll. [3], qui ont testé plus de 50 catalyseurs en conditions REGR, l'alumine joue un rôle avec le métal précieux sur supports de type Ce-Zr/Al.

Dans un premier temps, Rhodia nous a fourni des supports à base de zircone (ZrO₂) dopée par les oxydes de terres rares (oxyde de lanthane, La₂O₃ ; oxyde de néodyme, Nd₂O₃ ; oxyde d'yttrium, Y₂O₃ ; et oxyde de cérium, CeO₂), Tab. IV-1. Selon plusieurs auteurs [4-7], l'ajout d'ions trivalents de type terres rares dans la zircone conduit à une amélioration des propriétés redox et de résistance thermique, comparées à la zircone seule. Ces dopants induisent une distorsion du réseau interne des atomes d'oxygène (formation de vacances anioniques). De ce fait, les anions oxygène se trouvent déplacés de leur position initiale ce qui amène l'augmentation de la mobilité des atomes d'oxygène

internes, facilitant la réduction à cœur du matériau. Selon Rhodia, malgré leur complexité, ces supports présentent un bon compromis entre la stabilité thermique et la réductibilité.

Quatre oxydes mixtes ont été fournis avec différentes teneurs en cériine : 0, 11, 30 et 40 wt% (Tab. IV-1). On les dénommera «*série ZLNY(Cex)*».

Dans un deuxième temps, Rhodia nous a fourni des matériaux à base d'alumine dopée par l'oxyde de baryum (BaO) et par la cériine (Tab. IV-1). Selon Rhodia, ces supports présentent une bonne stabilité thermique et une bonne capacité pour la réaction de *water gas shift* à basses températures, ce qui peut amener une amélioration potentielle de la production d'hydrogène. Cette série de supports est composée de quatre teneurs différentes en cériine : 0, 5, 16, et 25 wt%. On les dénommera «*série AlBa(Cex)*».

Pour la suite, Rhodia nous a fourni deux autres types de support : un à base de zircone dopée par l'oxyde de praséodyme (Pr_6O_{11}), et un autre à base d'alumine dopée par de la cériine et de l'oxyde de lanthane.

Tab. IV-1: Compositions (en % massique) des différents types de supports.

Source	Désignation	Composition
LACCO	Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃ - γ
	CeO ₂	CeO ₂
	Al(80)Ce(20)	Al ₂ O ₃ (80%)-CeO ₂ (20%)
	Al(20)Ce(80)	Al ₂ O ₃ (20%)-CeO ₂ (80%)
	CeZrAl	Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂ /Al ₂ O ₃ (10%)
RHODIA	ZLNY	ZrO ₂ (73.8%)-La ₂ O ₃ (X%)-Nd ₂ O ₃ (W%)-Y ₂ O ₃ (Y%)
	ZLNY(Ce11)	ZrO ₂ (65.9%)-La ₂ O ₃ (X%)-Nd ₂ O ₃ (W%)-Y ₂ O ₃ (Y%)-CeO ₂ (11.3%)
	ZLNY(Ce30)	ZrO ₂ (55.8%)-La ₂ O ₃ (X%)-Nd ₂ O ₃ (W%)-Y ₂ O ₃ (Z%)-CeO ₂ (28.9%)
	ZLNY(Ce40)	ZrO ₂ (45.1%)-La ₂ O ₃ (X%)-Nd ₂ O ₃ (W%)-Y ₂ O ₃ (Z%)-CeO ₂ (39.8%)
	AlBa	Al ₂ O ₃ (78%)-BaO(22%)
	AlBa(Ce5)	Al ₂ O ₃ (74%)-BaO(21%)-CeO ₂ (5%)
	AlBa(Ce16)	Al ₂ O ₃ (68%)-BaO(16%)-CeO ₂ (16%)
	AlBa(Ce25)	Al ₂ O ₃ (60%)-BaO(15%)-CeO ₂ (25%)
	ZrPr	ZrO ₂ (89.8%)-Pr ₆ O ₁₁ (10.2%)
	AlCeLa	Al ₂ O ₃ (55%)-CeO ₂ (25%)-La ₂ O ₃ (20%)

Note : X, Y, W et Z sont des pourcentages confidentiels.

Pour une meilleure organisation de la caractérisation de ces supports, on a décidé de regrouper le catalyseur CeZrAl dans la «*série Al(Cex)*» car il a aussi été synthétisé au LACCO ; le catalyseur ZrPr dans la «*série ZLNY(Cex)*», car il contient majoritairement de la zircone dans sa composition ; et le catalyseur AlCeLa dans la «*série AlBa(Cex)*» car il a été synthétisé par Rhodia et contient dans sa composition de l'alumine et de la cériine.

IV.1.2. Phase métallique

Nous avons étudié quelques paramètres essentiels pour l'optimisation de la phase métallique :

- i) la nature des métaux (Rhodium, Rh ; Platine, Pt ; et Palladium, Pd), sous forme monométallique et bimétallique (Rh-Pt) ;
- ii) l'effet des sels précurseurs (chlorure, « Cl » ; nitrate, « N ») ;
- iii) la méthode d'imprégnation (voie humide, à sec, et dans les cas des bimétalliques : l'imprégnation successive et la co-imprégnation) ;
- iv) la teneur métallique (1.0wt%, 0.75wt% et 0.5wt%).

Evidemment ces paramètres n'ont pas été étudiés pour tous les supports. La nature des métaux monométalliques a été étudiée pour le support Al₂O₃ ; le système bimétallique, et sa méthodologie d'imprégnation, ont été étudiés pour le support ZLNY(Ce11) ; la comparaison entre l'imprégnation par voie humide et à sec, comme l'effet des sels précurseurs, ont été étudiés pour le catalyseur ZLNY. Enfin, l'effet des teneurs métalliques a été étudié pour les catalyseurs ZLNY et ZLNY(Ce11).

Dans ce chapitre on présentera la caractérisation de tous ces catalyseurs (Tab. IV-2), alors que leurs performances seront discutées dans le prochain chapitre.

Tab. IV-2 : Type de métal, sel précurseur, méthode d'imprégnation et teneur métallique.

	Support	Type de métal <small>(sel précurseur)</small> (teneur métallique) <small>(mode d'imprégnation)</small>
« Série Al(Cex) » et le CeZrAl	Al ₂ O ₃	Rh _(Cl) (1wt%) ; Pt _(Cl) (1wt%) ; Pd _(Cl) (1wt%)
	CeO ₂	Rh _(Cl) (1wt%)
	Al(80)Ce(20)	Rh _(Cl) (1wt%)
	Al(20)Ce(80)	Rh _(Cl) (1wt%)
	CeZrAl	Rh _(Cl) (1wt%)
« Série ZLNY(Cex) » et le ZrPr	ZLNY	Rh _(Cl) (1wt%) ; Rh _(N) (1wt%) ; Rh _(N) (1wt%) _{imp. sec} ; Rh _(N) (0.75wt%) ; Rh _(N) (0.5wt%)
	ZLNY(Ce11)	Rh _(Cl) (1wt%) ; Rh _(N) (1wt%) ; Rh _(N) (0.5wt%) ; [Rh _(Cl) (1wt%)-Pt _(Cl) (0.5wt%)] _{C.I} ; [Rh _(Cl) (1wt%)-Pt _(Cl) (0.5wt%)] _{I.S}
	ZLNY(Ce30)	Rh _(N) (1wt%)
	ZLNY(Ce40)	Rh _(N) (1wt%)
	ZrPr	Rh _(N) (1wt%)
« Série AlBa(Cex) » et le AlCeLa	AlBa	Rh _(Cl) (1wt%)
	AlBa(Ce5)	Rh _(Cl) (1wt%)
	AlBa(Ce16)	Rh _(Cl) (1wt%)
	AlBa(Ce25)	Rh _(Cl) (1wt%)
	AlCeLa	Rh _(N) (1wt%)

Note : (Cl) – sel précurseur chlorure ; (N) – sel précurseur nitrate ; *imp. sec* – imprégnation à sec ; *C.I* – co-imprégnation ; *I.S* – imprégnation successive. Quand le mode d'imprégnation n'est pas précisé, il s'agit de la voie humide.

Rappelons qu'après imprégnation du métal, les catalyseurs sont calcinés à 650°C.

IV.2. Surface spécifique (BET) et taille des pores (BJH)

La texture d'un solide se caractérise essentiellement selon 2 paramètres : sa surface spécifique et sa porosité. Le Tab. IV-3 présente les valeurs des surfaces spécifiques, les volumes et la taille moyenne des pores, pour chaque support ; il compare aussi la surface spécifique après l'imprégnation de 1wt% de Rh.

Tab. IV-3 : Surface spécifique, volume moyen des pores, et taille moyenne des pores.

	Supports seuls et supports + phase métallique	Surface spécifique (m ² /g)	Volume pores (cm ³ /g)	Taille des pores (Å)
« Série Al(Cex) » et le CeZrAl	Al ₂ O ₃	184	0.49	108
	Rh _(Cl) (1wt%) / Al ₂ O ₃	175	—	—
	CeO ₂ ⁽¹⁾	256	0.17	147
	Rh _(Cl) (1wt%) / CeO ₂	42	—	—
	Al(80)Ce(20)	103	0.32	124
	Rh _(Cl) (1wt%) / Al(80)Ce(20)	102	—	—
	Al(20)Ce(80)	34	0.07	76
	Rh _(Cl) (1wt%) / Al(20)Ce(80)	29	—	—
	CeZrAl	66	0.20	125
Rh _(Cl) (1wt%) / CeZrAl	57	—	—	
« Série ZLNy(Cex) » et le ZrPr	ZLNy	63	0.37	234
	Rh _(N) (1wt%) / ZLNy	62	—	—
	ZLNy(Ce11)	68	0.38	227
	Rh _(N) (1wt%) / ZLNy(Ce11)	58	—	—
	ZLNy(Ce30)	53	0.24	178
	Rh _(N) (1wt%) / ZLNy(Ce30)	51	—	—
	ZLNy(Ce40)	59	0.27	180
	Rh _(N) (1wt%) / ZLNy(Ce40)	57	—	—
	ZrPr	64	0.32	204
Rh _(N) (1wt%) / ZrPr	54	—	—	
« Série AlBa(Cex) » et le AlCeLa	AlBa	123	0.27	104
	Rh _(Cl) (1wt%) / AlBa	132	—	—
	AlBa(Ce5)	96	0.24	99
	Rh _(Cl) (1wt%) / AlBa(Ce5)	117	—	—
	AlBa(Ce16)	72	0.18	102
	Rh _(Cl) (1wt%) / AlBa(Ce16)	98	—	—
	AlBa(Ce25)	86	0.19	92
	Rh _(Cl) (1wt%) / AlBa(Ce25)	102	—	—
	AlCeLa	84	0.15	74
Rh _(N) (1wt%) / AlCeLa	84	—	—	

⁽¹⁾ non calciné.

Les supports à base de zircone, série ZLNY(Cex), présentent une surface BET comprise entre 50 et 70 m²/g. L'imprégnation du métal, dans quelques cas (ZLNYCe(11) et ZrPr), entraîne un léger frittage des oxydes, et donc une diminution de la surface BET. En ce qui concerne la série AlBaCex, qui présente une surface comprise entre 70 et 120 m²/g, une augmentation de la surface spécifique est observée après l'ajout du métal. Ce résultat inattendu peut être attribué à l'apparition de nouvelles phases cristallisées après l'imprégnation du métal (BaCO₃ et BaO) qui seront discutées plus tard.

Les supports de la série Al(Cex) présentent des valeurs de surface spécifique variables : de 34 (Al(20)Ce(80)) à 256 m²/g (CeO₂). L'introduction du métal suivi des traitements thermiques d'activation entraîne une légère diminution de la surface BET, sauf dans le cas de CeO₂, laquelle chute significativement de 256 à 42 m²/g. Cela est dû au fait que la cérine n'aurait pas subi de traitement thermique préalable.

Quel que soit le type de support, la taille moyenne des pores est comprise entre 20 et 500 Å, donc tous les supports sont classés comme mésoporeux [8]. Le volume des pores est en moyenne de 0.3 cm³/g.

La Fig. IV-1 montre l'évolution de la surface spécifique pour chaque catalyseur métallique, en fonction de la quantité de CeO₂ insérée dans le support.

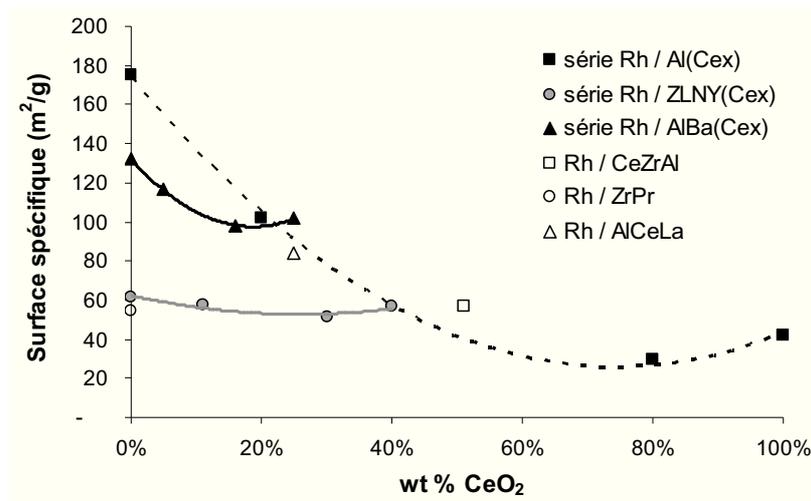


Fig. IV-1 : Surface spécifique pour les catalyseurs avec 1%wt de Rh en fonction du pourcentage de CeO₂

D'une façon générale, l'insertion de CeO₂ dans le support baisse la surface spécifique des catalyseurs : légèrement pour la série Rh/ZLNY(Cex) ; modérément pour la série Rh/AlBa(Cex) ; et fortement pour la série Rh/Al(Cex).

IV.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La caractérisation structurale des catalyseurs a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX). Cette technique a permis de déterminer :

- la structure cristalline ;

- les paramètres de maille ;
- la taille des cristallites ;
- la surface externe des grains.

Aucune phase du rhodium n'a été détectée sur l'ensemble des échantillons, sans doute parce que la teneur en métal (1 wt%) et la taille des particules métalliques sont trop petites pour permettre leur détection.

IV.3.1. La série Rh/Al(Cex) et le catalyseur Rh/CeZrAl

Les diffractogrammes de la série Rh/Al(Cex) et du catalyseur Rh/CeZrAl sont présentés sur la Fig. IV-2.

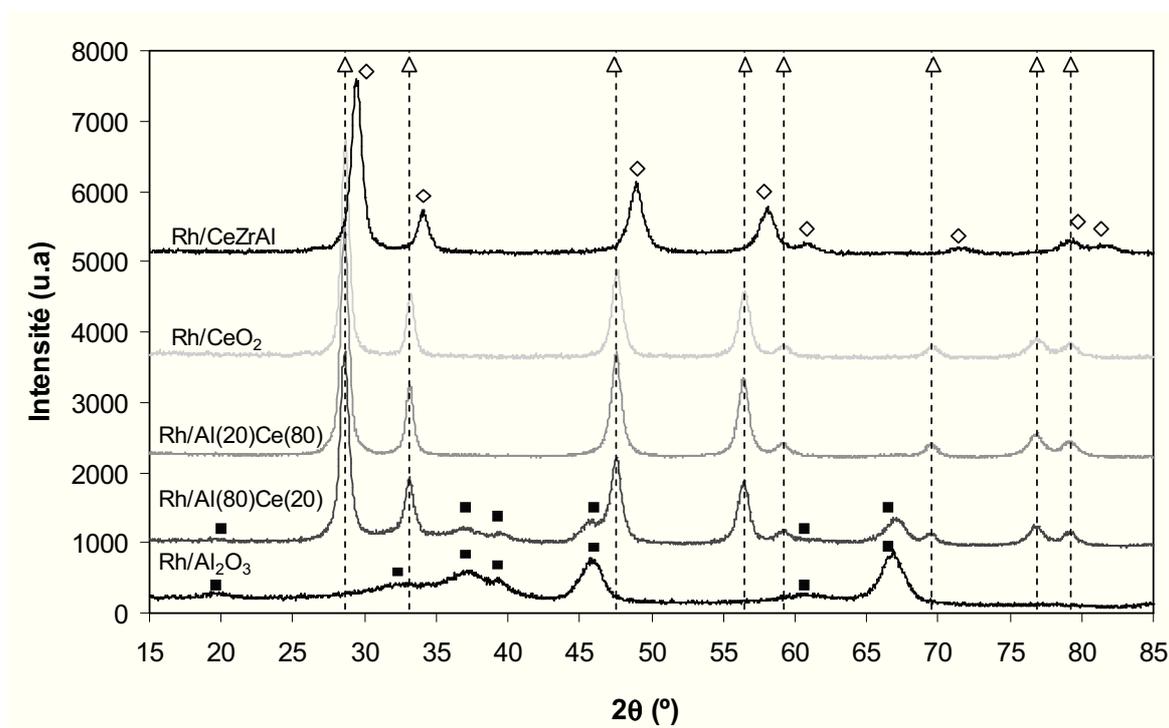


Fig. IV-2 : Diffractogrammes de Rayons X des catalyseurs de la série Rh/Al(Cex) et du catalyseur Rh/CeZrAl ; (■) : γ -Al₂O₃ ; (Δ) : CeO₂ ; (◇) : Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂.

L'exploitation du diffractogramme du Rh/Al₂O₃ indique qu'il s'agit d'une alumine gamma, γ -Al₂O₃, (fiche ICDD n° 00-029-0063) qui cristallise dans le système cubique faces centrées (c.f.c). Le paramètre de maille ($a = 7.91$ Å) déterminé expérimentalement à partir du pic le plus intense ($2\theta = 66.9^\circ$), correspond au plan (4,4,0), et est très proche de la structure référencée dans le fichier ICDD ($a = 7.92$ Å). La taille de la cristallite déterminée à partir de ce même pic est estimée à 99 Å.

Le diffractogramme du Rh/CeO₂ présente des pics fins indiquant un composé très bien cristallisé avec des particules de taille relativement élevée. Cet oxyde, identifié comme étant de la cérine cérianite, cristallise selon une structure c.f.c du type fluorine. Les cations Ce⁴⁺ forment un réseau cubique face centrées dans lequel les anions O²⁻ occupent tous les sites tétraédriques définis par les

cations [9]. L'analyse du diffractogramme permet de déterminer le paramètre de maille et la taille moyenne des particules, qui sont respectivement de 5.39 Å et 256 Å. La cérine référencée dans les fiches ICDD sous le n°00-043-1002 a pour paramètre : $a = 5.41 \text{ \AA}$.

Pour les oxydes mixtes, Rh/Al(80)Ce(20) et Rh/Al(20)Ce(80), aucune référence ICDD n'a été trouvée. Cependant, le Rh/Al(80)Ce(20) présente les mêmes pics caractéristiques que la cérine et que l'alumine, ce qui indique la présence de deux phases. Malgré la cristallisation de CeO_2 , celle-ci n'est pas incorporée dans la structure. Le diffractogramme Rh/Al(20)Ce(80) présente seulement les pics caractéristiques de CeO_2 , donc l'alumine se présente alors comme une structure amorphe. On n'a pas observé non plus de phases du type CeAlO_3 [10].

Le paramètre de maille pour les catalyseurs Rh/Al(80)Ce(20) et Rh/Al(20)Ce(80), sont respectivement de 5.39 Å et 5.40 Å, et la taille moyenne de cristallite de 216 Å et 273 Å. Ces catalyseurs présentent un paramètre de maille égal à celui de la cérine (5.39 Å), mais avec une taille moyenne de cristallite différente de celle-ci, qui est de 256 Å.

Enfin, le Rh/CeZrAl présente le même diffractogramme que l'oxyde mixte du type $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$ (fiche ICDD n°00-038-1436) ce qui indique que les 10 wt% d'alumine ajoutés ne produisent pas de changement observable dans le diffractogramme. Le Rh/CeZrAl est alors une solution solide homogène de structure tétragonale avec une taille moyenne de cristallite de 187 Å. Les paramètres de maille déterminés à partir du diffractogramme présenté sur la Fig. IV-2 sont les suivants : $a = b = 3.72 \text{ \AA}$; $c = 5.27 \text{ \AA}$; ils sont proches des paramètres donnés dans la fiche ICDD : $a = b = 3.72 \text{ \AA}$; $c = 5.30 \text{ \AA}$.

IV.3.2. La série Rh/ZLNY(Cex) et le catalyseur Rh/ZrPr

Les diffractogrammes de la série Rh/ZLNY(Cex) sont représentés sur la Fig. IV-3.

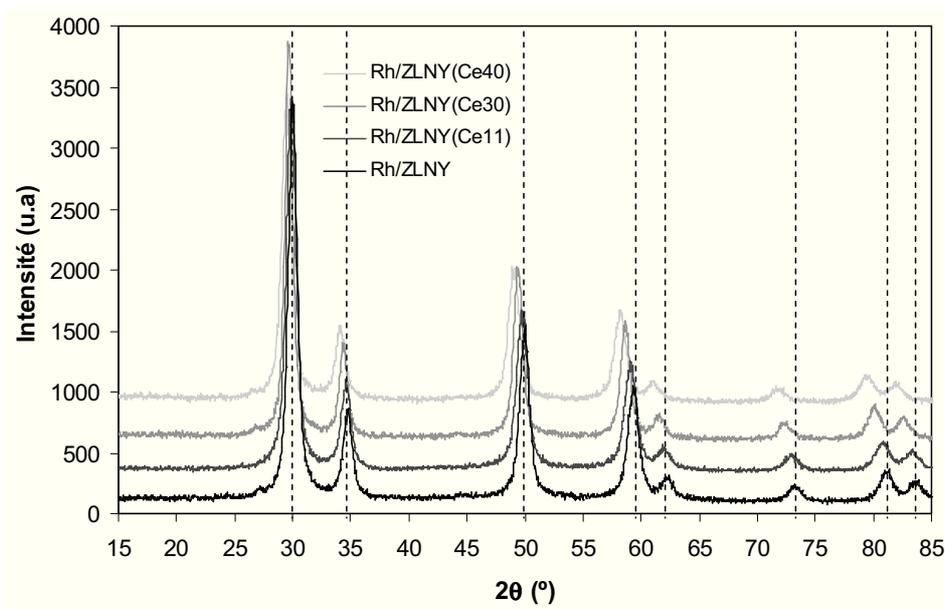


Fig. IV-3 : Diffractogrammes de Rayons X de la série Rh/ZLNY(Cex).

Le remplacement des cations Zr^{4+} ($r = 0.84 \text{ \AA}$) par des cations Ce^{4+} de rayon ionique plus grand ($r = 0.97 \text{ \AA}$) entraîne un agrandissement de la maille élémentaire. Il y a alors une augmentation du paramètre de maille provoquant une augmentation des distances réticulaires d_{hkl} , et donc une diminution de l'angle auquel ces mêmes plans diffractent. Par conséquent, l'introduction de quantités croissantes de CeO_2 dans la maille ZrO_2 se traduit par un déplacement des raies de diffraction vers les petits angles (Fig. IV-3).

Etant donnée la formulation complexe de la série Rh/ZLNY(Cex), aucune référence ICDD n'a été trouvée. Cependant, pour les catalyseurs avec 0, 11 et 30 wt% de CeO_2 , on a constaté que leurs pics caractéristiques coïncident avec le diffractogramme d'autres matériaux de référence à base de zircone dopée (Tab. IV-4).

Pour le catalyseur Rh/ZLNY on a trouvé trois types de références à base de zircone dopée par les terres rares : $(Zr_{0.9}La_{0.1})O_{1.95}$; $(Zr_{0.758}Y_{0.242})O_{1.879}$; et $(Zr_{0.9}Nd_{0.1})O_{1.95}$. Ces matériaux présentent une structure c.f.c avec un paramètre de maille en moyenne de 5.15 \AA . Si l'on considère que le catalyseur Rh/ZLNY présente aussi une structure c.f.c, le paramètre de maille obtenu est de 5.16 \AA , et est donc très proche des valeurs de référence.

Tab. IV-4 : Diffractogrammes de référence.

Catalyseur	Formulation de référence ICDD	N°fiche ICDD	Structure ICDD	Paramètre maille ICDD (Å)	Paramètre maille exp. (Å)
Rh/ZLNY	$(Zr_{0.9}La_{0.1})O_{1.95}$	01-086-0337	c.f.c	5.16	
	$(Zr_{0.758}Y_{0.242})O_{1.879}$	01-089-6687	c.f.c	5.15	5.16
	$(Zr_{0.9}Nd_{0.1})O_{1.95}$	01-082-1015	c.f.c	5.15	
Rh/ZLNY(Ce11)	$(Zr_{0.8}Nd_{0.2})O_{1.9}$	01-078-1301	c.f.c	5.19	5.18
Rh/ZLNY(Ce30)	$Zr_{0.75}Nd_{0.25}O_{1.875}$	00-028-0678	c.f.c	5.21	5.22
Rh/ZLNY(Ce40)	—	—	—	—	5.23 (si c.f.c)

L'introduction de CeO_2 dans le réseau peut changer la structure cristalline du système. Par exemple dans le système binaire du type CeO_2 - ZrO_2 , on distingue cinq phases (une monoclinique ; trois tétragonales ; et une cubique) selon la teneur en cérium présente dans la solution solide [11-14]. Dans le cas présent, au moins jusqu'à 30% de CeO_2 , la structure cristalline ne semble pas changer car les diffractogrammes de référence présentent aussi une structure c.f.c.

Si l'on considère que le catalyseur avec 40% de CeO_2 cristallise dans la phase c.f.c, on constate que le paramètre de maille augmente avec l'introduction de CeO_2 de façon presque linéaire (Fig. IV-4), avec des valeurs très proches de celles de référence (Tab. IV-4).

Par rapport à la taille moyenne des cristallites, il n'y a aucune relation avec l'ajout de CeO_2 au support (Fig. IV-4).

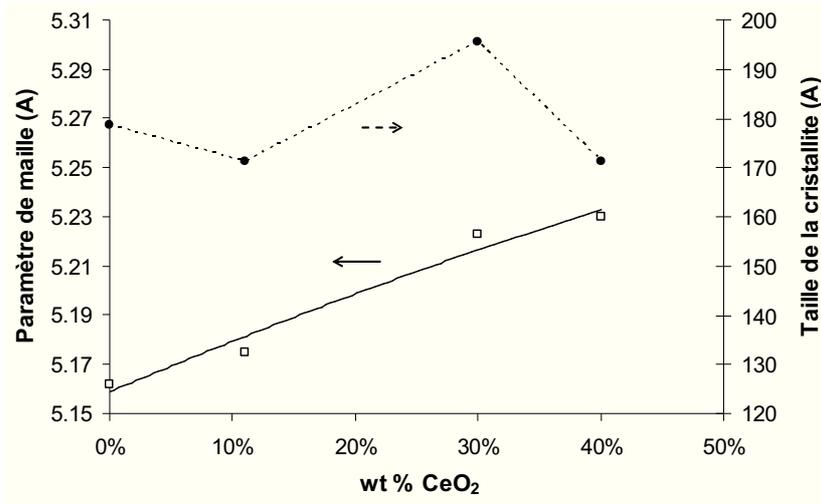


Fig. IV-4 : Evolution du paramètre de maille et de la taille moyenne des cristallites pour la série Rh/ZLNY(Cex), en fonction de la teneur de CeO₂.

La comparaison des diffractogrammes du catalyseur Rh/ZrPr et du catalyseur Rh/ZLNY est représentée sur la Fig. IV-5. Le Rh/ZrPr présente des pics caractéristiques légèrement décalés à droite comparés à Rh/ZLNY. L'exploitation du diffractogramme du Rh/ZrPr indique qu'il s'agit essentiellement d'un oxyde de zirconium, ZrO_{1.95} (fiche ICDD n°01- 081-1544) qui cristallise dans le système tétragonal. Ainsi, la présence de 10 wt% d'oxyde de praséodyme (Pr₆O₁₁) sur la zircone n'a pas changé la structure. Les paramètres de maille déterminés à partir du diffractogramme présenté ci-dessous sont les suivants : $a = b = 3.60 \text{ \AA}$; $c = 5.23 \text{ \AA}$. Ces paramètres sont légèrement différents (spécialement le « c »), de ceux donnés dans la fiche ICDD : $a = b = 3.61 \text{ \AA}$; $c = 5.18 \text{ \AA}$. La taille moyenne des cristallites est estimée à 206 Å.

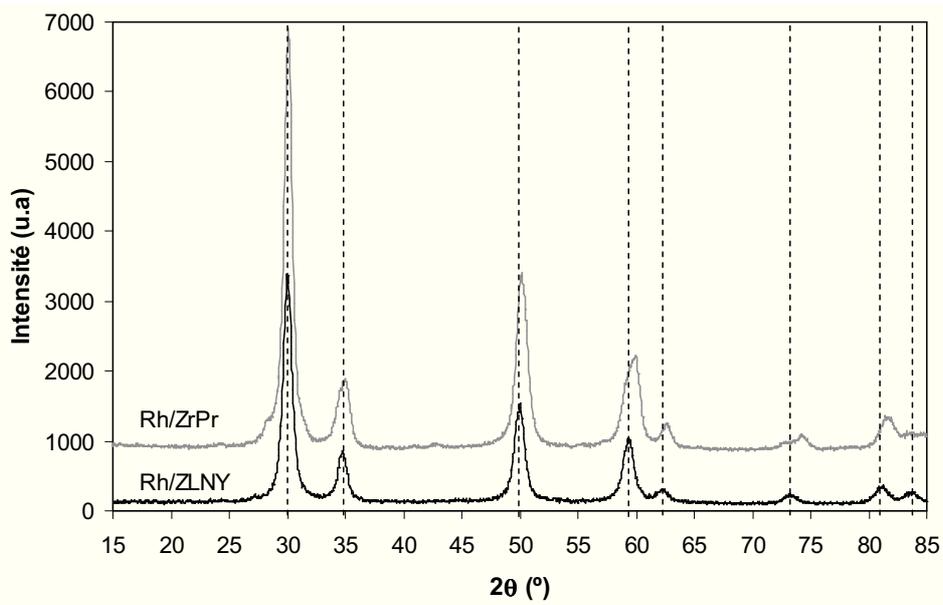


Fig. IV-5 : Diffractogrammes de Rayons X du catalyseur Rh/ZLNY et du catalyseur Rh/ZrPr.

Pour tous les catalyseurs de la série Rh/ZLNY et pour le catalyseur Rh/ZrPr, le même diffractogramme a été obtenu avant et après l'imprégnation du métal.

IV.3.3. La série Rh/AlBa(Cex) et le catalyseur Rh/AlCeLa

Contrairement aux cas précédents, la série des supports AlBa(Cex) a présenté de nouvelles phases cristallines après l'imprégnation du métal. La Fig. IV-6 et la Fig. IV-7 montrent respectivement les diffractogrammes des supports avant et après l'imprégnation du métal.

Le support AlBa se présente comme une structure presque amorphe, avec quelques pics caractéristiques d'une alumine gamma, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (fiche ICDD n°00-029-0063). Donc, le baryum ne s'est pas cristallisé sous forme de BaO ($2\theta = 27.6^\circ$), et on n'a observé aucun type d'interaction Ba- Al_2O_3 , comme par exemple BaAl_2O_4 [15,16] (Fig. IV-6).

La Fig. IV-6 montre également qu'avec l'augmentation de la teneur en CeO_2 , ces supports sont mieux cristallisés, présentant des pics caractéristiques d'une structure du type cérianite-fluorine (n° fiche 00-043-1002). Les pics de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sont cependant toujours présents, ce qui indique la présence de deux phases distinctes (Fig. IV-6).

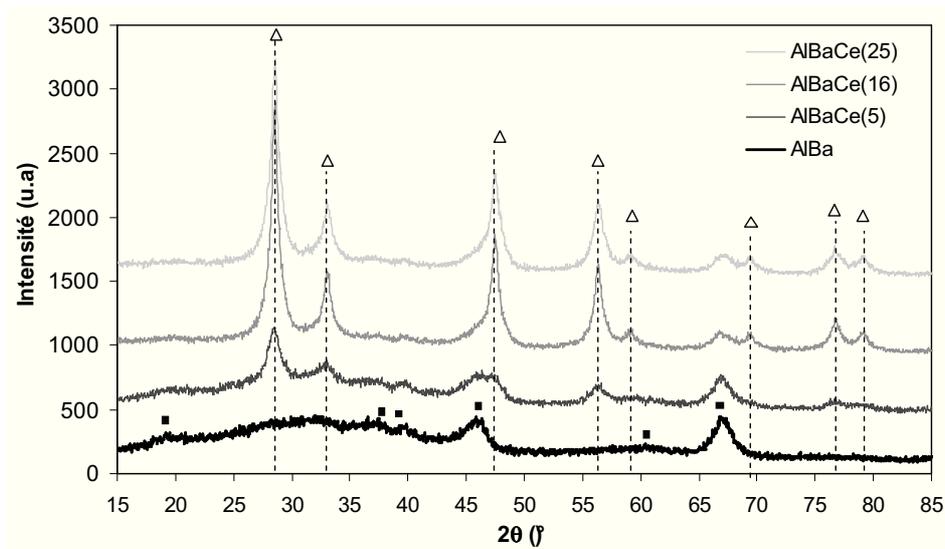


Fig. IV-6 : Diffractogrammes de Rayons X des supports de la série AlBa(Cex). (■) : $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; (Δ) : CeO_2 .

L'imprégnation du métal (Fig. IV-7 et Fig. IV-8) a conduit à l'apparition des raies de diffractions caractéristiques de BaCO_3 cristallisé en système orthorhombique ($2\theta = 23.9^\circ$).

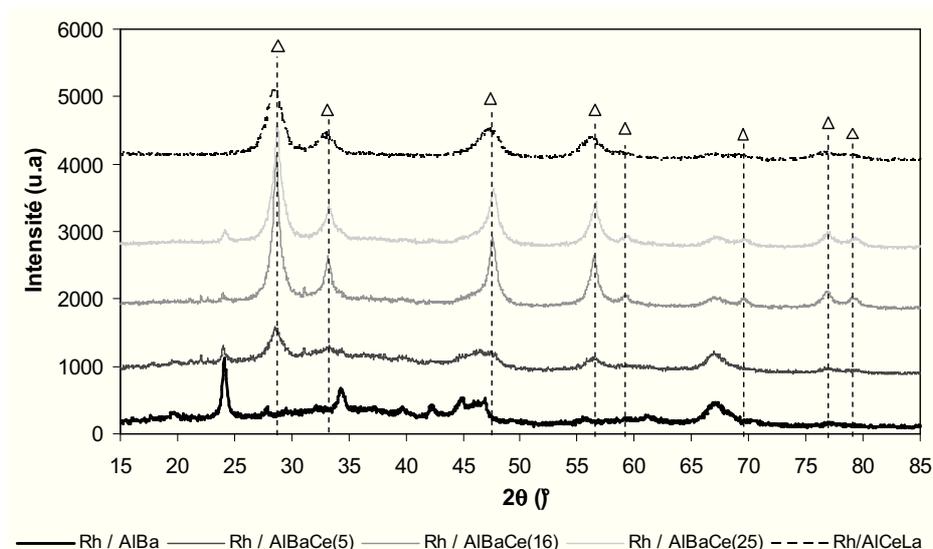


Fig. IV-7 : Diffractogrammes de Rayons X des catalyseurs de la série Rh/AlBa(Cex) et du catalyseur Rh/AlCeLa.
(Δ): CeO₂.

Dans le cas du catalyseur Rh/AlBa, on a observé aussi la structure c.f.c de BaO ($2\theta = 27.9^\circ$; 32.5°), Fig. IV-8. Ce résultat n'exclut pas la formation de BaO pour toute la série AlBa(Cex), mais la taille apparente des cristallites est peut-être inférieure à la limite de détection et/ou la quantité est trop faible.

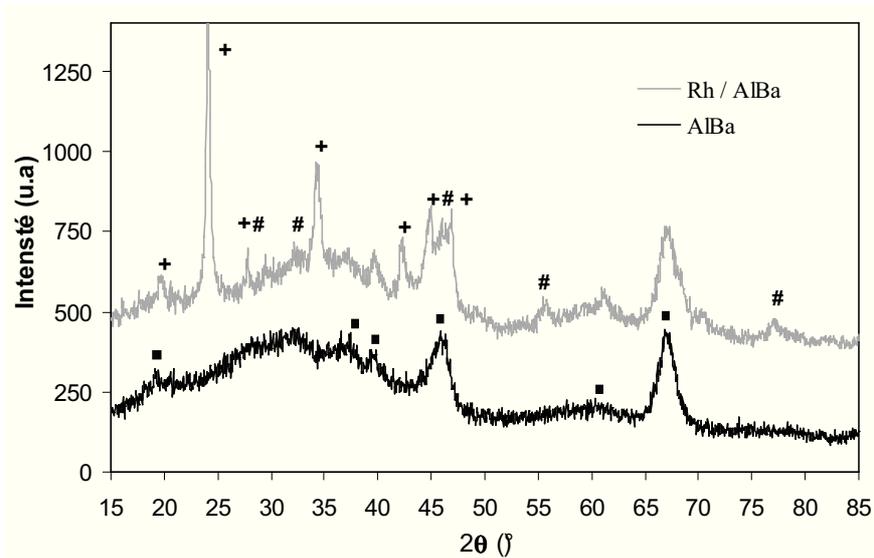


Fig. IV-8 : Diffractogrammes de Rayons X pour le support AlBa avec et sans métal.
(■) : γ -Al₂O₃ ; (Δ) : CeO₂ ; (+) : BaCO₃ ; (#) BaO.

Kim et coll. [16] ont montré que les catalyseurs à base de baryum se carbonatent lentement avec le dioxyde de carbone présent dans l'air. Dans le cas présent, l'effet de la calcination sous air a probablement accéléré ce processus. Liotta et coll.[17] ont observé les mêmes phases (BaCO₃ et BaO) après l'imprégnation du Pt sur le support Al₂O₃(80wt%)-BaO(20wt%). Selon d'autres auteurs

[15,16], il est possible qu'une autre phase apparaisse sur les supports du type alumine-baryum : $BaAl_2O_4$. Cependant, celle-ci n'a pas été observée.

L' Al_2O_3 , la CeO_2 et le BaO sont des structures cubiques à faces centrées. En considérant que les systèmes $Al_2O_3-CeO_2-BaO$ sont aussi des structures c.f.c, le paramètre de maille et la taille moyenne des cristallites ont été calculées (Tab. IV-5).

Tab. IV-5 : Paramètre de maille et taille moyenne des cristallites pour la série $AlBa(Cex)$ et le catalyseur $AlCeLa$, avec et sans métal (1wt% Rh).

	Support		Support + Métal	
	a (Å)	D (nm)	a (Å)	D (nm)
AlBa	7.91	11.9	7.89	10.4
AlBaCe(5)	5.42	11.4	5.42	11.4
AlBaCe(16)	5.41	21.6	5.39	24.1
AlBaCe(25)	5.41	18.6	5.37	19.5
AlCeLa	5.42	10.5	5.42	10.5

Les résultats montrent que pour le AlBa, l'ajout du métal et le traitement thermique associé ont baissé légèrement le paramètre de maille (de 7.91 à 7.89 Å) et la taille moyenne des cristallites (de 11.9 à 10.4 Å). Toutefois, l'inverse a été observé pour les catalyseurs AlBaCe(16) et AlBaCe(25), alors que pour le AlBaCe(5) ces paramètres sont restés constants, Tab. IV-5.

On a observé aussi que les supports $AlBa(Cex)$ présentent un paramètre de maille quasiment constant par rapport à l'augmentation de la teneur en CeO_2 .

Enfin, aucune relation entre la taille moyenne des cristallites et la teneur de CeO_2 n'a été trouvée. Le support AlBaCe(16) présente une taille de cristallite plus grande, ce qui pourra indiquer la présence d'un optimum compris entre 5% et 25% d'ajout de CeO_2 .

Dans le cas du catalyseur Rh/AlCeLa (Fig. IV-7), on n'a trouvé aucune référence ICDD non plus. On observe que le diffractogramme se décale légèrement à gauche par rapport aux pics de référence de la cérianite. Le La_2O_3 semble donc être incorporé dans la structure. Pour ce support on n'a observé aucun changement du diffractogramme après l'imprégnation du métal.

IV.4. Accessibilité métallique (chimisorption d'hydrogène)

L'accessibilité métallique des catalyseurs a été mesurée par chimisorption d'hydrogène à basse température (-86°C), et précède d'un prétraitement sous flux d'hydrogène à 400°C. Pour le calcul de la dispersion métallique, nous avons pris une stœchiométrie d'adsorption égale à 1. La taille des particules métalliques (en les considérant cubiques) est déterminée à partir de la dispersion métallique.

Dans tous les cas, la teneur métallique mesurée par la technique ICP correspond approximativement aux valeurs théoriques.

IV.4.1. La série Rh/Al(Cex) et le catalyseur Rh/CeZrAl

Pour la série Rh(1wt%)/Al(Cex), tous les catalyseurs, sauf le Rh/CeO₂, présentent une dispersion métallique d'environ 40%, ce qui correspond à une taille moyenne de particule de 22 Å (Tab. IV-6). Le catalyseur Rh(1wt%)/CeO₂ présente une dispersion métallique de 18% seulement (51 Å). Cette mauvaise dispersion est attribuée au frittage du support après l'imprégnation du métal et au traitement thermique associé, conduisant à une chute significative de la surface spécifique (de 256 à 42 m²/g), Tab. IV-3. Le catalyseur Rh/CeZrAl a montré une dispersion de 46% (20 Å).

Par rapport aux différents métaux (Rh, Pt, Pd) sur Al₂O₃, la dispersion se classe de la façon suivante :

$$\text{Pt}(44\%) > \text{Rh}(39\%) > \text{Pd}(18\%)$$

Tab. IV-6 : Teneurs métalliques (par ICP), dispersion métallique, et taille des particules pour les catalyseurs de la série Rh/Al(Cex) et Rh/CeZrAl.

Effet du type de :	Supports	Teneur métallique (ICP)	Dispersion métallique ⁽¹⁾	Taille particules (Å)
Support	Rh _(Cl) (1wt%)/Al ₂ O ₃	1.10%	39%	24
	Rh _(Cl) (1wt%)/CeO ₂	1.01%	18%	51
	Rh _(Cl) (1wt%)/Al(80)Ce(20)	1.09%	43%	21
	Rh _(Cl) (1wt%)/Al(20)Ce(80)	1.03%	42%	22
	Rh _(Cl) (1wt%)/CeZrAl	1.01%	46%	20
Métal	Pt _(Cl) (1wt%)/Al ₂ O ₃	1.09%	44%	21
	Pd _(Cl) (1wt%)/Al ₂ O ₃	1.15%	18%	51

⁽¹⁾ La dispersion est basée dans le rapport H/Rh_{total} et non H/Rh⁰ (voir partie expérimentale).

IV.4.2. La série Rh/ZLNY(Cex) et le catalyseur Rh/ZrPr

La série Rh/ZLNY(Cex) présente des valeurs de dispersion comprises entre 54% et 60% (15 – 17 Å), en utilisant le nitrate comme sel précurseur (Tab. IV-7). L'augmentation de la teneur en CeO₂ semble baisser légèrement les valeurs de dispersion métallique ; cependant ces valeurs sont trop proches pour conclure à l'effet de la CeO₂ sur la dispersion. Le catalyseur Rh/ZrPr présente une dispersion métallique de 50%.

L'effet du sel précurseur a été évalué pour les catalyseurs Rh/(1wt%)/ZLNY et Rh(1wt%)/ZLNY(Ce11). On constate que l'imprégnation du métal à partir du sel précurseur chlorure ne permet qu'une dispersion de ~40%, donc très inférieure à la valeur obtenue avec le sel précurseur nitrate (~60%). Les mêmes résultats ont été obtenus par Kusama et coll. dans l'étude des sels précurseurs sur Rh/SiO₂ [19].

La méthode d'imprégnation à sec, utilisée pour le catalyseur Rh(1wt%)/ZLNY, n'a pas amélioré la dispersion métallique (55%), présentant des valeurs similaires à celle obtenues avec la méthode classique par voie humide (60%).

L'effet de la teneur en métal sur la dispersion a aussi été étudié pour le catalyseur Rh/(1wt%)/ZLNY avec des teneurs de 1.0, 0.75 et 0.5wt%, et pour le catalyseur

Rh/(1wt%)/ZLNYCe(11) avec des teneurs de 1 et 0.5wt%. Théoriquement, diminuer la teneur en métal, pour le même support, diminue la probabilité du grossissement des particules métalliques, et en conséquence augmente la dispersion du métal. Cependant, au niveau expérimental nous avons observé l'inverse : la diminution de 50% de la teneur en métal conduit à une diminution de dispersion métallique de ~60% à ~50% pour les deux supports.

Enfin, l'influence des techniques d'imprégnation (co-imprégnation et imprégnation successive) sur la dispersion métallique a été étudiée pour les catalyseurs bimétalliques Rh-Pt supportés sur ZLNYCe(11). Les résultats montrent que la dispersion globale du système Rh-Pt est de ~50% dans les deux cas, et donc non sensible à la technique d'imprégnation. Si l'on considère que la quantité d'hydrogène chimisorbé sur le Rh est la même que dans le cas du Rh monométallique, la dispersion pour chaque métal dans le système bimétallique est d'environ 46% pour le Rh et de 63% pour le Pt.

Tab. IV-7 : Teneurs métalliques (par ICP), dispersion métallique, et taille des particules pour les catalyseurs de la série Rh/ZLNY(Cex) et Rh/ZrPr.

Paramètre étudié	Supports	Teneur métallique (ICP)	Dispersion métallique	Taille particules (Å)
Support	Rh _(N) (1wt%)/ZLNY	0.96%	60%	15
	Rh _(N) (1wt%)/ZLNY(Ce11)	0.93%	58%	16
	Rh _(N) (1wt%)/ZLNY(Ce30)	0.90%	54%	17
	Rh _(N) (1wt%)/ZLNY(Ce40)	0.90%	55%	16
	Rh _(N) (1wt%)/ZrPr	0.94%	50%	18
Sel précurseur	Rh _(Cl) (1wt%)/ZLNY	1.01%	39%	23
	Rh _(Cl) (1wt%)/ZLNY(Ce11)	0.98%	43%	21
Imprégnation	Rh _(N) (1wt%)/ZLNY imp. sec	0.98%	55%	16
Teneur métal	Rh _(N) (1wt%)/ZLNY	0.96%	60%	15
	Rh _(N) (0.75 wt%)/ZLNY	0.76%	56%	16
	Rh _(N) (0.5wt%)/ZLNY	0.56%	50%	18
	Rh _(N) (1wt%)/ZLNY(Ce11)	0.93%	58%	16
	Rh _(N) (0.5wt%)/ZLNY(Ce11)	0.57%	52%	17
Bimétalliques	Rh _(Cl) (1wt%)-Pt _(Cl) (0.5wt%)/ZLNY(Ce11) _{l,s}	1.01% et 0.56%	50%	19
	Rh _(Cl) (1wt%)-Pt _(Cl) (0.5wt%)/ZLNY(Ce11) _{c,i}	1.04% et 0.60%	51%	19

IV.4.3. La série Rh/AIBa(Cex) et le catalyseur Rh/AICeLa

La teneur métallique mesurée par ICP, la dispersion métallique, et la taille des particules, pour la série Rh/AIBa(Cex) sont présentés dans le Tab. IV-8.

Tab. IV-8 : Teneurs métalliques (par ICP), dispersion métallique, et taille des particules pour les catalyseurs de la série Rh/AlBa(Cex) et Rh/AlCeLa.

Effet du type de :	Supports	Teneur métallique (ICP)	Dispersion métallique	Taille particules (Å)
	Rh _(Cl) (1wt%)/AlBa	1.12%	38%	24
	Rh _(Cl) (1wt%)/AlBa(Ce5)	1.16%	43%	21
Support	Rh _(Cl) (1wt%)/AlBa(Ce16)	1.05%	35%	26
	Rh _(Cl) (1wt%)/AlBa(Ce25)	1.04%	28%	32
	Rh _(N) (1wt%)/AlCeLa	0.95%	37%	25

On constate que l'augmentation de la teneur en CeO₂, dans la composition des supports AlBa(Cex), baisse la dispersion métallique de 43% (avec 5wt% CeO₂) à 28% (avec 25wt% CeO₂).

Le catalyseur Rh/AlCeLa présente une dispersion de 37%.

IV.5. Réduction en température programmée (RTP)

La technique RTP permet de suivre la réduction du catalyseur en fonction de la température, et ainsi, d'accéder à deux informations : d'une part, la quantité d'hydrogène consommée qui est liée à la quantité d'espèces réductibles et d'autre part, la température de réduction de ces espèces.

Pour les catalyseurs étudiés, les espèces réductibles sont essentiellement la cérine (1) et le rhodium (2).



La réduction de CeO₂ comprend quatre étapes [20,21] :

1. L'adsorption dissociative de l'hydrogène avec formation de groupements hydroxyles ;
2. La formation de lacunes anioniques et la réduction simultanée de 2 cations voisins (Ce⁴⁺ en Ce³⁺) ;
3. La désorption d'une molécule de H₂O par recombinaison d'un atome d'hydrogène et d'un groupe hydroxyle ;
4. La diffusion des lacunes anioniques de la surface vers le cœur de l'oxyde ;

En ce qui concerne les espèces RhOx, celles-ci peuvent exister sous plusieurs états d'oxydation : Rh₂O [22] ; RhO [23] ; Rh₂O₃ [24-27] ; et RhO₂ [27,28], l'espèce Rh₂O₃ étant la plus commune (Rh³⁺). D'autres espèces d'oxyde de Rh peuvent coexister, pour exemple la formation de Rh(AlO₂)_y a été identifiée sur le support de Al₂O₃ [29], etc....

IV.5.1. La série Rh/Al(Cex) et le catalyseur Rh/CeZrAl

IV.5.1.a. Les supports

Les profils RTP pour les supports de la série Al(Cex) et pour le support CeZrAl, sont représentés sur la Fig. IV-9, et leur quantification dans le Tab. IV-9.

L'alumine présente une consommation d'hydrogène négligeable ($21\mu\text{mol H}_2/\text{g}$), sans aucun pic caractéristique, ce qui confirme la non-irréductibilité de ce support.

De nombreuses études sur la réduction de CeO_2 montrent que celui-ci présente deux pics de réduction caractéristiques : le premier pic ($\sim 500^\circ\text{C}$) est attribué à la réduction de la surface alors que le deuxième ($\sim 750^\circ\text{C}$) correspond à la réduction à cœur de l'oxyde [30,31]. La surface de ces pics est donc directement liée à la surface BET de CeO_2 [30,32].

Sur la Fig. IV-9, on peut constater que le CeO_2 présente un premier pic dont le maximum se situe à 371°C (réduction de la surface), et un deuxième pic négatif (inférieur à la ligne de base) à 655°C . Ce phénomène reproductible, est selon Holgado et coll. [33], associé à la désorption d'une partie de l'hydrogène après la réduction totale de la surface de CeO_2 . Cependant, le pic négatif observé par ces auteurs a une intensité beaucoup plus faible que celle de la Fig. IV-9.

Les supports mixtes Al(80)Ce(20) et Al(20)Ce(80) présentent des températures de réduction supérieures à celle de CeO_2 seule : la température de réduction de la surface atteint un maximum à respectivement 538 et à 580°C ; et la réduction à cœur de l'oxyde à 986 et à 990°C (Fig. IV-9). Yao et coll. [30] ont observé un comportement semblable pour des supports du même type ($\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Pour le support Al(80)Ce(20), la consommation totale réelle d'hydrogène concorde avec la valeur théorique attendue (erreur de 9%), ce qui indique que tout le CeO_2 a été réduit en Ce_2O_3 . Par contre, dans le cas du catalyseur Al(20)Ce(80) la quantité d'hydrogène utilisée pour réduire le CeO_2 ($1303\mu\text{mol/g}$) est très inférieure à la valeur théorique ($2324\mu\text{mol/g}$). Cette observation peut être due au même phénomène que celui observé dans le cas de la CeO_2 pure, où il y a désorption d'hydrogène, ou peut être expliqué par la réduction partielle de la cérine.

L'introduction de ZrO_2 dans le réseau de CeO_2 permet un abaissement de la température de réduction des oxydes mixtes $\text{Ce}_x\text{Zr}_{(1-x)}\text{O}_2$ [34]. Toutefois, pour le support CeZrAl, on a observé deux températures de réduction situées à 657°C et à 1088°C , et donc supérieures à celles du CeO_2 seul. Ce résultat peut être expliqué par la présence de 10 wt% de Al_2O_3 qui gêne la réduction de $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$. Cependant, le premier pic (657°C), qui correspond à la réduction de la surface, contient 26% de la consommation totale d'hydrogène (taux de réduction $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ de surface). Cette consommation est très supérieure à celle observée pour la série Al(Cex), 3% – 7% (Tab. IV-9). En conséquence, l'introduction de zirconium (quasiment non réductible) a permis une réduction simultanée de la surface et d'une partie du cœur de la cérine [34].

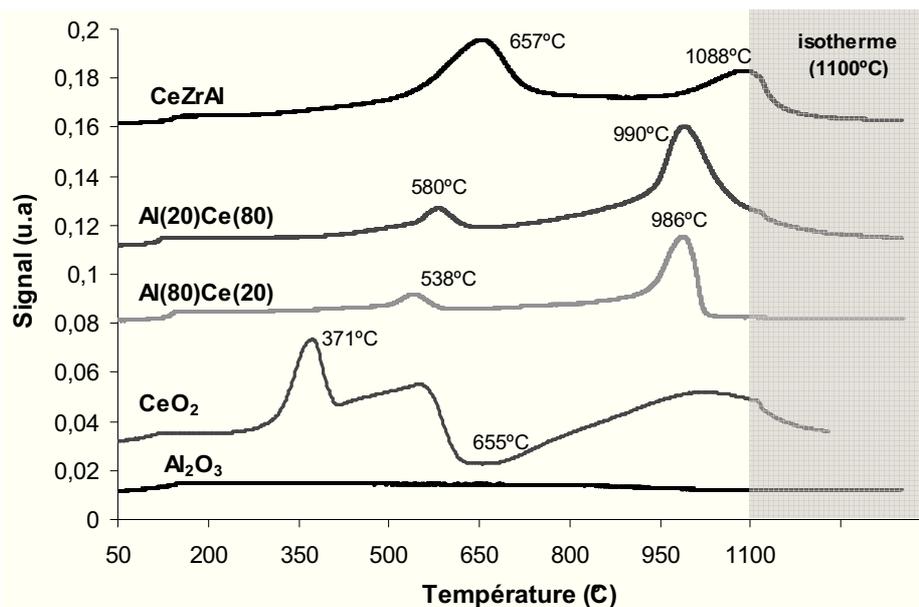


Fig. IV-9 : Profil RTP des supports de la série Al(Cex) et du support CeZrAl.

Tab. IV-9 : Données caractéristiques du profil RTP des supports de la série Al(Cex) et du support CeZrAl.

Support	CeO ₂	H ₂ cons. Theo. CeO ₂	T _{max}		H ₂ cons. Exp.		Taux de réduction Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ de surface *
	(wt%)	(μmol H ₂ /g)	pic 1 (°C)	pic 2 (°C)	TOTAL (μmol H ₂ /g)	pic 1 (μmol H ₂ /g)	pic 1 (%)
Al ₂ O ₃	0%	—	—	—	21	—	—
CeO ₂	100%	2905	371	655	** (pic négatif)	217	7%
Al(80)Ce(20)	20%	581	538	986	634	40	7%
Al(20)Ce(80)	80%	2324	580	990	1303	75	3%
AlZrCe	51.9%	1508	657	1088	1572	399	26%

* par rapport à la valeur théorique.

** Il n'a pas été possible de quantifier.

IV.5.1.b. L'imprégnation du Rh

La présence d'un métal noble, sur ce type d'oxydes réductibles, favorise fortement leur réduction. La Fig. IV-10 montre l'évolution RTP après l'imprégnation du métal Rh_(Cl) (1wt%), pour la série étudiée. Deux domaines de température peuvent clairement être distingués :

Dans le **domaine 1** (T < 350°C), un premier pic de réduction, dont le maximum se situe entre 120 et 244°C selon le support, est attribué à la réduction simultanée du métal et de la surface de CeO₂. La

présence de métal engendre des phénomènes de spillover d'hydrogène, c'est-à-dire une migration importante des atomes d'hydrogène de la particule métallique vers le support oxyde.

Dans le **domaine 2** ($T > 350$ °C), on peut constater la réduction du cœur de l'oxyde de CeO_2 . Dans certains cas, ce domaine peut aussi correspondre à la poursuite de la réduction de la surface de CeO_2 [9], qui n'a pas été totale dans le domaine 1.

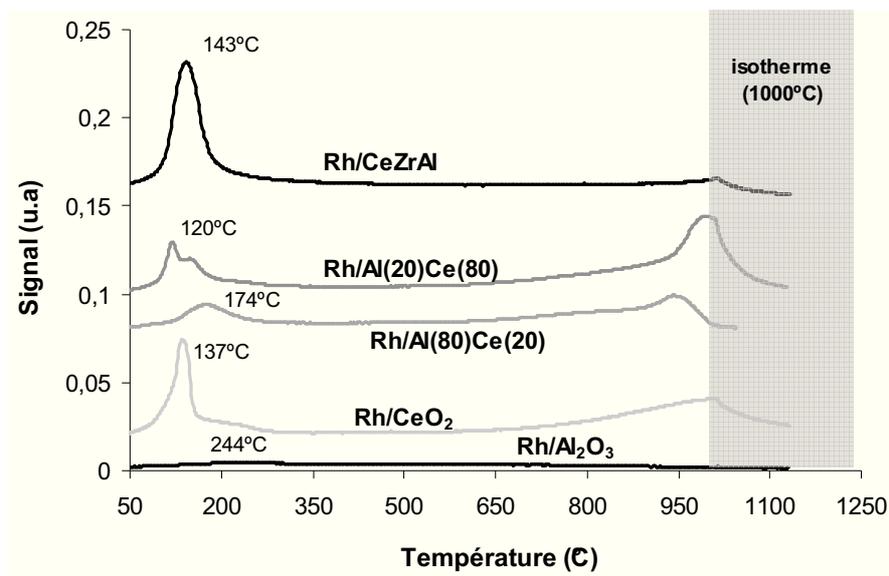


Fig. IV-10 : Profil RTP des catalyseurs de la série $\text{Rh}_{(C_i)}(1\text{wt}\%)/\text{Al}(C_{ex})$ et du catalyseur $\text{Rh}_{(C_i)}(1\text{wt}\%)/\text{CeZrAl}$.

La température maximale de réduction du domaine 1 (réduction du métal et surface de CeO_2) est pratiquement proportionnelle à la teneur en CeO_2 dans les supports (Fig. IV-11), sauf pour le catalyseur $\text{Rh}/\text{Al}(20)\text{Ce}(80)$ qui présente la plus basse température de réduction.

Pour cette série la réductibilité des catalyseurs est donc directement liée à la teneur en CeO_2 .

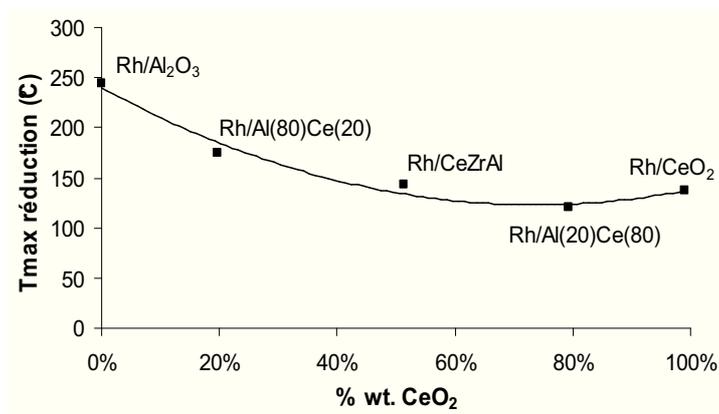


Fig. IV-11 : Evolution de la température maximale de réduction (domaine 1) obtenue par RTP en fonction de la teneur en CeO_2 pour la série $\text{Rh}_{(C_i)}(1\text{wt}\%)/\text{Al}(C_{ex})$ et pour le catalyseur $\text{Rh}_{(C_i)}(1\text{wt}\%)/\text{CeZrAl}$.

La quantité d'hydrogène consommé dans le domaine 1 et le rapport molaire H_2/Rh pour chaque catalyseur sont représentés dans le Tab. IV-10. Quand le Rh est totalement oxydé sous forme Rh_2O_3 , la réduction totale de celui-ci doit conduire à la consommation de $146 \mu\text{mol } H_2/g$, soit un rapport H_2/Rh égal à 1.5. Dans tous les cas, sauf pour l' Al_2O_3 (cas particulier qui sera discuté en IV.5.1.c.), ce rapport est supérieur à 1.5, ce qui indique la réduction de la surface de CeO_2 à basses températures (spillover). Ce phénomène est notable pour le catalyseur $AlZrCe$, pour lequel le rapport H_2/Rh est de 6.1.

La Fig. IV-12 compare l'hydrogène consommé par le CeO_2 de surface de tous les catalyseurs en absence de Rh (Tab. IV-9, pic 1) et en sa présence (domaine 1). Pour celui-ci, on a effectué la déduction de la contribution due à la réduction du métal (on a enlevé $146 \mu\text{mol } H_2/g$ à la deuxième colonne du Tab. IV-10). Les résultats montrent qu'en présence de métal, la quantité de CeO_2 de surface réduite est légèrement supérieure à celle observée en absence de Rh (sauf pour le catalyseur $Al(80)Ce(20)$), ce qui indique deux possibilités :

- Le Rh peut être aussi oxydé sous la forme Rh_2O_3 ($H_2/Rh = 2$; $194 \mu\text{mol } H_2/g$) ;
- Une partie du cœur de CeO_2 a été réduite à basses températures.

Tab. IV-10 : Quantité d' H_2 consommé et rapport molaire H_2/Rh , dans le domaine 1.

Domaine 1 ($T < 350^\circ\text{C}$)	H_2 cons. Exp. ($\mu\text{mol } H_2/g$)	H_2/Rh (mol/mol)
$Rh_{(Cl)}(1\text{wt}\%)/Al_2O_3$	51	0.5
$Rh_{(Cl)}(1\text{wt}\%)/CeO_2$	369	3.8
$Rh_{(Cl)}(1\text{wt}\%)/Al(80)Ce(20)$	160	1.6
$Rh_{(Cl)}(1\text{wt}\%)/Al(20)Ce(80)$	252	2.6
$Rh_{(Cl)}(1\text{wt}\%)/AlZrCe$	595	6.1

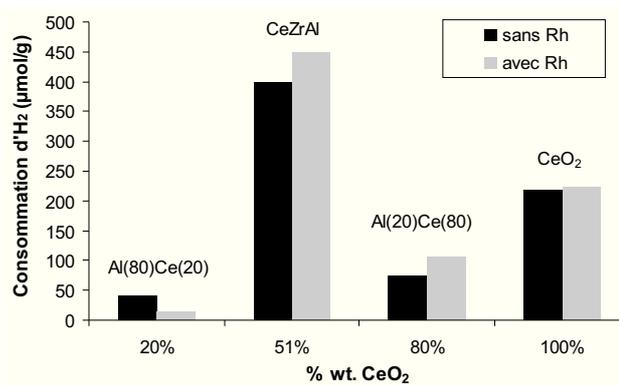


Fig. IV-12 : Comparaison de l'hydrogène consommé durant la réduction de la surface de CeO_2 en présence de Rh (domaine 1) et en leur absence (pic 1 des supports).

Bien que la température maximale de réduction soit proportionnelle à la teneur en CeO_2 , c'est pour le catalyseur $Rh/CeZrAl$ que le CeO_2 est le plus réductible, comme cela a été observé dans l'analyse des supports (sans métal).

IV.5.1.c. Cas particulier : Rh/Al_2O_3

Selon plusieurs auteurs [25,35-39], quand le catalyseur Rh/Al_2O_3 est exposé à des températures supérieures à 600°C et en conditions d'oxydation, le Rh^{3+} peut diffuser facilement dans la matrice de

Al_2O_3 ou former des oxydes (RhO) qui sont difficilement réductibles. Cette situation est encore plus marquée dans le cas où la teneur en Rh reste très faible. Au contraire, pour des températures inférieures à 600°C , le Rh n'interagit pas fortement avec le support et reste dispersé à la surface de l' Al_2O_3 sous forme Rh_2O_3 . Par conséquent, celui-ci est facilement réduit.

Dans notre étude, le $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ a été soumis à une température de calcination supérieure à 600°C (650°C), ce qui explique le faible rapport H_2/Rh obtenu. Seulement un tiers du Rh a été réduit ($\text{H}_2/\text{Rh} = 0.5$ au lieu de 1.5).

Par ailleurs, les mêmes auteurs expliquent qu'il est possible de régénérer le catalyseur, c'est-à-dire, d'extraire le Rh de la matrice de l' Al_2O_3 (processus réversible), à partir d'un traitement réducteur (H_2) à températures supérieures à 550°C . En se basant sur ce concept, on a repassé le catalyseur en RTP, mais après réduction in-situ (Fig. IV-13 et Tab. IV-11). Dans les deux cas rappelons que le catalyseur est prétraité sous O_2 à 500°C avant de réaliser la RTP (voir partie expérimentale).

Avec le prétraitement réducteur, la consommation d'hydrogène a augmenté de 51 à $135 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$ dans le domaine 1, ce qui correspond à une augmentation du rapport H_2/Rh de 0.5 à 1.4. Ce nouveau rapport est très proche du rapport théorique 1.5, ce qui confirme la réversibilité presque totale du processus : migration du Rh^{3+} dans la matrice de Al_2O_3 vers la surface (sous forme Rh_2O_3). La température maximale de réduction est passée de 244 à 121°C , indiquant que l'interaction métal-support est évidemment moins forte [40].

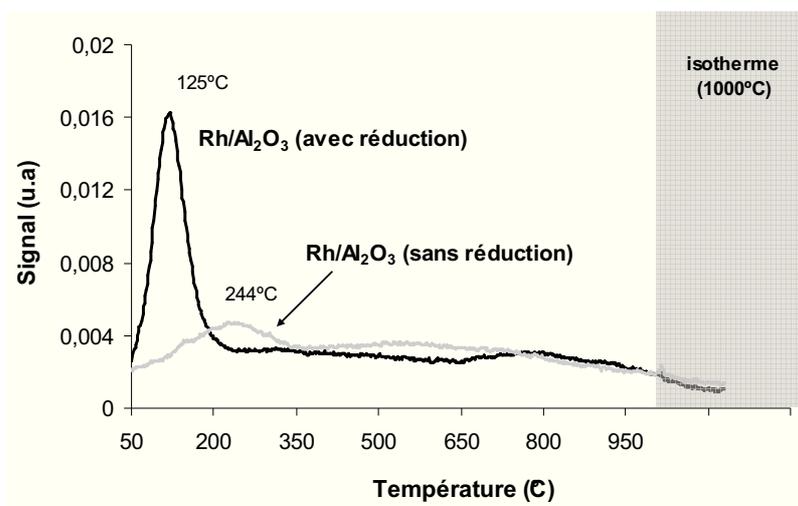


Fig. IV-13 : Profil RTP du catalyseur $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec et sans réduction.

Tab. IV-11 : Comparaison quantitative des résultats RTP obtenus pour le catalyseur $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ avec et sans réduction.

Domaine 1 ($T < 350^\circ\text{C}$)	H_2 cons. Real ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}$)	T_{max} ($^\circ\text{C}$)	H_2/Rh (mol/mol)
$\text{Rh}_{(\text{Cl})}(1\text{wt}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$	51	244	0.5
$\text{Rh}_{(\text{Cl})}(1\text{wt}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ (avec réduct.)	135	121	1.4

IV.5.2. La série Rh/ZLNY(Cex) et le catalyseur Rh/ZrPr

IV.5.2.a. Les supports

Le profil RTP pour les supports de la série ZLNY(Cex) et pour le support ZrPr, est représenté sur la Fig. IV-14, et leurs quantifications dans le Tab. IV-12.

Le ZLNY (sans Ce) se présente comme un support pratiquement non réductible. Celui-ci montre un léger pic de réduction localisé à 700°C, mais avec une consommation d'hydrogène négligeable.

Les supports ZLNY(Ce11), ZLNY(Ce30), et ZLNY(Ce40) présentent un pic de réduction maximale respectivement à 625, 659, et 656°C. Leur deux derniers supports, qui contiennent une quantité de CeO_2 plus appréciable, on note l'apparition d'un deuxième pic à températures plus basses (500°C), qui correspond à la réduction de CeO_2 de surface. On remarque que pour cette série la réduction du cœur de CeO_2 se produit à plus basses températures que pour la série Al(Cex) et le catalyseur CeZrAl. De plus, pour le ZLNY(Ce11), il n'est même pas possible de différencier la réduction de CeO_2 de surface de celle du cœur (présence d'un seul pic).

Les quantités théoriques pour réduire tout le CeO_2 en Ce_2O_3 sont très proches de celles obtenues expérimentalement (Tab. IV-12), confirmant effectivement qu'une grosse partie du cœur de la cérine est réduite presque à la même température que celle de surface. Pour les catalyseurs qui contiennent de la cérine, le taux de réduction $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ (intégration du pic situé entre 350 et 800°C) est d'environ 40%, et ne dépend pas de la teneur en CeO_2 . Ces supports (avec CeO_2) présentent alors une capacité de réduction similaire et très supérieure à celles des supports de la série Al(Cex) (3-7%) et CeZrAl (26%).

Le ZrPr se présente comme un support légèrement réductible, avec une température maximale à 444°C.

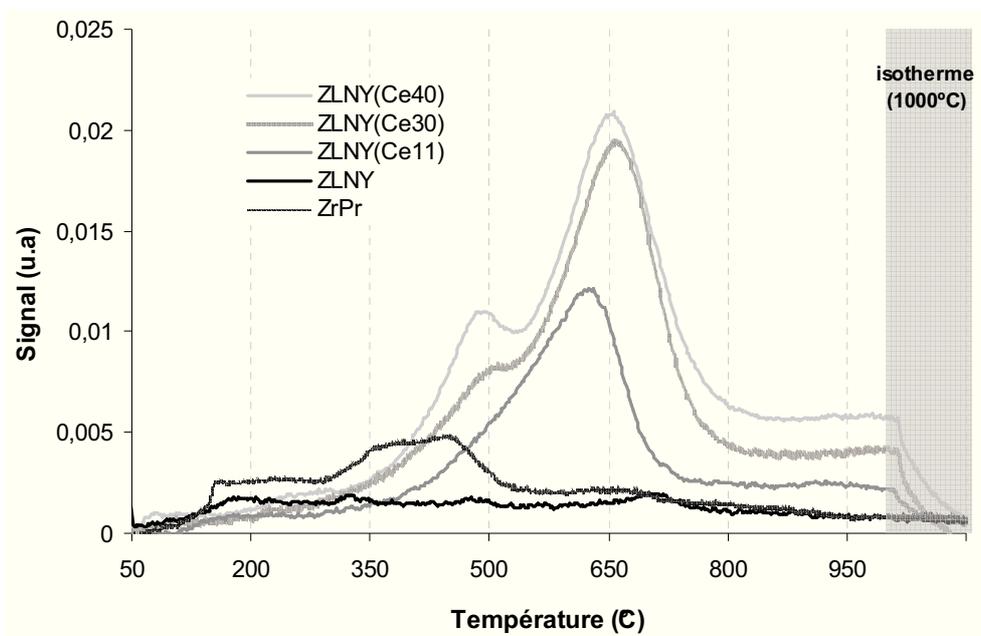


Fig. IV-14 : Profil RTP des supports de la série ZLNY(Cex) du support ZrPr.

Tab. IV-12 : Données caractéristiques du profil RTP des supports de la série ZLNY(Cex) et du support ZrPr.

Support	CeO ₂	H ₂ cons. Theo. CeO ₂	Tmax	H ₂ cons. Exp.		Taux de réduction Ce ⁴⁺ /Ce ³⁺ *
	(wt%)	(μmol H ₂ /g)	pic 1 (°C)	TOTAL (μmol H ₂ /g)	pic 1 + « 2 » (μmol H ₂ /g)	pic 1 (%)
ZLNY	0.0%	—	700	~ 0	—	—
ZLNY(Ce11)	11.3%	328	625	354	133	40%
ZLNY(Ce30)	28.9%	840	659	852	335	40%
ZLNY(Ce40)	39.8%	1156	656	1100	426	37%
ZrPr	0.0%	—	444	90	—	—

* par rapport à la valeur théorique.

IV.5.2.b. *L'imprégnation du Rh*

La Fig. IV-15 montre les profils RTP des catalyseurs métalliques de la série Rh_(N)(1%)/ZLNY(Cex) et du catalyseur Rh_(N)(1wt%)/ZrPr, et le Tab. IV-13 présente les résultats de chimisorption et RTP.

Comme attendu, l'augmentation de la teneur en CeO₂ entraîne la baisse de la température de réduction maximale des catalyseurs Rh_(N)(1%)/ZLNY(Cex), de 116°C (avec 0% CeO₂) à ~78°C (avec 40% CeO₂). Toutefois, il semble y avoir une stabilisation de cette même température pour des pourcentages de CeO₂ supérieurs à 30%, Fig. IV-16 (A).

Le catalyseur Rh_(N)(1wt%)/ZrPr, qui ne contient pas de CeO₂ dans sa composition, présente aussi une température de réduction très basse (92°C), et plus basse que celle du catalyseur Rh_(N)(1%)/ZLNY (116°C) ou du catalyseur Rh_(N)(1%)/ZLNY(Ce11) (96°C).

Le rapport H₂/Rh pour les catalyseurs sur supports légèrement réductibles, Rh_(N)(1%)/ZLNY et Rh_(N)(1wt%)/ZrPr, est respectivement de 1.6 et 1.5, et donc proche du rapport théorique pour réduire le Rh₂O₃ en Rh⁰. Pour les autres catalyseurs, le rapport H₂/Rh augmente avec la teneur en CeO₂ (Tab. IV-13).

Contrairement à la série Rh/Al(Cex), ces catalyseurs présentent un seul pic de réduction, un seul domaine (domaine 1), indiquant que les Ce de surface et de cœur sont réduits à basse température. La Fig. IV-16 (B) compare l'hydrogène consommé par le CeO₂ en absence et en présence de Rh (supports, Tab. IV-12) après déduction de la contribution du métal (146 μmol H₂/g). Les résultats montrent qu'en présence du métal, la quantité de CeO₂ réduite est proche de celle qui est réduite sans métal, ce qui confirme la réductibilité élevée de ces supports à basse température.

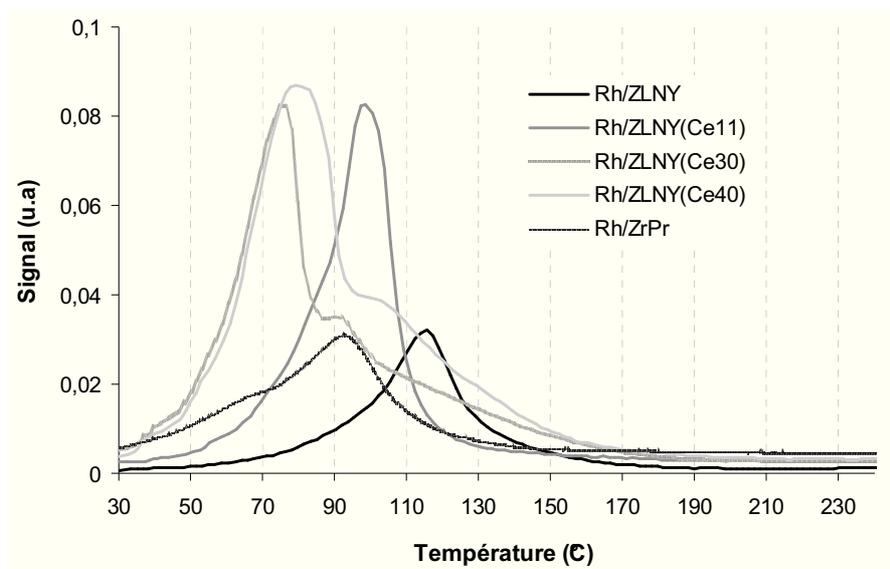


Fig. IV-15 : Profil RTP des catalyseurs de la série $Rh_{(N)}(1wt\%)/ZLNY(Cex)$ et du catalyseur $Rh_{(N)}(1wt\%)/ZrPr$.

Tab. IV-13 : Données caractéristiques du profil RTP des catalyseurs de la série $Rh_{(N)}(1wt\%)/ZLNY(Cex)$ et du support $Rh_{(N)}(1wt\%)/ZrPr$.

Domaine 1 (T < 350°C)	H ₂ cons. Exp. (μmol H ₂ /g)	T _{max} (°C)	H ₂ /Rh (mol/mol)
Rh_(N)(1wt%)/ZLNY	155	116	1.6
Rh_(N)(1wt%)/ZLNYCe(11)	294	99	3.0
Rh_(N)(1wt%)/ZLNYCe(30)	431	77	4.4
Rh_(N)(1wt%)/ZLNYCe(40)	527	79	5.4
Rh_(N)(1wt%)/ZrPr	147	92	1.5

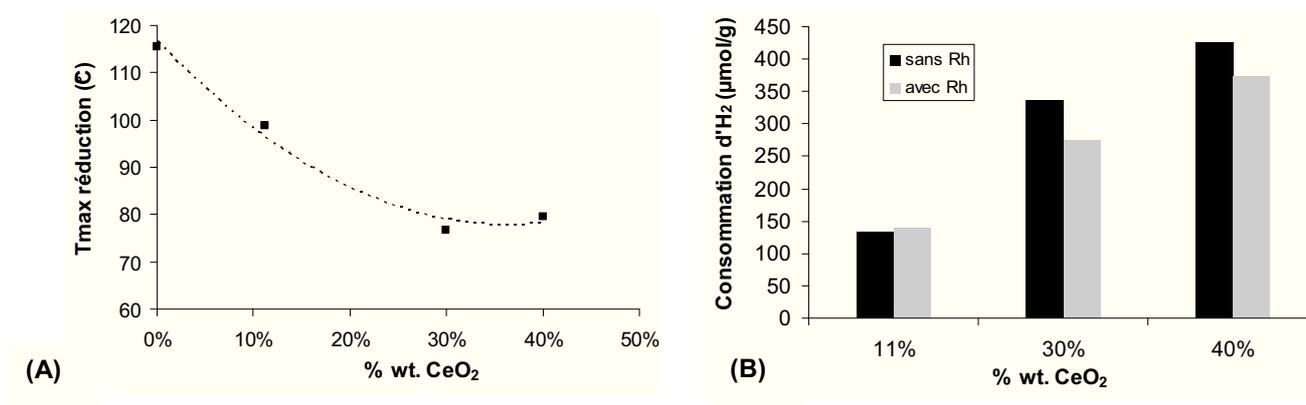
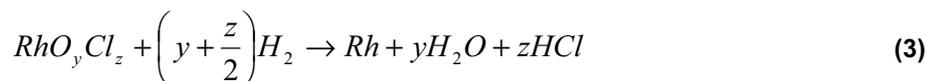


Fig. IV-16 : (A) – Evolution de la température maximale de réduction (domaine 1) obtenue par RTP en fonction de la teneur en CeO_2 ; (B) – Comparaison de l'hydrogène consommé durant la réduction de CeO_2 en présence de Rh (domaine 1) et en son absence (supports).

IV.5.2.c. Effet du sel précurseur

L'effet du sel précurseur, nitrate(N) et chlorure(Cl), a été étudié pour les catalyseurs Rh(1wt%)/ZLNY et Rh(1wt%)/ZLNY(Ce11). Les profils RTP de ces catalyseurs et leur quantification respective sont illustrés respectivement sur la Fig. IV-17 et dans le Tab. IV-14. On constate que le sel précurseur chlorure retarde la température maximale de réduction (T_{max}) par rapport au sel nitrate : la T_{max} du Rh(1wt%)/ZLNY passe de 116°C à 146°C, et la T_{max} du Rh(1wt%)/ZLNY(Ce11) de 99°C à 149°C. En accord avec la littérature, ces résultats peuvent être attribués à 2 facteurs :

- 1) **Taille des particules** : selon Duprez et coll. [41], pour le catalyseur Rh/ZrO₂, les particules métalliques les plus petites se réduisent à température plus basse que les plus grosses (contrairement au catalyseur Rh/Al₂O₃). Les catalyseurs étudiés sont à base de ZrO₂ (wt% > 65%), donc le même critère peut être aussi appliqué : comme nous l'avons dit précédemment, les catalyseurs préparés à partir du sel précurseur chlorure présentent une taille de particule supérieure à celles des catalyseurs préparés à partir du sel nitrate (~22 et ~15 Å, respectivement).
- 2) **Formation des espèces RhO_yCl_z** : selon Hwang et coll. [29] quand les catalyseurs sont préparés à partir du sel RhCl₃, il y a possibilité de formation des espèces du type RhO_yCl_z qui inhibent ou retardent la réduction du rhodium (3) :



Tab. IV-14 : Température maximale de réduction (T_{max}) et rapport molaire H₂/Rh.

Catalyseurs	T_{max} (°C)	H ₂ /Rh
Rh _(N) (1wt%)/ZLNY	116	1.6
Rh _(Cl) (1wt%)/ZLNY	146	1.1
Rh _(N) (1wt%)/ZLNYCe(11%)	99	3.0
Rh _(Cl) (1wt%)/ZLNYCe(11%)	149	2.6

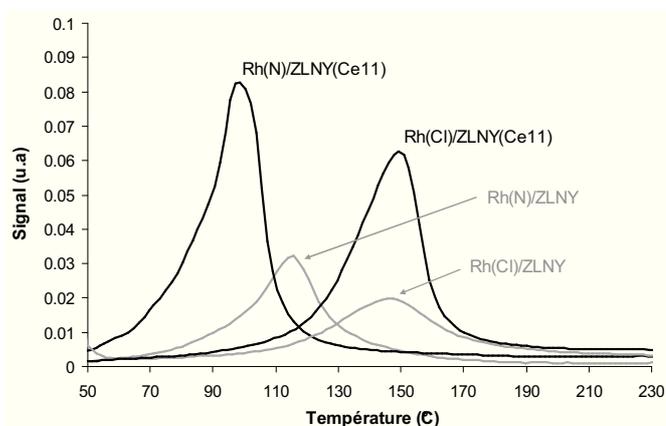


Fig. IV-17 : Profil RTP des catalyseurs Rh/ZLNY et Rh/ZLNY(Ce11) avec 2 types de sel précurseur : (N)-nitrate ; (Cl)-chlorure

Le rapport H₂/Rh pour le catalyseur Rh_(Cl)(1wt%)/ZLNY de 1.1, peut être expliqué par la présence des espèces du type RhO_yCl_z.

IV.5.2.d. Effet de la méthode d'imprégnation

Deux types d'imprégnation, une par voie humide et une autre à sec, ont été testées pour le catalyseur $\text{Rh}_{(N)}(1\text{wt\%})/\text{ZLNY}$. Les profils RTP pour ces catalyseurs sont présentés sur la Fig. IV-18.

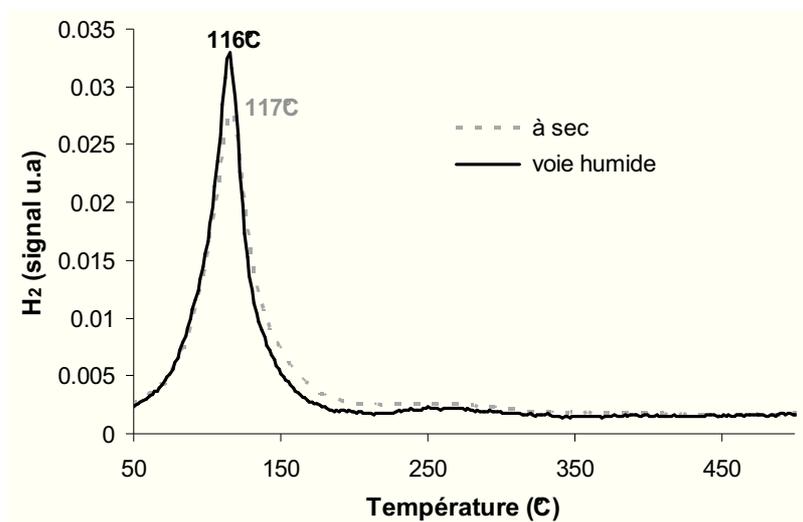


Fig. IV-18 : Profil RTP du catalyseur $\text{Rh}_{(N)}(1\text{wt\%})/\text{ZLNY}$ préparé à partir de deux méthodes d'imprégnation : voie humide et à sec.

Aucun changement de la température de réduction ($\sim 116^\circ\text{C}$) et du rapport H_2/Rh (1.6) n'a été observé, ce qui indique que les deux méthodes d'imprégnation n'ont pas changé les propriétés redox du catalyseur.

IV.5.2.e. Effet de l'ajout de platine

Les catalyseurs bimétalliques du type $\text{Rh}(1\text{wt\%})\text{-Pt}(0.5\text{wt\%})$ ont été préparés selon deux techniques d'imprégnation, *co-imprégnation* (C.I) et *imprégnation successives* (I.S), sur le support $\text{ZLNY}(\text{Ce}11)$. Le profil RTP pour ces catalyseurs, comme pour le catalyseur monométallique $\text{Rh}(1\text{wt\%})/\text{ZLNY}(\text{Ce}11)$, est représenté sur la Fig. IV-19.

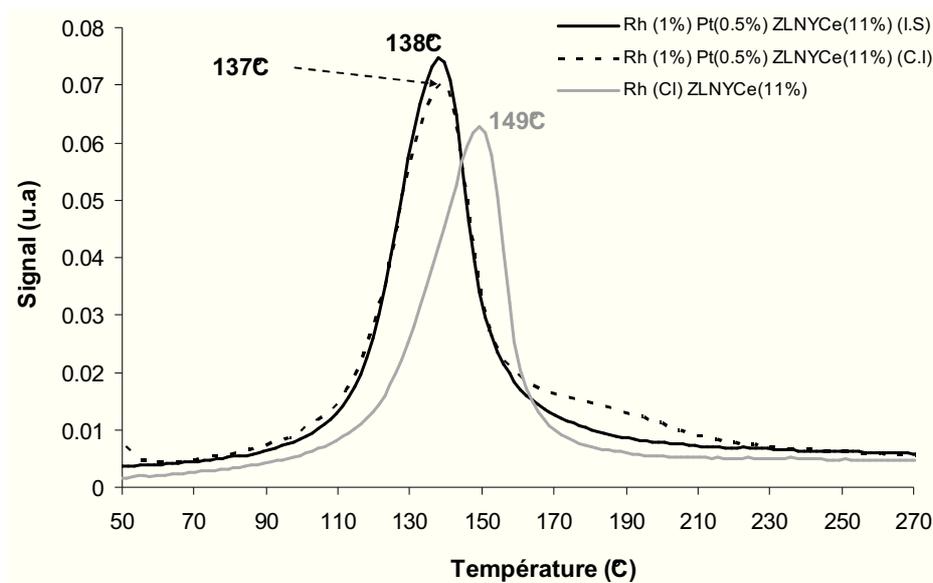


Fig. IV-19 : Profil RTP des catalyseurs bimétalliques $[\text{Rh}_{(Cl)}(1\text{wt}\%)\text{-Pt}_{(Cl)}(0.5\text{wt}\%)/\text{ZLNY}(\text{Ce}11)]_{C.I}$, $[\text{Rh}_{(Cl)}(1\text{wt}\%)\text{-Pt}_{(Cl)}(0.5\text{wt}\%)/\text{ZLNY}(\text{Ce}11)]_{I.S}$ et du catalyseur monométallique $\text{Rh}_{(Cl)}(1\text{wt}\%)/\text{ZLNY}(\text{Ce}11)$

Le Pt à l'état oxydé peut exister sous différentes formes du type Pt-O_x : Pt_3O_8 , $\alpha\text{-}$, $\beta\text{-PtO}_2$, Pt_3O_4 , PtO et Pt_2O . Le complexe PtO_xCl_y peut aussi se former [42].

Cette figure montre que l'ajout du Pt conduit à une amélioration de la réduction du catalyseur par rapport au monométallique. Par ailleurs, les deux méthodes d'imprégnation ne conduisent pas à des différences notables, que ce soit au niveau de la température maximale de réduction ($\sim 138^\circ\text{C}$) ou de la consommation totale d'hydrogène ($\sim 325 \mu\text{mol H}_2/\text{g}$).

IV.5.3. La série Rh/AlBa(Cex) et le catalyseur Rh/AlCeLa

IV.5.3.a. Les supports

Les profils RTP pour les supports de la série AlBa(Cex) et pour le support AlCeLa, sont représentés sur la Fig. IV-20, et leur quantification dans le Tab. IV-15.

Le AlBa se présente comme un support pratiquement non réductible. L'introduction de CeO_2 dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ (de 5, 16 et 25 wt%) a permis d'améliorer la réduction de ces supports, comme attendu. Ceci est illustré par la Fig. IV-20 ; ces supports présentent des températures bien distinctes entre la réduction de la surface et la réduction du cœur de CeO_2 , comme observé pour la série Al(Cex). La température maximale de réduction de la surface de CeO_2 se situe entre 623 et 660°C , alors que la réduction du cœur se situe à des températures supérieures à 943°C . En comparaison avec les supports Al(Cex), la réduction de la surface de CeO_2 se situe à des températures plus élevées, ce qui indique une moins bonne réductibilité de la série AlBa(Cex) que celle de la série Al(Cex). Ceci peut être associé à la présence des ions Ba^{2+} [17].

Le support AlCeLa présente aussi deux pics bien distincts, un à 647°C et un autre à 965°C . Si l'on compare ce profil RTP à celui du support AlBaCe(25%), qui contient la même teneur en CeO_2 , le

support AlCeLa possède la même température de réduction de surface de CeO_2 ; par ailleurs la réduction à cœur se produit plus facilement.

Une bonne concordance a été obtenue entre la consommation d'hydrogène théorique nécessaire pour réduire Ce^{4+} en Ce^{3+} et la consommation totale réelle Tab. IV-15). La quantification de CeO_2 de surface est cependant très difficile à déterminer.

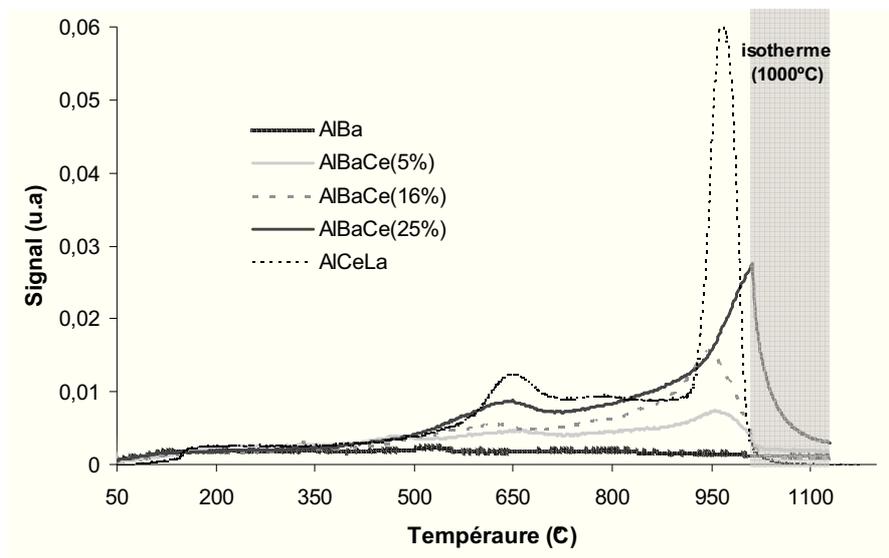


Fig. IV-20 : Profil RTP des supports de la série AlBa(Cex) et du support AlCeLa.

Tab. IV-15 : Données caractéristiques du profil RTP des supports de la série AlBa(Cex) et du support AlCeLa.

Support	CeO ₂	H ₂ cons. Theo. CeO ₂	T _{max}		H ₂ cons. Exp.
	(wt%)	(μmol H ₂ /g)	pic 1 (°C)	pic 2 (°C)	TOTAL (μmol H ₂ /g)
AlBa	0%	—	—	—	53
AlBaCe(5)	5%	145	660	954	206
AlBaCe(16)	16%	465	623	943	507
AlBaCe(25)	25%	726	648	>1000	772
AlCeLa	25%	726	647	965	813

IV.5.3.b. *L'imprégnation de Rh*

La Fig. IV-21 montre le profil RTP des catalyseurs métalliques de la série Rh_(Cl)(1%)/AlBa(Cex) et du catalyseur Rh_(N)(1wt%)/AlCeLa, et le Tab. IV-16 les quantifications respectives. Les domaines 1 et 2 sont bien distincts pour cette série.

Le catalyseur Rh_(Cl)(1wt%)/AlBa présente le pic de température maximale de réduction du métal (domaine 1) à 195°C, mais sa surface est très faible, probablement à cause des mêmes phénomènes que ceux notés pour le catalyseur Rh/Al₂O₃ (voir IV.5.1.c).

Curieusement, pour les supports avec 5, 16 et 25wt% de CeO_2 de la série $\text{Rh}/\text{AlBa}(\text{Cex})$, la température maximale de réduction est toujours la même ($\sim 181^\circ\text{C}$), bien que la consommation d'hydrogène augmente avec l'augmentation de CeO_2 et que la dispersion métallique entre ces supports est très différente (43%, 35% et 28%, respectivement). Apparemment, l'interaction métal-support est la même pour les différents catalyseurs de cette série. On remarque aussi que les rapports H_2/Rh restent très faibles (1.0, 1.7 et 1.9), indiquant que le Rh n'est pas totalement réduit (ou encapsulé), et que la CeO_2 de surface ne se réduit pas totalement à basses températures.

Le $\text{Rh}_{(\text{N})}(1\text{wt}\%)/\text{AlCeLa}$ présente une température de réduction plus basse (119°C) avec un rapport H_2/Rh de 1.3.

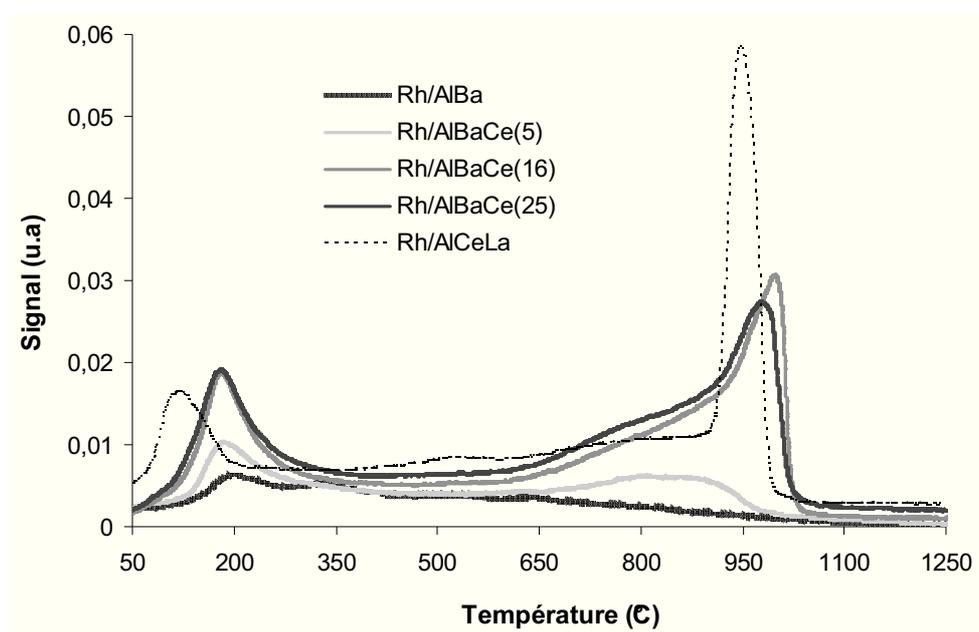


Fig. IV-21 : Profil RTP des catalyseurs de la série $\text{Rh}_{(\text{CI})}(1\text{wt}\%)/\text{AlBa}(\text{Cex})$ et du catalyseur $\text{Rh}_{(\text{N})}(1\text{wt}\%)/\text{AlCeLa}$.

Tab. IV-16 : Données caractéristiques du profil RTP des catalyseurs de la série $\text{Rh}_{(\text{CI})}(1\text{wt}\%)/\text{AlBa}(\text{Cex})$ et du support $\text{Rh}_{(\text{N})}(1\text{wt}\%)/\text{AlCeLa}$ (domaine 1).

Domaine 1 ($T < 350^\circ\text{C}$)	H_2 cons. Real ($\mu\text{mol H}_2/\text{g}$)	T_{max} ($^\circ\text{C}$)	H_2/Rh
$\text{Rh}_{(\text{CI})}(1\text{wt}\%)/\text{AlBa}$	31	195	—
$\text{Rh}_{(\text{CI})}(1\text{wt}\%)/\text{AlBaCe}(5)$	96	182	1.0
$\text{Rh}_{(\text{CI})}(1\text{wt}\%)/\text{AlBaCe}(16)$	170	181	1.7
$\text{Rh}_{(\text{CI})}(1\text{wt}\%)/\text{AlBaCe}(25)$	188	181	1.9
$\text{Rh}_{(\text{N})}(1\text{wt}\%)/\text{AlCeLa}$	123	119	1.3

IV.5.4. Comparaison des différents séries de catalyseurs

La Fig. IV-22 montre la température maximale de réduction de tous les catalyseurs en fonction de la teneur en CeO_2 . On constate d'abord, que la série Rh(N)/ZLNY(Cex) présente les catalyseurs les plus réductibles. Cependant cette comparaison n'est pas totalement juste, car les autres séries ont été préparées à partir du sel précurseur chlorure, ce qui retarde la température maximale de réduction. Si l'on compare les catalyseurs Rh(Cl)/ZLNY et Rh(Cl)/ZLNY(Ce11) préparés par le sel précurseur chlorure, on observe qu'il y a des catalyseurs moins réductibles, par exemple : $\text{Rh(Cl)/Al(20)Ce(80)}$, Rh(Cl)/CeO_2 et Rh(Cl)/CeZrAl . Toutefois, ces catalyseurs présentent une teneur en CeO_2 beaucoup plus significative, donc la comparaison n'est pas non plus pertinente, car le CeO_2 baisse la température maximale de réduction.

La série Rh(Cl)/AlBa(Cex) présente cependant les catalyseurs les moins réductibles.

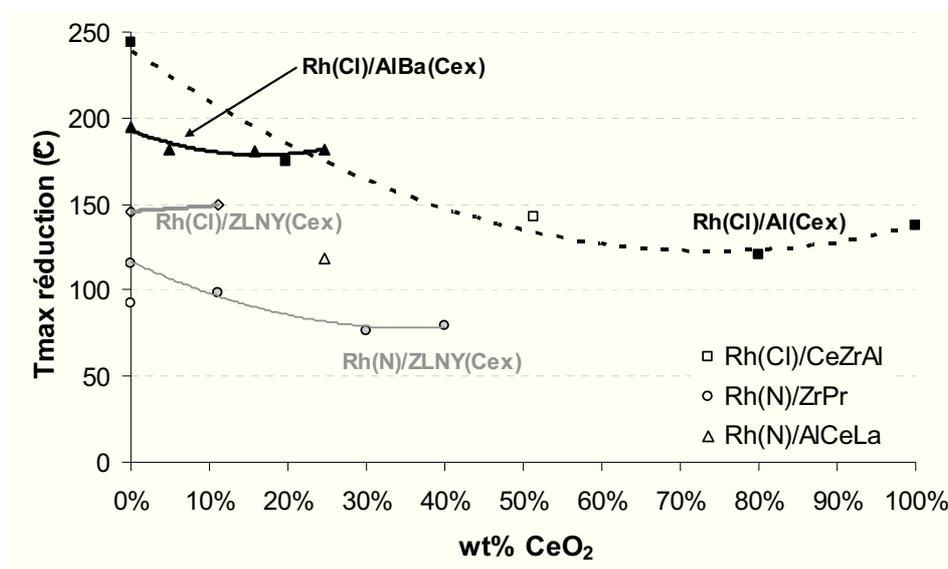


Fig. IV-22 : Comparaison entre tous le catalyseurs avec 1wt% de Rh.

IV.6. Infrarouge in-situ (IR) : propriétés acido-basiques

La caractérisation des propriétés acido-basiques des catalyseurs a été réalisée par le Laboratoire de Catalyse et Spectrochimie (LCS, à Caen).

La caractérisation acido-basique a été réalisée par infrarouge in-situ en utilisant 3 molécules sonde : le CO_2 , le propyne, et la pyridine.

Le CO_2 nous renseigne sur la basicité des oxydes. L'adsorption de cette molécule sur des sites basiques donne lieu à la formation d'espèces hydrogénocarbonates et/ou carbonates selon la nature des sites d'adsorption, hydroxyles basiques ($-\text{OH}$) ou oxygènes basiques (O^{2-}). La formation d'espèces hydrogénocarbonates est due à l'interaction du CO_2 avec les groupements hydroxyles basiques de la surface [43]. De telles espèces sont bien caractérisées en spectroscopie infrarouge par une bande proche de $1220\text{-}1230\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la vibration de déformation $\nu(\text{OH})$, ainsi que par celle liée à la vibration d'élongation $\nu(\text{OH})$ vers 3610 cm^{-1} .

En revanche, l'interaction de CO_2 avec un oxygène basique donne lieu à la formation de différents types de carbonates (monodenté, bidenté, ponté et polydenté) [44]. La formation de ces espèces dépend de la participation ou non des cations voisins du site d'absorption ; le degré de basicité peut ainsi être évalué. En effet, plus le caractère basique est prononcé, plus le nombre de cations présents dans la structure de l'espèce carbonate est important. De ce fait, un oxyde très basique conduit à la formation d'espèces polydentées, appelées carbonates de cœur [45].

Outre la nature des espèces formées, leur stabilité thermique renseigne également sur la force basique de la surface. L'espèce est d'autant plus stable que la force basique est élevée.

Les alcynes tels que le **propyne** (C_3H_4), possédant un hydrogène acétylénique, sont classés dans la série des molécules protiques. Selon la nature du matériau, le mode d'adsorption peut être ou non dissociatif. L'interaction non dissociative par liaison hydrogène avec un site basique de type O^{2-} via la fonction acétylénique de l'alcyne conduit à la formation d'un complexe noté σ . Les variations notables de la fréquence du vibreur C-H acétylénique traduisent, selon les matériaux, des basicités différentes [46]. L'adsorption non dissociative par interaction des électrons π de la triple liaison avec un cation métallique fait quant à elle apparaître un complexe noté π [47]. La présence de couples acide-base favorise, à l'inverse, une adsorption dissociative de la sonde. Ces différents modes d'adsorption sont schématisés sur la Fig. IV-23. Différents modes d'adsorption peuvent aussi se superposer.

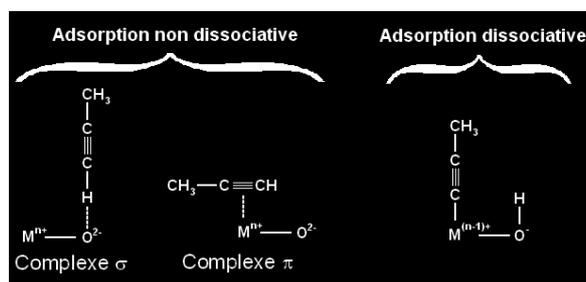


Fig. IV-23 : Représentation schématique des modes d'adsorption du propyne.

Le complexe σ est caractérisé par un large massif $\nu(\text{C-H})$ avec une largeur à mi-hauteur (FWHM) importante et une grande différence $\Delta\nu(\text{C-H})$ avec le $\nu(\text{C-H})$ du propyne gaz (3334 cm^{-1}). Plus la différence $\Delta\nu(\text{C-H})$ est importante, plus la force du site basique de Lewis sera forte.

Le complexe π est quant à lui mis en évidence par une fine bande $\nu(\text{C-H})$ avec une faible différence $\Delta\nu(\text{C-H})$, parce que la liaison C-H ne subit pas l'influence de la physisorption du propyne. Cependant, on pourra observer un grand $\Delta\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ avec le $\nu(\text{C}\equiv\text{C})$ du propyne gaz (2138 cm^{-1}). S'il y a des couples acide-base, des espèces propynures et de nouveaux OH sur la surface devraient être observés.

Grâce à ces propriétés, le propyne permet une évaluation plus précise de la basicité des matériaux que le CO_2 .

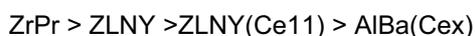
L'adsorption de **pyridine** (C_5H_5N) peut différencier les sites acides de Brønsted et de Lewis ainsi que leur force. Les bandes de vibration du cycle de la pyridine sont visibles à 1640 cm^{-1} (ν_{8a}) et 1545 cm^{-1} (ν_{19b}) pour les espèces pyridinium, c'est-à-dire quand il y a adsorption dissociative de la pyridine sur des sites acides de Brønsted [48]. Quand il y a adsorption sur des sites acides de Lewis, ces bandes sont observées entre $\sim 1600\text{-}1628\text{ cm}^{-1}$ et $1445\text{-}1462\text{ cm}^{-1}$. Plus la fréquence de ces bandes est élevée, plus le site acide est fort.

Le Tab. IV-17 résume les principaux résultats des propriétés acido-basiques, obtenus par le LCS (Caen), pour quelques-uns des catalyseurs étudiés au LACCO.

Tab. IV-17 : Résumé des propriétés acido-basiques pour quelques supports et supports métalliques fournis par le LCS (Caen).

Molécule sonde	CO ₂	CO ₂	Propyne	Pyridine
Mesure	Densité totale des sites basiques (O ²⁻ et OH)	Densité des sites basiques OH	Force Basique O ²⁻	N° de sites acides de Lewis (LAS)
Unités	(% / surface BET)	(% / surface BET)	$\Delta(\nu_H, \text{cm}^{-1})$ physisorbé	$\mu\text{mol/m}^2$
ZLNY	82	59	60	0.19
ZLNY(Ce11)	70	76	52	0.25
Rh _(N) (1wt%)/ZLNY	83	53	60	0.26
Rh _(Cl) (1wt%)/ZLNY	62	28	54	0.19
Rh _(N) (1wt%)/ZLNY(Ce11)	92	100	55	0.22
Rh _(Cl) (1wt%)/ZLNY(Ce11)	91	25	49	0.20
ZrPr	100	59	56	0.38
AlBa	37	12	62	0.41
AlBa(Ce5)	32	8	62	0.85
AlBa(Ce16)	37	32	62	0.91
AlBa(Ce25)	34	15	62	1.66

Parmi les supports analysés, la série ZLNY(Cex) présente une plus grande densité totale de sites basiques par rapport à la série AlBa(Cex). Cependant, c'est le support ZrPr qui se présente comme le plus basique. Le classement de la basicité totale (en termes de densité) est alors le suivant :



Aucune corrélation entre la basicité et la teneur en CeO_2 n'a été trouvée pour la série $\text{AlBa}(\text{Cex})$, où la basicité totale est restée quasiment inchangée.

L'ajout du métal sur le support $\text{ZLNy}(\text{Ce11})$ engendre une augmentation de la basicité totale, alors que sur le support ZLNy les résultats ne sont pas concluants : la basicité reste constante pour le sel précurseur nitrate et diminue significativement pour le chlorure.

Par rapport à la densité des sites basiques OH, les supports se classent de la façon suivante :

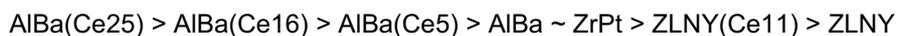


L'imprégnation du métal avec le sel précurseur chloré fait diminuer les sites basiques OH, ce qui peut indiquer que ce sel induit une neutralisation partielle des sites OH.

La valeur $\Delta\nu_3$ (écart entre les deux bandes de la vibration antisymétrique $\nu(\text{CO})$ des carbonates) nous renseigne sur la force des sites : plus $\Delta\nu_3$ est petit, plus la force du site basique qui lui est associé est grande. Selon le LCS (Caen), c'est le support ZLNy qui présente les sites basiques les plus forts ($\Delta\nu_3$ plus petit pour les espèces polydentées).

Les résultats à partir de la molécule sonde propyne ne nous permettent pas de classer les supports en fonction de leur force basique O^{2-} car les valeurs sont très proches. Selon le LCS (Caen), les erreurs peuvent être de l'ordre des 8%. Donc, on peut conclure que tous les échantillons présentent une force basique O^{2-} comparable. Tous les échantillons présentent aussi une adsorption non dissociative par complexe σ .

L'étude de l'acidité à partir de la molécule sonde pyridine montre que la série $\text{AlBa}(\text{Cex})$ présente les supports les plus acides. Le classement de l'acidité selon le nombre de sites acides de Lewis (LAS) est le suivant :



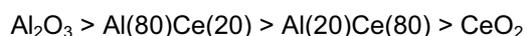
Cette fois il semble y avoir une bonne concordance entre l'acidité de Lewis et la teneur en CeO_2 pour la série $\text{AlBa}(\text{Cex})$: l'acidité diminue avec la diminution de la quantité de CeO_2 dans le support.

Selon le LCS (Caen), il n'a pas été observé de bandes à 1640 cm^{-1} (ν_{8a}) et à 1545 cm^{-1} (ν_{19b}) sur nos échantillons. On peut donc en déduire qu'il n'y a pas d'acidité de Brønsted.

Après l'imprégnation du métal, les valeurs restent très proches de celles du support, ce qui indique que globalement l'ajout du métal n'a pas changé l'acidité des supports.

Les propriétés acido-basiques de la série $\text{Al}(\text{Cex})$ n'ont pas été analysées expérimentalement, ce qui nous empêche de classer cette série avec les autres, ces types de supports étant connus dans la littérature. Un classement potentiel entre les espèces de la même série est possible.

En termes d'acidité ces supports se classent de la façon suivante :



IV.7. Conclusion

Nous avons choisi 15 supports potentiels pour la réaction REGR. Ces supports ont été regroupés en 3 séries (le CeO₂ étant l'élément commun) :

- 1) la série des supports Al(Cex) et le support CeZrAl ;
- 2) la série des supports ZLNY(Cex) et le support ZrPr ;
- 3) la série des supports AlBa(Cex) et le support AlCeLa.

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé tous ces supports. En ce qui concerne les catalyseurs métalliques supportés, différents paramètres ont été étudiés, tels que : la nature des métaux, les sels précurseurs, la technique d'imprégnation, et la teneur métallique. La caractérisation a été basée sur 6 techniques différentes : BET, DRX, chimisorption d'hydrogène, ICP, RTP et IR.

En termes de **surface BET**, on constate que la série AlBa(Cex) présente des surface spécifiques supérieures à celles de la série ZLNY(Cex) (70 – 120 m²/g et 50 – 70m₂/g, respectivement), alors que pour la série Al(Cex), les surface BET sont très variables (de 34 à 256 m²/g).

L'insertion de CeO₂ dans le support baisse la surface spécifique des catalyseurs : légèrement pour la série Rh/ZLNY(Cex) ; modérément pour la série Rh/AlBa(Cex) ; et fortement pour la série Rh/Al(Cex).

L'ajout du métal a entraîné un léger frittage supplémentaire des oxydes Al(Cex) et ZLNY(Cex), et donc une légère diminution de la surface BET. Dans le cas de Rh/CeO₂ ce phénomène est plus marqué, et la surface BET chute significativement de 256 à 42 m²/g. Cependant, pour la série AlBa(Cex) nous avons observé une augmentation de surface spécifique après l'imprégnation du métal. Ce phénomène est attribué à l'apparition des nouvelles cristallites, essentiellement de BaCO₃ (observé par DRX).

L'analyse par **DRX** n'a pas mis en évidence des phases du rhodium sur l'ensemble des échantillons, sans doute parce que la teneur en métal (1 wt%) et la taille des particules métalliques sont trop petites pour permettre leur détection.

Les diffractogrammes des Rh/Al₂O₃ et Rh/CeO₂ ont permis d'identifier l'alumine du type gamma, et une cérianite du type fluorine, les deux avec une structure c.f.c. Le Rh/Al(80)Ce(20) présente les mêmes pics caractéristiques que la cérine et que l'alumine, ce qui indique la présence de deux phases. Malgré la cristallisation de la CeO₂, celle-ci n'est pas incorporée dans la structure. Le diffractogramme Rh/Al(20)Ce(80) présente seulement les pics caractéristiques de CeO₂, donc l'alumine se présente alors comme une structure amorphe. Il n'a pas été observé de phases du type CeAlO₃. Le Rh/CeZrAl présente le même diffractogramme que l'oxyde mixte du type Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ ce qui indique que les 10 wt% d'alumine se trouvent sous forme amorphe.

Pour la série ZLNY(Cex) on constate que le remplacement des cations Zr⁴⁺ (r = 0.84 Å) par des cations Ce⁴⁺ de rayon ionique plus grand (r = 0.97 Å) entraîne un agrandissement de la maille élémentaire d'une façon presque linéaire.

Contrairement aux cas précédents, la série AlBa(Cex) a présenté de nouvelles phases cristallines après l'imprégnation du métal. En fait l'imprégnation du métal a conduit à l'apparition des raies de diffractions caractéristiques de BaCO₃ cristallisé en système orthorhombique. Dans le cas du catalyseur Rh/AlBa, on a observé aussi la structure c.f.c de BaO. Ce résultat n'exclut pas alors, la formation de BaO pour toute la série AlBa(Cex), mais la taille apparente des cristallites est peut-être inférieure à la limite de détection et/ou la quantité est trop faible.

L'**accessibilité métallique** des catalyseurs du type Rh(1wt%)/Al(Cex) et Rh(1wt%)/ZLNY(Cex), préparés à partir du sel précurseur chlorure, présentent en moyenne une dispersion de 40% (22 Å). Les catalyseurs Rh/CeZrAl (46%) et le Rh/CeO₂ (18%) sont des exceptions. La mauvaise dispersion de ce dernier est attribuée au frittage du support après l'imprégnation du métal et le traitement thermique associé. Pour les catalyseurs du type Rh(1wt%)/AlBa(Cex), on constate que l'augmentation de la teneur en CeO₂ dans la composition des supports, fait baisser la dispersion métallique de 43% (avec 5wt% CeO₂) à 28% (avec 25wt% CeO₂).

Les catalyseurs préparés à partir du sel précurseur nitrate ont montré une dispersion plus élevée (50 – 60%) à l'exception du catalyseur Rh/AlCeLa, qui a présenté une dispersion de 37%.

La méthode d'imprégnation à sec, utilisée pour le catalyseur Rh(1wt%)/ZLNY, n'a pas amélioré la dispersion métallique (55%), présentant des valeurs similaires à la méthode classique par voie humide (60%).

Par rapport aux différents métaux (Rh, Pt, Pd) sur le Al₂O₃, la dispersion se classe de la façon suivante : Pt(44%) > Rh(39%) > Pd(18%).

Les catalyseurs bimétalliques Rh-Pt, préparés à partir de deux techniques différentes (co-imprégnation et imprégnation successives), montrent une dispersion globale de ~ 50%, ce qui indique que la technique d'imprégnation n'a pas eu d'influence sur l'accessibilité métallique.

Par rapport à la teneur métallique, il y a une bonne concordance entre la valeur théorique et les résultats obtenus par ICP.

L'analyse par **TPR** montre que la série ZLNY(Cex), sauf quand $x = 0$, présente les supports les plus réductibles, car la température de réduction du cœur de CeO₂ se produit à plus basses températures (presque à la même température que la réduction de la CeO₂ de surface) et avec un taux de réduction Ce⁴⁺/Ce³⁺ de 40% (indépendant de la quantité de cériine) bien supérieur aux autres supports.

L'ajout de métal favorise fortement la réduction des supports (phénomène de spillover d'hydrogène). Ainsi, les supports réductibles présentent normalement un rapport H₂/Rh supérieur à celui nécessaire pour réduire le métal (Rh³⁺). Les supports non réductibles ou presque sont le ZLNY, le ZrPr, et le Al₂O₃, après un prétraitement réducteur montrent un rapport respectivement de 1.6, 1.5 et 1.4, et donc très proche du rapport H₂/Rh théorique (1.5).

La comparaison directe de la température de réduction maximale entre tous les catalyseurs n'est pas faisable, car elle dépend fortement du type de sel précurseur, et pour la plupart des supports, de la teneur en CeO₂. Pour les séries Rh/Al(Cex) et Rh/ZLNY(Cex) la température de réduction diminue

avec l'augmentation de la teneur en CeO₂. Pour la série Rh/AlBa(Cex), la température de réduction est constante et donc indépendante de la teneur en CeO₂, ce qui indique que l'interaction métal-support est la même dans tous les cas.

L'effet du sel précurseur a montré que le chlorure retarde la température maximale de réduction par rapport au sel nitrate. Ces résultats, selon la littérature, sont attribués à taille des particules (plus grandes dans le cas du sel chlorure) et/ou à la formation des espèces RhO_yCl_z.

L'ajout du Pt au système bimétallique a amené une amélioration de la réduction du catalyseur par rapport au monométallique. Par ailleurs, les deux méthodes d'imprégnation ne présentent pas de différences, ni au niveau de la température maximale de réduction, ni au niveau de la consommation totale d'hydrogène.

Aucun changement de la température de réduction et du rapport H₂/Rh n'a été observé pour le catalyseur Rh_(N)(1wt%)/ZLNY préparé à partir de l'imprégnation à sec et humide, ce qui indique que les deux méthodes d'imprégnation n'ont pas changé les propriétés redox du catalyseur.

La caractérisation **acido-basique** a été réalisée seulement pour quelques supports et catalyseurs. Les résultats montrent que le classement de la basicité totale (en termes de densité) est le suivant :

ZrPr (100) > ZLNY (82) > ZLNY(Ce11) (70) > AlBa(Cex) (~35)

Cependant, le ZLNY est le support qui présente les sites basiques les plus forts.

Le classement de l'acidité selon le nombre de sites acides de Lewis (LAS) est le suivant :

AlBa(Ce25) (100) > AlBa(Ce16) (55) > AlBa(Ce5) (51) > AlBa ~ ZrPr (24) > ZLNY(Ce11) (15) > ZLNY(12)

IV.8. Références bibliographiques

- 1 Fornasiero, P., Dimonte, R., Rao, G. R., Kaspar, J., Meriani, S., Trovarelli, A., and Graziani, M.; *Journal of Catalysis*, 151 (1995) 168-177
- 2 Tsolakis, A. and Golunski, S. E.; *Chemical Engineering Journal*, 117 (2006) 131-136
- 3 Peucheret, Sylvain, Feaviour, Mark, and Golunski, Stan; *Applied Catalysis B: Environmental*, 65 (2006) 201-206
- 4 Cao, Lei, Ni, Changjun, Yuan, Zhongshan, and Wang, Shudong; *Catalysis Communications*, 10 (2009) 1192-1195
- 5 Mikulova, Jana, Rossignol, Sylvie, Gõrard, Francois, Mesnard, Danielle, Kappenstein, Charles, and Duprez, Daniel; *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 2511-2520
- 6 Wu, Xiaodi, Wu, Xiaodong, Liang, Qing, Fan, Jun, Weng, Duan, Xie, Zhi, and Wei, Shiqiang; *Solid State Sciences*, 9 (2007) 636-643
- 7 Sadykov, V. A., Kuznetsova, T. G., Frolova-Borchert, Yu, Alikina, G. M., Lukashevich, A. I., Rogov, V. A., Muzykantov, V. S., Pinaeva, L. G., Sadovskaya, E. M., Ivanova, Yu, Paukshtis, E. A., Mezentseva, N. V., Batuev, L. Ch, Parmon, V. N., Neophytides, S., Kemnitz, E., Scheurell, K., Mirodatos, C., and van Veen, A. C.; *Catalysis Today*, 117 (2006) 475-483
- 8 Mays, T. J., "A new classification of pore sizes." In P. L. Llewellyn, editor, Elsevier, 2007), 57-62.
- 9 Yannick Madier; *Thèse de l'Université de Poitiers*, (1999)

- 10 Shen, Yuesong, Zhu, Shemin, Qiu, Tai, and Shen, Shubao; *Catalysis Communications*, 11 (2009) 20-23
- 11 Fornasiero, P., Balducci, G., Di Monte, R., Kaspar, J., Sergio, V., Gubitosa, G., Ferrero, A., and Graziani, M.; *Journal of Catalysis*, 164 (1996) 173-183
- 12 M.Yashima, K.Morimoto, N.Ishizawa, and M.Yoshimura; *J.Am.Ceram.Soc.*, 76 (1993) 1745-
- 13 M.Yashima, K.Morimoto, N.Ishizawa, and M.Yoshimura; *J.Am.Ceram.Soc.*, 76 (1993) 2865-
- 14 M.Yashima, H.Ohtake, M.Kakahana, and M.Yoshimura; *J.Am.Ceram.Soc.*, 77 (1993) 2773-
- 15 Elena Cristina CORBOS; *Thèse de l'Université de Poitiers*, (2007)
- 16 Kim, Do, Chin, Ya Huei, Kwak, Ja, Szanyi, J. +, and Peden, Charles; *Catalysis Letters*, 105 (2005) 259-268
- 17 Liotta, L. F., Macaluso, A., Arena, G. E., Livi, M., Centi, G., and Deganello, G.; *Catalysis Today*, 75 (2002) 439-449
- 18 Perry RH, Green DW, and Maloney JO.; *Perry's chemical engineers'handbook*, New York: McGraw-Hill (1999)
- 19 Kusama, Hitoshi, Bando, Kyoko Kitamura, Okabe, Kiyomi, and Arakawa, Hironori; *Applied Catalysis A: General*, 205 (2001) 285-294
- 20 A.Trovarelli; *Cat.Rev.Sci.Eng.*, 38 (1996) 439-520
- 21 Fornasiero, Paolo, Kaspar, Jan, and Graziani, Mauro; *Applied Catalysis B: Environmental*, 22 (1999) L11-L14
- 22 A.Munoz, G.Munuera, P.Malet, A.R.Gonzalez-Elipe, and T.P.Espinos; *Surf.Interfacial Anal.*, 12 (1998) 247-
- 23 A.D.Logan, E.J.Braunschweig, A.K.Datye, and D.J.Smith; *Ultramicroscopy*, 31 (1989) 132-
- 24 Wong, Chor and McCabe, Robert W.; *Journal of Catalysis*, 119 (1989) 47-64
- 25 Yao, H. C., Japar, S., and Shelef, M.; *Journal of Catalysis*, 50 (1977) 407-418
- 26 Wang, T. and Schmidt, L. D.; *Journal of Catalysis*, 71 (1981) 411-422
- 27 V.Schünemann, Adelman, B., and Sachtier, W. M. H.; *Catalysis Letters*, 27 (1994) 259-265
- 28 Wang, Chen Bin and Yeh, Chuin Tih; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 120 (1997) 179-184
- 29 Hwang, Chin Pei, Yeh, Chuin Tih, and Zhu, Qiming; *Catalysis Today*, 51 (1999) 93-101
- 30 Yao, H. C. and Yao, Y. F. Y.; *Journal of Catalysis*, 86 (1984) 254-265
- 31 Leitenburg, Carla de, Trovarelli, Alessandro, and Kaspar, Jan; *Journal of Catalysis*, 166 (1997) 98-107
- 32 Johnson, Marvin F. L. and Mooi, John; *Journal of Catalysis*, 103 (1987) 502-505
- 33 Holgado, Juan P., Alvarez, Rafael, and Munuera, Guillermo; *Applied Surface Science*, 161 (2000) 301-315
- 34 Otsuka, Kiyoshi, Wang, Ye, and Nakamura, Masaki; *Applied Catalysis A: General*, 183 (1999) 317-324
- 35 Yao, H. C., Stepien, H. K., and Gandhi, H. S.; *Journal of Catalysis*, 61 (1980) 547-550
- 36 Beck, D. D. and Carr, C. J.; *Journal of Catalysis*, 144 (1993) 296-310
- 37 Beck, D. D., Capehart, T. W., Wong, C., and Belton, D. N.; *Journal of Catalysis*, 144 (1993) 311-324
- 38 Barbier, Jr and Duprez, Daniel; *Applied Catalysis B: Environmental*, 4 (13-9-1994) 105-140
- 39 Weng, Wei Zheng, Pei, Xiao Qing, Li, Jian Mei, Luo, Chun Rong, Liu, Ying, Lin, Hai Qiang, Huang, Chuan Jing, and Wan, Hui Lin; *Catalysis Today*, 117 (2006) 53-61
- 40 Vis, J. C., 't Blik, H. F. J., Huizinga, T., van Grondelle, J., and Prins, R.; *Journal of Catalysis*, 95 (1985) 333-345
- 41 Martin, D. and Duprez, D.; *Applied Catalysis A: General*, 131 (1995) 297-307

- 42 Hwang, Chin Pei and Yeh, Chuin Tih; *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 112 (1996) 295-302
- 43 Tsyganenko A and Trusov E.A; *J.Phys.Chemistry*, 59 (1985) 2602-2612
- 44 Lavalley, J. C.; *Catalysis Today*, 27 (1996) 377-401
- 45 Lahouge A; *Thèse de l'Université de Caen*, (2008)
- 46 Michalska, Aleksandra, Daturi, Marco, Saussey, Jacques, Nowak, Izabela, and Ziolk, Maria; *Microporous and Mesoporous Materials*, 90 (2006) 362-369
- 47 Chizallet, C., Bailly, M. L., Costentin, G., Lauron-Pernot, H., Krafft, J. M., Bazin, P., Saussey, J., and Che, M.; *Catalysis Today*, 116 (2006) 196-205
- 48 Travert, Arnaud, Vimont, Alexandre, Sahibed-Dine, Azziz, Daturi, Marco, and Lavalley, Jean Claude; *Applied Catalysis A: General*, 307 (2006) 98-107

Chapitre V

Performances catalytiques : activité, stabilité et désactivation

V. Performances catalytiques : activité, stabilité et désactivation

Ce chapitre est consacré à l'étude des performances des catalyseurs en conditions REGR, pour deux températures distinctes : 580°C et 450°C. L'ensemble des catalyseurs préparés a été testé à la température de 580°C, fixée par PSA au début de la thèse. Les résultats obtenus seront présentés dans la première partie de ce chapitre. Les meilleurs catalyseurs ont été testés à température plus basse, 450°C, plus représentative de la température réelle de recirculation des gaz d'échappement.

L'effet de plusieurs paramètres sur les performances catalytiques sera discuté dans ce chapitre et corrélé, dans la mesure du possible, aux propriétés physico-chimiques des catalyseurs. Les paramètres étudiés sont :

- la nature du métal et du support ;
- l'effet du sel précurseur ;
- la méthode de préparation ;
- l'ajout d'un second métal, le Pt ;
- l'effet du pourcentage de Rh ;
- la simulation des conditions industrielles (le vieillissement et l'ajout d'éthanol).

V.1. Performance des catalyseurs à haute température (580°C)

V.1.1. Test blanc

Avant de commencer l'étude catalytique il est important d'effectuer le test dit «blanc». Ce test permet d'étudier la distribution des produits de la réaction en absence du catalyseur (réactions thermiques), et ainsi de mieux comprendre l'effet du catalyseur sur la charge réactionnelle. Les résultats obtenus en conditions standard REGR à 580°C sont donnés dans le Tab. V-1.

Tab. V-1 : Composition des réactifs dans les conditions standard REGR et des produits formés lors du test à blanc.

Composant	% molaire entrée	Débit entré (mol/mol C ₈ H _{18 0})	Test blanc (mol/mol C ₈ H _{18 0})
C ₈ H ₁₈	2.2	1.00	0.94
CO ₂	13.5	6.15	6.38
H ₂ O	12.0	5.45	5.75
O ₂	1.0	0.45	0
N ₂	71.3	32.42	32.42
H ₂	—	—	0.27
CO	—	—	0.24
CH ₄	—	—	—

Les résultats montrent que le test blanc conduit à une conversion de C₈H₁₈ et de O₂ de 6% et ~100% respectivement, en produisant : CO (0.24 mol/ mol C₈H_{18 0}), H₂ (0.27 mol/ mol C₈H_{18 0}), CO₂

(0.23 mol/ mol C₈H_{18 0}) et H₂O (≈ 0.3 mol/mol C₈H_{18 0}). Les réactions d'oxydation se produisent alors en phase gaz. En absence d'O₂, aucune réaction n'a été observée entre le C₈H₁₈ et les co-réactifs. Donc, le rapport H₂/CO de 1.1 indique que tout l'H₂ vient de la réaction d'oxydation partielle. L'oxydation totale a lieu également, conduisant à la formation de H₂O et de CO₂.

La décomposition thermique de C₈H₁₈ conduit à la formation de produits comme l'éthylène, le propylène, l'isobutène, et de produits de la famille C₇ - C₈, mais la quantité totale de ces produits est négligeable (< 0.01 mol/ mol C₈H_{18 0}).

V.1.2. Le choix des métaux

Selon l'étude bibliographique, le rhodium (Rh), le platine (Pt), et le palladium (Pd) sont les métaux les plus actifs pour la production d'H₂ dans la boucle EGR. Ces métaux supportés sur Al₂O₃ ont été testés au laboratoire. Les résultats sont illustrés sur la Fig. V-1 et dans le Tab. V-2.

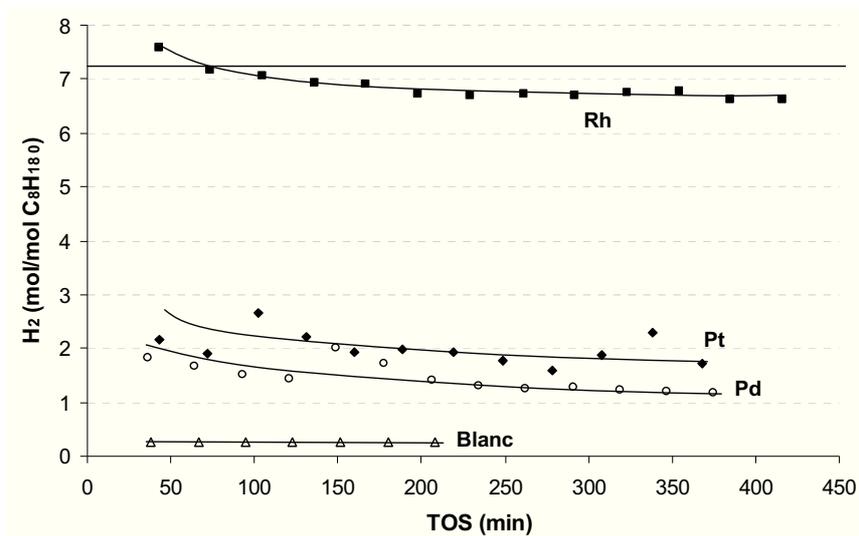


Fig. V-1 : Evolution du rendement en H₂ en fonction du temps de test réactionnel (TOS) pour les différents métaux (Rh, Pt, Pd) supportés sur Al₂O₃. Activation sous flux hydrogène ; T=580°C ; conditions standard REGR.

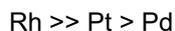
Tab. V-2 : Distribution des produits et des conversions (%C) des réactifs après 7h de réaction (activation sous flux d'hydrogène ; T=580°C ; conditions standard REGR).

Catalyseur	mol/mol C ₈ H _{18 0}			%C C ₈ H ₁₈	%C H ₂ O	%C CO ₂
	H ₂	CO	CH ₄			
Thermo.	7.3	6.4	2.6	100%	64%	16%
Rh(1wt%)/Al ₂ O ₃	6.6	4.0	0.82	64%	57%	-0.5%
Pt(1wt%)/Al ₂ O ₃	1.7	0.81	0.02	15%	10%	-5%
Pd(1wt%)/Al ₂ O ₃	1.2	0.56	0	9%	8%	-6%

Les résultats montrent que le Rh est le métal le plus actif et le plus stable, qui donne un rendement en H₂ de 6.6 mol/mol C₈H_{18 0} et une conversion de C₈H₁₈ de 57% après 7h de test. Le Pt

montre un rendement en H_2 de 1.7 mol/mol $C_8H_{18,0}$ et une conversion de C_8H_{18} de 15%, ce qui représente une activité ~ 4 fois inférieure à celle du Rh. Le Pd est encore moins actif que le Pt.

En terme d'activité, ces métaux se classent de la façon suivante :



Le Rh a donc été le métal choisi pour toutes les études qui suivent.

La Fig. V-2 montre un exemple de la distribution des produits et de la conversion des réactifs en fonction du temps du test réactionnel (TOS) pour le catalyseur $Rh_{(Cl)}(1wt\%)/Al_2O_3$ à 580°C. Cette évolution est caractéristique de tous les catalyseurs à base de Rh qui seront présentés dans ce chapitre : il y a toujours une désactivation pendant le TOS, avec une diminution de la conversion des réactifs (notamment de l'isooctane), qui se traduit par une diminution du rendement en H_2 , CO et CH_4 . D'autres produits comme l'éthylène, l'éthane, le propylène, l'isobutane, l'isobutène, le n-butane et les produits de la famille $C_7 - C_8$ sont systématiquement identifiés. Cependant la quantité totale de ces produits est négligeable (< 0.1 mol/ mol $C_8H_{18,0}$).

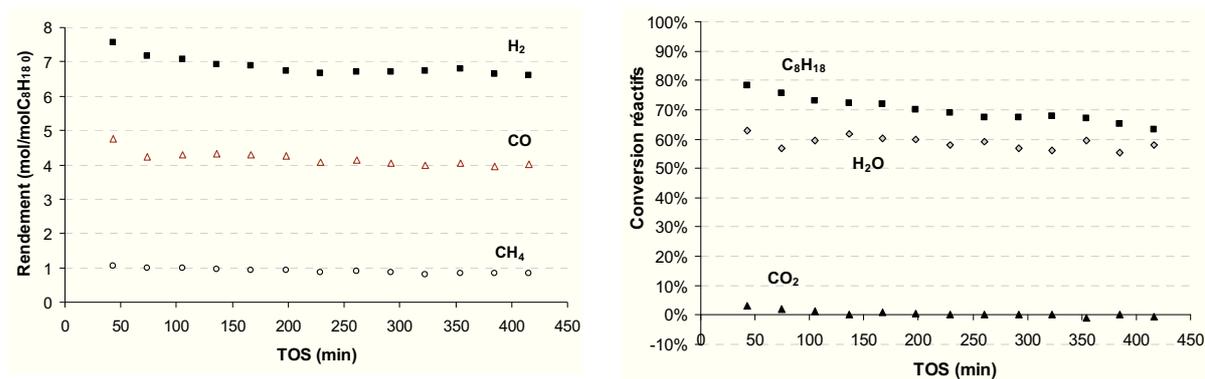


Fig. V-2 : Exemple de la distribution des produits (à gauche) et de la conversion des réactifs (à droite) en fonction du TOS pour le catalyseur $Rh(Cl)(1wt\%)/Al_2O_3$ (activation sous flux d'hydrogène ; $T=580^\circ C$; conditions standard REGR).

En conditions standard REGR à 580°C, tous les catalyseurs à base de Rh présentent une production moyenne d' H_2 comprise entre 11 et 16 vol.% (volume de gaz total, incluant l'azote et l'eau). L' H_2 représente ~ 60 vol.% des produits formés (si l'on considère seulement les produits : H_2 , CO et CH_4). Cependant, il faut noter que le CO_2 et le H_2O (co-réactifs) sont aussi les produits de certaines réactions.

V.1.3. Le choix des supports

V.1.3.a. *Etude préliminaire*

Dans une étude préliminaire, plusieurs supports ont été testés : ZLNY, ZLNY(Ce11), CeZrAl, et Al_2O_3 . En absence de métal, les supports donnent des résultats comparables à ceux du test blanc. Ainsi, tous les supports ont été imprégnés avec 1wt% de Rh, et activés sous flux d'hydrogène *in-situ*. Les résultats montrent (Fig. V-3 et Tab. V-3) qu'après 7h de réaction, la distribution des produits est dans tous les cas quasiment identique ($\text{H}_2 \sim 7.0$ mol/mol $\text{C}_8\text{H}_{18,0}$ et conversion de $\text{C}_8\text{H}_{18} \sim 60\%$), sauf pour l' Al_2O_3 , qui présente un rendement plus faible en H_2 (6.6 mol/mol $\text{C}_8\text{H}_{18,0}$) attribué à la formation plus importante de CH_4 .

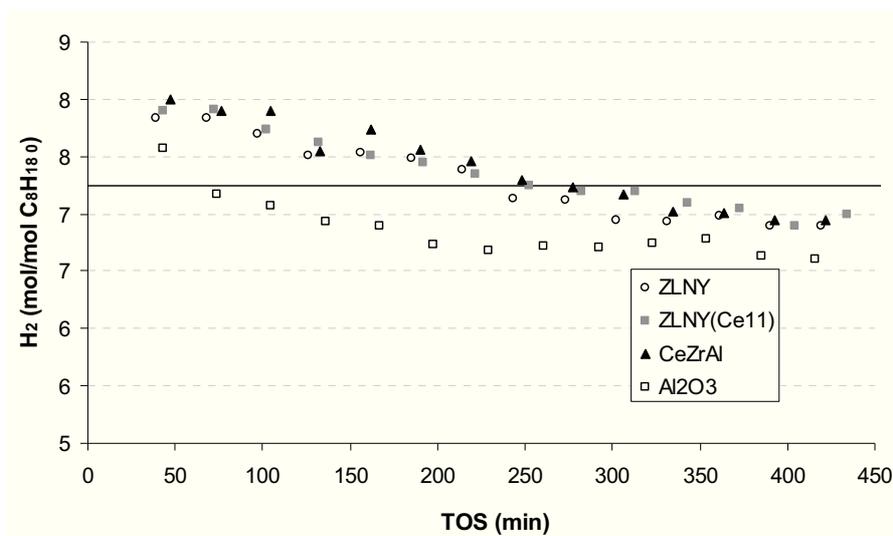


Fig. V-3 : Evolution du rendement en H_2 en fonction du TOS pour les différents catalyseurs $\text{Rh}_{(\text{Cl})}(1\text{wt}\%)$ supportés. Activation sous flux d'hydrogène ; $T=580^\circ\text{C}$; conditions standard REGR.

Tab. V-3 : Distribution des produits et des conversions (%C) des réactifs après 7h de réaction pour les différents catalyseurs (activation sous flux d'hydrogène ; $T=580^\circ\text{C}$; conditions standard REGR).

Catalyseur	mol/mol $\text{C}_8\text{H}_{18,0}$			%C C_8H_{18}	%C H_2O	%C CO_2
	H_2	CO	CH_4			
Thermo.	7.3	6.4	2.6	100%	64%	16%
$\text{Rh}_{(\text{Cl})}(1\text{wt}\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$	6.6	4.0	0.82	64%	57%	-0,5%
$\text{Rh}_{(\text{Cl})}(1\text{wt}\%)/\text{ZLNY}$	6.9	4.4	0.73	62%	52%	3.7%
$\text{Rh}_{(\text{Cl})}(1\text{wt}\%)/\text{ZLNY}(\text{Ce}11)$	7.0	4.1	0.40	55%	53%	1.7%
$\text{Rh}_{(\text{Cl})}(1\text{wt}\%)/\text{CeZrAl}$	6.9	4.1	0.62	59%	50%	3.0%

De façon à activer les catalyseurs dans des conditions proches de l'application visée, l'activation a été réalisée *in-situ* sous flux réactionnel, et non pas sous flux d'hydrogène, avec une rampe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, de 130°C jusqu'à température de réaction.

Toutes les expériences présentées par la suite ont été réalisées après activation sous flux réactionnel.

V.1.3.b. La série Rh(1wt%)/Al(Cex) et le Rh(1wt%)/CeZrAl

Le rendement en H₂ obtenu pour la série de catalyseurs du type Rh(1wt%)/Al(Cex), et pour le catalyseur Rh(1wt%)/CeZrAl, est représenté sur la Fig. V-4, et la distribution respective des produits dans le Tab. V-4. Le catalyseur Rh(1wt%)/ZLNY a aussi été représenté comme référence.

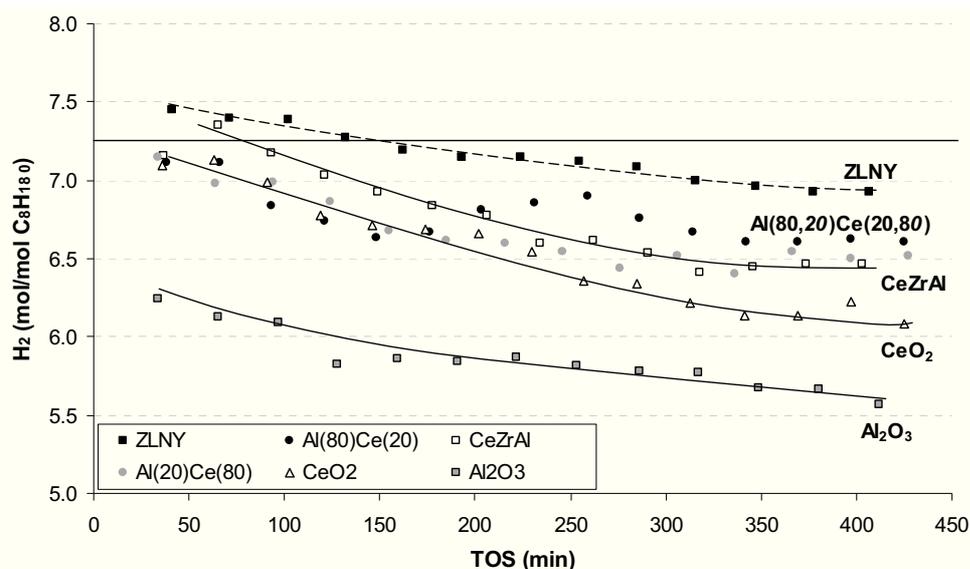


Fig. V-4 : Evolution du rendement en H₂ en fonction du TOS pour les différents catalyseurs Rh_(Cl)(1wt%) supportés. Activation sous flux réactionnel ; T=580°C ; conditions standard REGR.

Tab. V-4 : Distribution des produits et des conversions (%C) des réactifs après 7h de réaction pour les différents catalyseurs (activation sous flux réactionnel ; T=580°C ; conditions standard REGR).

Catalyseur	mol/mol C ₈ H _{18 0}			%C C ₈ H ₁₈	%C H ₂ O	%C CO ₂
	H ₂	CO	CH ₄			
Thermo.	7.3	6.4	2.6	100%	64%	16%
Rh _(Cl) (1wt%)/ZLNY	6.9	4.3	0.45	57%	53%	3.4%
Rh _(Cl) (1wt%)/CeZrAl	6.5	3.4	0.58	57%	48%	-0.8%
Rh _(Cl) (1wt%)/Al(80)Ce(20)	6.6	3.8	0.42	53%	54%	1.3%
Rh _(Cl) (1wt%)/Al(20)Ce(80)	6.5	3.7	0.60	54%	50%	-2.0%
Rh _(Cl) (1wt%)/CeO ₂	6.1	3.2	0.31	47%	47%	-2.0%
Rh _(Cl) (1wt%)/Al ₂ O ₃	5.6	2.9	0.14	39%	47%	-5.0%

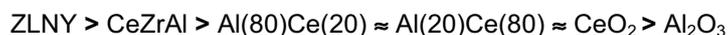
Les résultats montrent que le catalyseur Rh/Al₂O₃ présente le moins bon rendement en H₂ (5.6 mol/mol C₈H_{18 0}) avec une conversion de C₈H₁₈ de 39%. Le catalyseur Rh/CeO₂ présente une bonne activité initiale, cependant il est fortement désactivé.

L'ajout de cérine à l'alumine, Rh/Al(80)Ce(20) et Rh/Al(20)Ce(80), améliore le rendement en H₂ et permet une stabilisation de l'activité à partir de 250 min de réaction. Ces deux supports conduisent ainsi à une performance supérieure à celles de Al₂O₃ et CeO₂ seules, avec un rendement en H₂ proche, de l'ordre de 6.5 mol/mol C₈H_{18 0}.

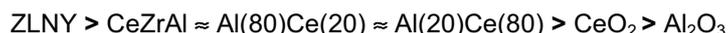
L'introduction de la zircone au système Ce – Al (catalyseur : Rh/CeZrAl) améliore l'activité initiale (7.3 mol H₂/ mol C₈H_{18 0}), mais, pour des temps supérieurs à 200 min, le rendement en H₂ chute pour atteindre pratiquement l'activité des catalyseurs Al(80)Ce(20) et Al(20)Ce(80).

Le Rh/ZLNY se présente comme le catalyseur le plus actif, avec un rendement en H₂ de 6.9 mol/mol C₈H_{18 0}, et une conversion de C₈H₁₈ de 57%. Les supports de la série Al(Cex) et le CeZrAl sont donc peu performants dans les conditions REGR.

En ce qui concerne l'activité initiale, les supports peuvent être classés de la façon suivante :



Ce classement diffère légèrement si l'on considère l'activité en fin de réaction (désactivation) :



Quel que soit le type de support, la conversion de l'H₂O est d'environ 50%, alors que la conversion de CO₂ est quasiment nulle. Une conversion négative du CO₂ indique seulement que la quantité de CO₂ qui se forme est supérieure à sa consommation. Notons que le CO₂ est un réactif dans les réactions de reformage à sec, de RWGS, et de méthanisation, par exemple.

La dispersion métallique des catalyseurs de la série Rh(1wt%)/Al(Cex) et du catalyseur Rh(1wt%)/CeZrAl a été mesurée par chimisorption d'hydrogène après 7h de réaction (Fig. V-5).

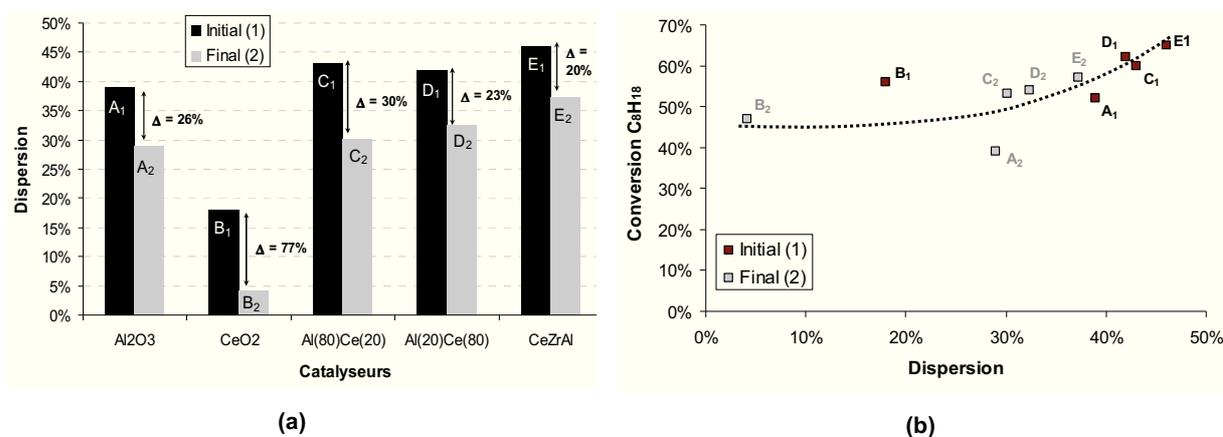


Fig. V-5 : (a) - Comparaison de la dispersion métallique avant et après réaction (initiale et finale) pour les catalyseurs de la série Rh(1wt%)/Al(Cex) et le catalyseur Rh(1wt%)/CeZrAl. (b) - Evolution de la conversion de C₈H₁₈ en fonction de la dispersion métallique (avant et après réaction) pour les mêmes catalyseurs.

Quel que soit le support, une diminution de l'accessibilité métallique est observée après réaction. Cet effet est plus prononcé pour le support CeO_2 , pour lequel la dispersion chute de 18% à 4% (variation, $\Delta = 77\%$), ce qui peut expliquer la forte désactivation observée pendant le test catalytique (Fig. V-4). Les supports qui contiennent majoritairement l'alumine, Al_2O_3 et $\text{Al}(80)\text{Ce}(20)$, présentent une chute de dispersion de l'ordre de 30%, alors que les supports $\text{Al}(20)\text{Ce}(80)$ et CeZrAl voient la dispersion du Rh chuter de 20%, Fig. V-5 (a).

La Fig. V-5 (b) présente la conversion de C_8H_{18} en fonction de la dispersion métallique, avant et après réaction. Malgré la variété de supports étudiée, on constate que les catalyseurs qui présentent une meilleure dispersion (particules les plus petites) sont les plus actifs.

V.1.3.c. La série $\text{Rh}(1\text{wt}\%)/\text{ZLNY}(\text{Cex})$ et le $\text{Rh}(1\text{wt}\%)/\text{ZrPr}$

NOTE :

A cause de quelques changements effectués dans le montage, spécifiquement au niveau du réacteur et de la pompe de l'isooctane, le rendement en H_2 a augmenté légèrement, bien que le profil de désactivation soit le même. Ainsi, la comparaison entre cette série et celle observée précédemment, $\text{Al}(\text{Cex})$, est réalisée à partir du catalyseur de référence ZLNY. Celui-ci a été re-testé dans les nouvelles conditions.

Le rendement en H_2 et CH_4 obtenu en présence des catalyseurs du type $\text{Rh}(1\text{wt}\%)/\text{ZLNY}(\text{Cex})$ et du catalyseur $\text{Rh}(1\text{wt}\%)/\text{ZrPr}$ est indiqué sur la Fig. V-6, et la distribution respective des produits est présentée dans le Tab. V-5 (pour de TOS de 50 min) et dans le Tab. V-6 (pour de TOS de 7h).

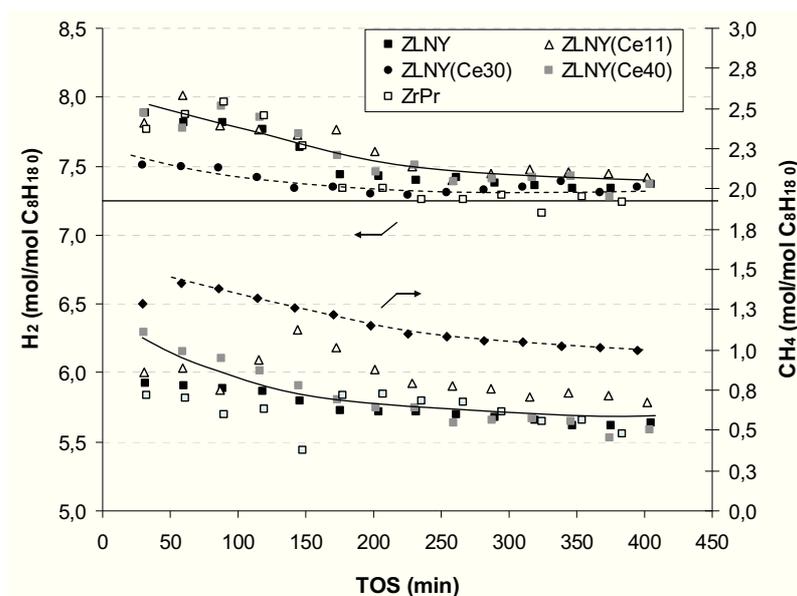


Fig. V-6 : Evolution du rendement en H_2 et en CH_4 en fonction du TOS pour les différents supports qui contiennent $\text{Rh}_{(N)}(1\text{wt}\%)$. Activation sous flux réactionnel ; $T=580^\circ\text{C}$; conditions standard REGR.

Les résultats montrent que les catalyseurs de la série Rh/ZLNY(Cex) présentent quasiment le même rendement en H₂ durant tout le temps de réaction (de ~ 7.9 à 7.4 mol/mol C₈H_{18 0}). Le catalyseur Rh/ZLNY(Ce30) fait exception, avec un rendement en H₂ plus faible, notamment en début de réaction (7.5 mol/mol C₈H_{18 0}). Toutefois, c'est celui qui présente la conversion de C₈H₁₈ la plus élevée (de 81% à 72%).

Un regard plus attentif montre qu'en début de réaction (TOS de 50 min), Tab. V-5 :

- les catalyseurs qui contiennent une plus grande teneur en CeO₂ (30 et 40%) présentent une conversion de C₈H₁₈ plus importante (~ 80%), conduisant aussi à une formation plus importante de CH₄.
- il semble y avoir une corrélation entre la teneur en CeO₂ et la conversion de CO₂ : l'ajout de CeO₂ au support favorise la consommation de CO₂.

Par ailleurs, après 7h de réaction, ces corrélations entre la teneur en CeO₂ et les conversions de C₈H₁₈ et de CO₂ n'existent plus (Tab. V-6) : la conversion de C₈H₁₈ et de CO₂ la plus importante est observée pour le catalyseur contenant 30% de cérium.

Enfin, le catalyseur Rh/ZrPr présente une performance légèrement inférieure à celle de la série Rh/ZLNY(Cex) pour des TOS de 7h.

Tab. V-5 : Distribution des produits et conversions (%C) des réactifs après 50 min de réaction pour les différents catalyseurs (activation sous flux réactionnel ; T=580°C ; conditions standard REGR).

Catalyseur	mol/mol C ₈ H _{18 0}			%C C ₈ H ₁₈	%C H ₂ O	%C CO ₂
	H ₂	CO	CH ₄			
Thermo.	7.3	6.4	2.6	100%	64%	16%
Rh _(Ni) (1wt%)/ZLNY	7.9	4.9	0.78	70%	62%	5%
Rh _(Ni) (1wt%)/ ZLNY(Ce11)	7.9	4.9	0.87	72%	57%	7%
Rh _(Ni) (1wt%)/ ZLNY(Ce30)	7.5	5.1	1.35	81%	56%	9%
Rh _(Ni) (1wt%)/ ZLNY(Ce40)	7.8	5.4	1.05	77%	59%	11%
Rh _(Ni) (1wt%)/ZrPr	7.9	4.8	0.70	69%	61%	5%

Tab. V-6 : Distribution des produits et conversions (%C) des réactifs après 7h de réaction pour les différents catalyseurs (activation sous flux réactionnel ; T=580°C ; conditions standard REGR).

Catalyseur	mol/mol C ₈ H _{18 0}			%C C ₈ H ₁₈	%C H ₂ O	%C CO ₂
	H ₂	CO	CH ₄			
Thermo.	7.3	6.4	2.6	100%	64%	16%
Rh _(Ni) (1wt%)/ZLNY	7.4	4.1	0.54	62%	57%	0.9%
Rh _(Ni) (1wt%)/ ZLNY(Ce11)	7.4	4.7	0.69	65%	58%	5.0%
Rh _(Ni) (1wt%)/ ZLNY(Ce30)	7.3	5.0	1.04	72%	58%	7.2%
Rh _(Ni) (1wt%)/ ZLNY(Ce40)	7.3	4.3	0.47	63%	53%	4.2%
Rh _(Ni) (1wt%)/ZrPr	7.2	4.1	0.53	59%	57%	1.2%

L'évolution, après 7h de réaction, de la dispersion métallique pour les catalyseurs étudiés est illustrée sur la Fig. V-7.

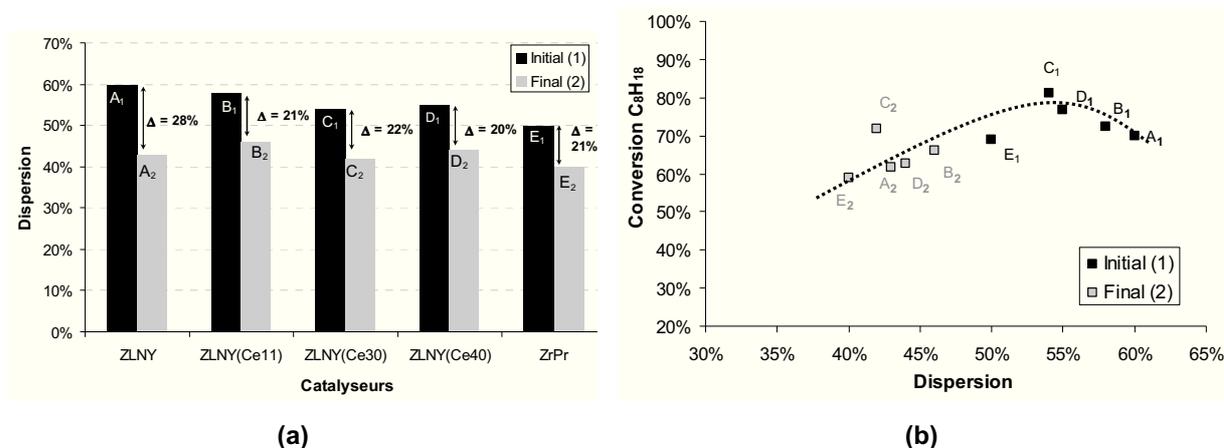


Fig. V-7 : (a) - Comparaison de la dispersion métallique avant et après réaction (initiale et finale) pour les catalyseurs de la série Rh(1wt%)/ZLNY(Cex) et le catalyseur Rh(1wt%)/ZrPr. (b) - Evolution de la conversion de C₈H₁₈ en fonction de la dispersion métallique (avant et après réaction) pour les mêmes catalyseurs.

D'une manière générale, tous les catalyseurs présentent une chute de l'accessibilité métallique après réaction de l'ordre de 20%, sauf le catalyseur supporté sur ZLNY, qui présente une chute de 28%, ce qui peut être expliqué par la dispersion élevée à l'état frais, Fig. V-7 (a). L'ajout de CeO₂ au support n'a donc pas d'influence sur le grossissement des particules pendant la réaction.

La Fig. V-7 (b) présente la conversion de C₈H₁₈ en fonction de la dispersion métallique pour les catalyseurs frais et après réaction. Pour les catalyseurs frais, on note que la conversion de C₈H₁₈ varie de façon inversement proportionnelle à la dispersion métallique. Pour cette série, il est évident que la dispersion n'est pas la seule variable qui joue sur l'activité du catalyseur. En effet, les catalyseurs frais Rh/ZLNY (point A₁) et Rh/ZrPr (point E₁) présentent des dispersions métalliques différentes (60% et 50%, respectivement) mais conduisent à une conversion de C₈H₁₈ similaire de l'ordre de 70%. Les autres catalyseurs, sur support contenant de la cérine, ont des dispersions métalliques intermédiaire entre 50 et 60% mais conduisent à des conversions de C₈H₁₈ supérieures. La nature du support, plus précisément la présence de CeO₂, joue donc un rôle. Par contre, pour les catalyseurs après réaction, les résultats montrent une corrélation linéaire entre la conversion de C₈H₁₈ et la dispersion.

La surface BET a aussi été mesurée après la réaction, Tab. V-7. Quel que soit le catalyseur, une diminution d'environ 5% est observée. Donc, l'ajout de CeO₂ ne modifie pas la stabilité du support ZLNY qui reste tout à fait satisfaisante.

Tab. V-7 : Comparaison de la surface BET (S_{BET}) avant et après la réaction de 7h.

	$S_{BET}^{initial}$ (m^2/g)	S_{BET}^{final} (m^2/g)	ΔS_{BET}
ZLNY	62	59	5%
ZLNY(Ce11)	58	57	2%
ZLNY(Ce30)	51	47	8%
ZLNY(Ce40)	57	54	5%
ZrPr	54	51	6%

V.1.3.d. *La série Rh(1wt%)/AlBa(Cex) et le Rh(1wt%)/AlCeLa*

Le rendement en H_2 obtenu en présence des catalyseurs de type Rh(1wt%)/AlBa(Cex) et du catalyseur Rh(1wt%)/AlCeLa est illustré par la Fig. V-8, et la distribution respective des produits est présentée dans le Tab. V-8 (pour des TOS de 7h). Les résultats obtenus avec le catalyseur de référence Rh/ZLNY sont aussi présentés.

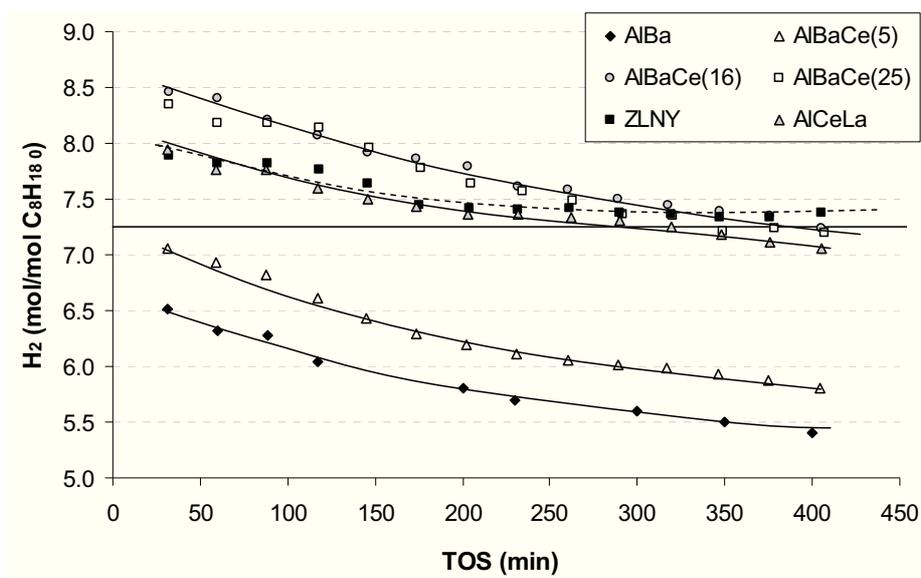


Fig. V-8 : Evolution du rendement en H_2 en fonction du TOS pour les différents supports qui contiennent Rh(1wt%). Activation sous flux réactionnel ; $T=580^\circ C$; conditions standard REGR.

Tab. V-8 : Distribution des produits et conversions (%C) des réactifs après 7h de réaction pour les différents catalyseurs (activation sous flux réactionnel ; T=580°C ; conditions standard REGR).

Catalyseur	mol/mol C ₈ H _{18 0}			%C	%C	%C
	H ₂	CO	CH ₄	C ₈ H ₁₈	H ₂ O	CO ₂
Thermo.	7.3	6.4	2.6	100%	64%	16%
Rh _(Cl) (1wt%)/AlBa	5.4	2.5	0.10	35%	38%	-4.0%
Rh _(Cl) (1wt%)/ AlBa(Ce5)	5.8	3.0	0.20	44%	43%	-2.4%
Rh _(Cl) (1wt%)/ AlBa(Ce16)	7.2	4.2	0.35	57%	55%	2.7%
Rh _(Cl) (1wt%)/ AlBa(Ce25)	7.2	4.2	0.38	56%	56%	2.0%
Rh _(N) (1wt%)/AlCeLa	7.0	4.0	0.60	61%	55%	1.7%
Rh _(N) (1wt%)/ZLNY	7.4	4.1	0.54	62%	57%	0.9%

Les résultats montrent qu'au début de la réaction, les catalyseurs Rh/AlBa(Ce16) et Rh/AlBa(Ce25) présentent un très bon rendement en H₂. Cependant, ces catalyseurs ne sont pas stables et se désactivent plus rapidement que le catalyseur Rh/ZLNY. A partir de 300 min de réaction, le rendement en H₂ est inférieur à celui obtenu avec le catalyseur de référence Rh/ZLNY (Tab. V-8).

Par ailleurs, le catalyseur Rh/AlCeLa présente une performance similaire au début de réaction mais inférieure après 7h de TOS à celle du catalyseur Rh/ZLNY, alors que les catalyseurs Rh/AlBa et Rh/AlBa(Ce5) ne sont ni très actifs ni stables.

Rappelons que tous les catalyseurs sont activés sous flux réactionnel. Les piètres performances des catalyseurs Rh/AlBa et Rh/AlBa(Ce5) pourraient être dues à la réduction incomplète du Rh dans ces conditions d'activation. Afin de vérifier ce point, la série de catalyseurs Rh/AlBa(Cex) a été testée après activation in-situ sous flux d'hydrogène. Les résultats, présentés dans le Tab. V-9, montrent que le rendement en H₂ s'améliore significativement, sans toutefois atteindre les performances des catalyseurs à 16% et 25% de CeO₂. Pour ces derniers, les résultats sont similaires, que le catalyseur soit activé sous flux réactionnel ou sous hydrogène. Par conséquent, la présence de CeO₂ dans le support permet :

- 1) d'activer le métal sous flux réactionnel ;
- 2) d'améliorer les performances catalytiques notamment en terme de rendement en H₂.

Tab. V-9 : Comparaison du rendement en H₂ (TOS 50 min) pour différents types d'activation (T=580°C ; conditions standard REGR).

H ₂ mol/mol C ₈ H _{18 0}	flux réactionnel	flux d'hydrogène
Rh _(Cl) (1wt%)/AlBa	6.3	7.1
Rh _(Cl) (1wt%)/ AlBa(Ce5)	6.9	7.5
Rh _(Cl) (1wt%)/ AlBa(Ce16)	8.3	8.1
Rh _(Cl) (1wt%)/ AlBa(Ce25)	8.3	8.3

L'évolution de la dispersion métallique pour cette série de catalyseurs, après 7h de réaction, est illustrée par la Fig. V-9.

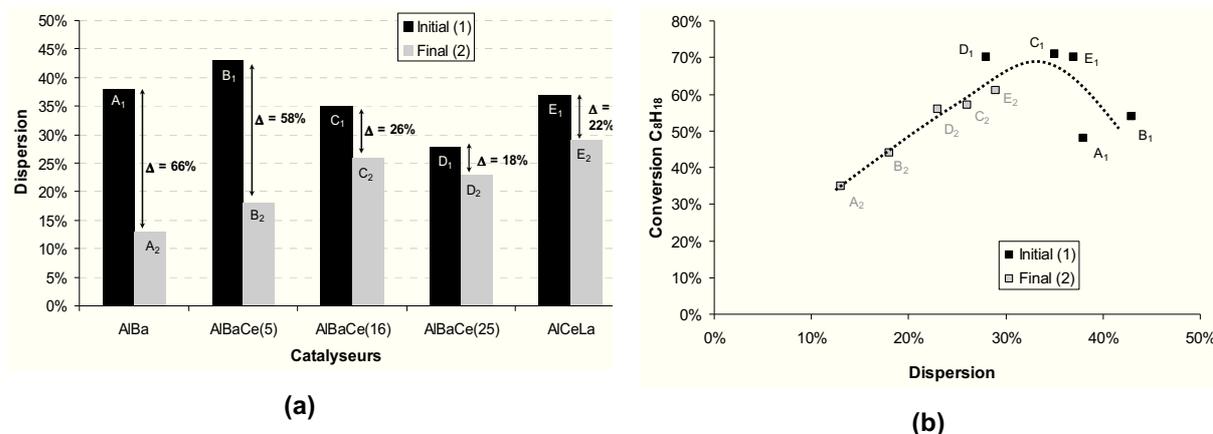


Fig. V-9 : (a) - Comparaison de la dispersion métallique avant et après réaction (initiale et finale) pour les catalyseurs de la série Rh(1wt%)/AlBa(Cex) et le catalyseur Rh(1wt%)/AlCeLa. (b) - Evolution de la conversion de C₈H₁₈ en fonction de la dispersion métallique (avant et après réaction) pour les mêmes catalyseurs.

La Fig. V-9 (a), montre que l'accessibilité métallique des catalyseurs Rh/AlBa et Rh/AlBa(Ce5), après 7h de réaction, chute respectivement de 66% et 58%. Par ailleurs, les catalyseurs Rh/AlBa(Ce16) et Rh/AlBa(Ce25) montrent une diminution de dispersion quasiment identique à celle de la série Rh/ZLNY(Cex), de l'ordre 20 à 30%. Or tous les catalyseurs de la série se désactivent fortement. Ainsi le frittage du métal ne semble pas être le seul responsable de la forte désactivation observée pour ces catalyseurs. Des études réalisées par analyse DRX des échantillons après réaction montrent que, pour toute la série Rh/AlBa(Cex), les diffractogrammes obtenus sont quasiment identiques à ceux des catalyseurs frais, ce qui indique que les phases de BaCO₃ et BaO sont restées stables. La mesure de la surface BET après réaction (Tab. V-10) montre que les catalyseurs avec 16 et 25% de CeO₂ présentent une chute importante, de 11%. Par conséquent, le frittage du support peut aussi jouer un rôle dans la désactivation de ces catalyseurs. Un autre phénomène peut être associé à la forte désactivation, à savoir l'empoisonnement du support et/ou du métal par la formation de carbonates.

Tab. V-10 : Comparaison de la surface BET (S_{BET}) avant et après la réaction de 7h.

	$S_{BET}^{initial}$ (m ² /g)	S_{BET}^{final} (m ² /g)	ΔS_{BET}
AlBa	132	119	10%
AlBaCe(5)	117	111	5%
AlBaCe(16)	98	86	12%
AlBaCe(25)	102	92	10%
AlCeLa	84	80	5%

La Fig. V-9 (b), montre que les catalyseurs présentent une conversion initiale de C_8H_{18} qui ne dépend pas de la dispersion métallique : les catalyseurs Rh/AlBa et Rh/AlCeLa, qui présentent une dispersion métallique similaire, de l'ordre de 37%, conduisent à des conversions très différentes, respectivement de 50 et 70%. Par contre, après 7h de manipulation, on trouve une bonne corrélation entre la conversion de C_8H_{18} finale (TOS = 7h) et la dispersion finale, quelle que soit la nature du support : la conversion augmente avec la dispersion métallique.

Les catalyseurs Rh/AlBa(Ce16) et Rh/AlBa(Ce25) sont très performants en début de réaction, mais leur faible stabilité ne permet pas d'envisager leur application pour le procédé REGR. Un traitement de vieillissement à 800°C (rampe de 5°C/ min) pendant 4h avec un mélange de : 18% O_2 , 72% N_2 et 10% H_2O , a été réalisé de façon à essayer de stabiliser ces catalyseurs (exemple pour le catalyseur Rh/AlBa(Ce25)). La performance de celui-ci est illustrée par la Fig. V-10.

Après le vieillissement, la dispersion métallique du catalyseur a baissé de 28 à 14% et la surface spécifique de 102 à 79 m^2/g . En conséquence, le rendement en H_2 a diminué drastiquement par rapport au catalyseur frais. Comme celui-ci, le catalyseur vieilli se désactive au cours de la réaction.

En conclusion, même après vieillissement, le catalyseur n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en REGR.

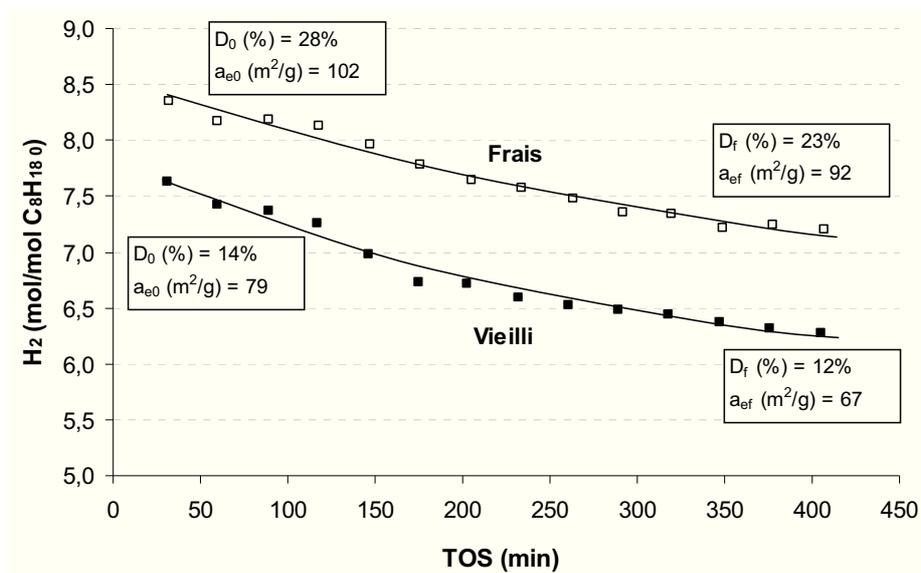


Fig. V-10 : Comparaison du rendement en H_2 , de la dispersion métallique et de la surface BET pour le catalyseur $Rh_{(C1)}(1wt\%)/AlBa(Ce25)$ frais et vieilli.

V.1.3.e. Effet de la teneur en CeO_2 sur le rendement en H_2 et sur la conversion de C_8H_{18}

Les résultats précédents ont montré que, quelle que soit la série étudiée (Rh/Al(Cex), Rh/ZLNY(Cex), Rh/AlBa(Cex)), l'ajout de cérine dans le support avait un impact sur les performances catalytiques ou sur l'activation de la phase métallique. Les Fig. V-11 (a) et (b) représentent l'effet de la

teneur en CeO_2 dans le support sur le rendement en H_2 et la conversion de C_8H_{18} pour les différentes séries, de façon à pouvoir comparer les différents types de supports entre eux. Ces figures montrent que l'effet de la teneur en CeO_2 sur le rendement en H_2 et sur la conversion de C_8H_{18} dépend fortement des éléments auxquels elle est associée. Ainsi, pour la série Rh/ZLNY(Cex), l'augmentation de la teneur en CeO_2 baisse légèrement le rendement en H_2 , alors que pour les séries Rh/AlBa(Cex) et Rh/Al(Cex) le rendement en H_2 passe par un optimum (Fig. V-11 (a)). Au niveau de la conversion, Fig. V-11 (b), on observe qu'il y a toujours une quantité optimale de la teneur en CeO_2 pour l'obtention de la conversion maximale, quelle que soit la série étudiée.

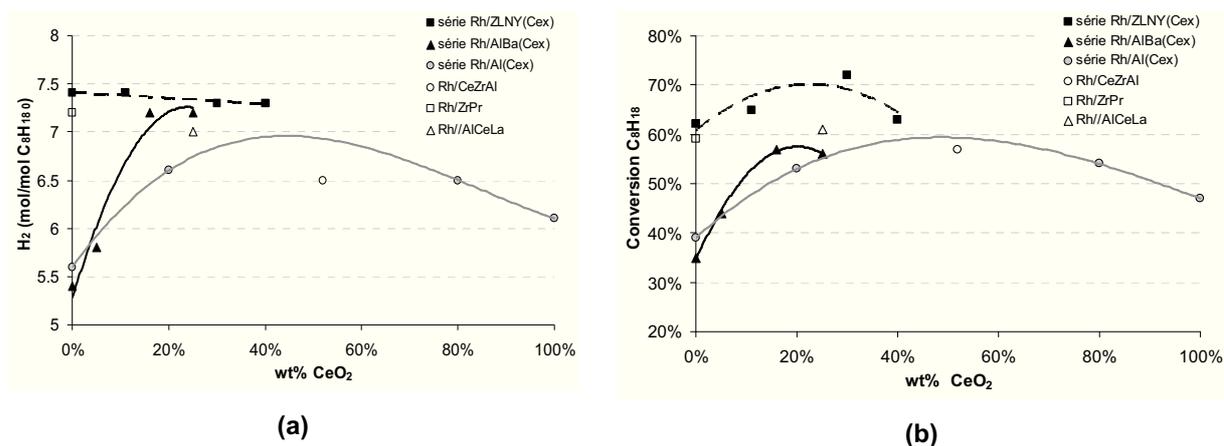


Fig. V-11 : Rendement en H_2 (a) et conversion de C_8H_{18} (b) en fonction du pourcentage de CeO_2 pour les différentes séries de catalyseurs.

V.2. Performance des catalyseurs à basse température (450°C)

Les catalyseurs les plus performants à 580°C ont été testés à basse température (450°C), notamment : tous les catalyseurs de la série Rh/ZLNY(Cex), et le Rh/ZrPr ; les catalyseurs Rh/AlBa(Ce15) et Rh/AlBa(Ce25) de la série Rh/AlBa(Cex) et le Rh/AlCeLa ; les catalyseurs Rh/CeZrAl et Al_2O_3 (pour comparaison) de la série Rh/Al(Cex).

Il faut noter qu'à cette température, l'oxygène continue à être totalement consommé en phase homogène.

Le rendement en H_2 pour les catalyseurs étudiés est reporté sur la Fig. V-12, et la distribution des produits (TOS de 7h) est présentée dans le Tab. V-11.

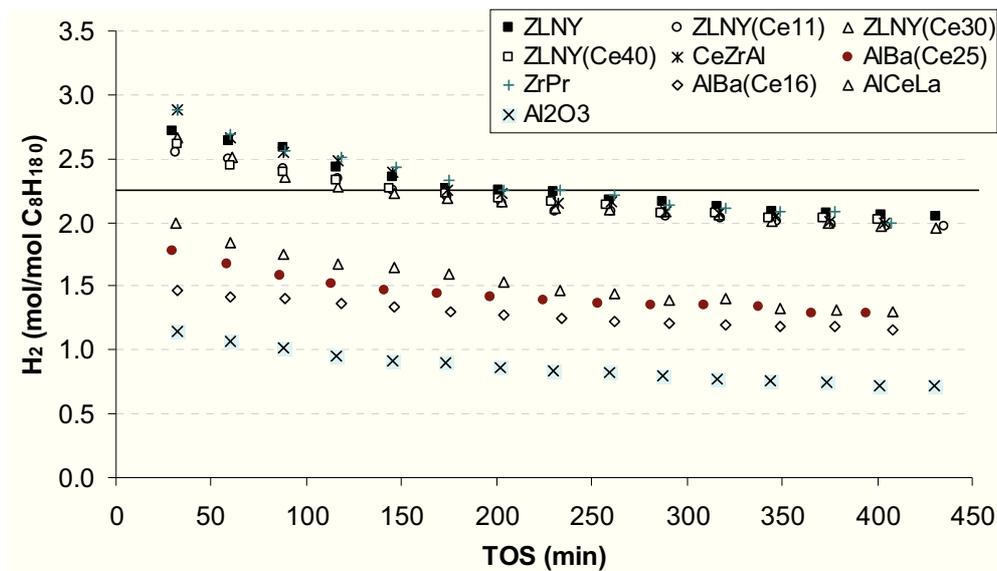


Fig. V-12 : Evolution du rendement en H₂ en fonction du TOS pour les différents catalyseurs avec 1wt% de Rh. Activation sous flux réactionnel ; T=450°C ; conditions standard REGR.

Tab. V-11 : Distribution des produits et conversions (%C) des réactifs après 7h de réaction pour les différents catalyseurs (activation sous flux d'hydrogène ; T=450°C ; conditions standard REGR).

Catalyseur	mol/mol C ₈ H _{18 0}			%C C ₈ H ₁₈	%C H ₂ O	%C CO ₂
	H ₂	CO	CH ₄			
Thermo	2.2	1.2	5.2	100%	65%	-27%
ZLNY	2.1	0.30	0	16%	13%	-11%
ZLNY(Ce11)	2.0	0.30	0	15%	13%	-11%
ZLNY(Ce30)	2.0	0.26	0	17%	11%	-10%
ZLNY(Ce40)	2.0	0.29	0	16%	12%	-11%
CeZrAl	2.0	0.31	0	15%	14%	-11%
ZrPr	2.0	0.31	0	14%	14%	-11%
AlBa(Ce25)	1.3	0.22	0	11%	4%	-8%
AlBa(Ce16)	1.1	0.17	0	10%	5%	-8%
AlCeLa	1.3	0.22	0	10%	7%	-9%
Al ₂ O ₃	0.7	0.10	0	8%	1%	-7%

Tout d'abord, on constate que même à basse température, tous les catalyseurs se désactivent en cours de réaction (Fig. V-12). En terme de rendement, les catalyseurs à base de zirconium (incluant le CeZrAl) sont les plus performants, avec un même rendement en H₂ de 2.0 mol/mol C₈H_{18 0} et une conversion de C₈H₁₈ de 16%. Les catalyseurs Rh/AlBa(Ce16) et Rh/AlBa(Ce25), qui présentaient une bonne activité initiale à 580°C, ne sont pas très performantes à 450°C. Ils présentent un comportement similaire à celui de Rh/AlCeLa, alors qu'à 580°C ils conduisaient à un rendement en H₂ bien supérieur. Enfin, le Rh/Al₂O₃, testé à des fins comparatives, montre un rendement en H₂ et une conversion de C₈H₁₈ pratiquement nuls (0.7 à mol/mol C₈H_{18 0} et 8%, respectivement).

Le classement de l'activité ces catalyseurs à 450°C est le suivant :



D'après ces résultats, il apparaît qu'à basse température, la présence de CeO_2 ne permet pas d'améliorer l'activité de manière notable. Dans le cas de la série ZLNY(Cex), l'ajout de CeO_2 n'apporte aucun bénéfice, contrairement à la série AlBa(Cex), pour laquelle une légère augmentation de l'activité est observée avec l'ajout de 16 à 25% de CeO_2 .

Pour avoir une idée du comportement des catalyseurs après activation sous flux d'hydrogène à 450°C, le catalyseur Rh/ZLNY et le catalyseur le moins performant, Rh/ Al_2O_3 , ont été testés après ce type d'activation. Les résultats, reportés dans le Tab. V-12, montrent que les deux catalyseurs présentent des rendements en H_2 proches l'un de l'autre après activation sous flux d'hydrogène, mais supérieurs à ceux observés après l'activation sous flux réactionnel. Ces résultats indiquent que le support joue un rôle important dans l'activation du catalyseur, comme cela a déjà été observé à 580°C. En absence de CeO_2 , les catalyseurs à base d'alumine présentent un moins bon rendement en H_2 , car l'activation sous flux réactionnel à 450°C ne permet pas de réduire tout le Rh (chapitre 4). L'effet de l'activation sur le catalyseur Rh/ZLNY sera étudié plus en détail dans le paragraphe V.5.1.c.

Tab. V-12 : Comparaison du rendement en H_2 (TOS 50 min) des catalyseurs Rh/ZLNY et Rh/ Al_2O_3 pour différents types d'activation ($T=450^\circ\text{C}$; conditions standard REGR).

H_2 mol/mol $\text{C}_8\text{H}_{18,0}$	flux réactionnel	flux d'hydrogène
Rh _(N) (1wt%)/ZLNY	2.6	3.2
Rh _(Cl) (1wt%)/ Al_2O_3	1.1	3.0

La Fig. V-13 montre la distribution des produits et la conversion des réactifs pour le catalyseur Rh/ZLNY en fonction du temps de réaction à 450°C.

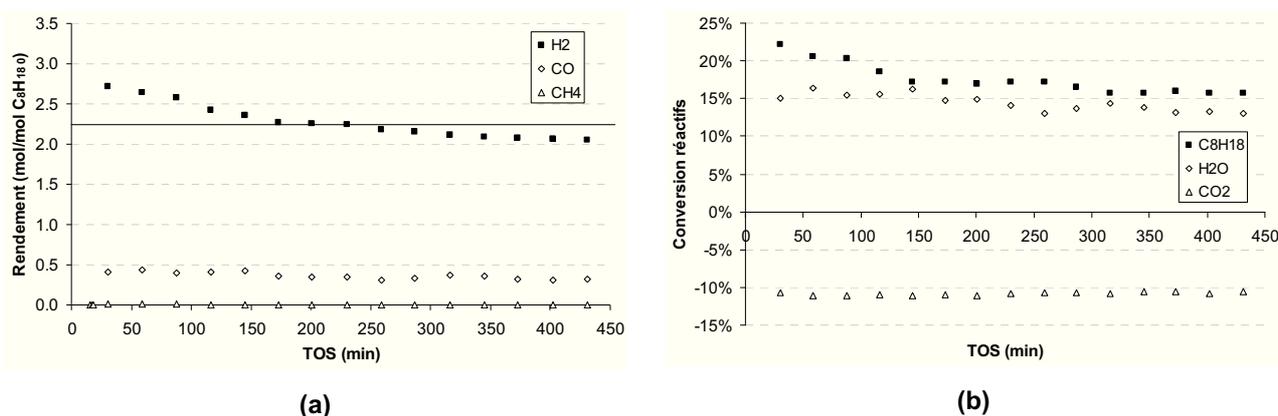


Fig. V-13 : Exemple de distribution des produits (a) et de la conversion des réactifs (b) en fonction du TOS pour le catalyseur Rh(N)(1wt%)/ZLNY (activation sous flux réactionnel ; $T=450^\circ\text{C}$; conditions standard REGR).

À 450°C, les seuls produits formés sont H₂, CO et CO₂ (conversion négative). Le CH₄ est cinétiquement inhibé, contrairement à ce que prévoit l'équilibre thermodynamique, pour lequel le CH₄ est favorisé à basses températures. Ce phénomène engendre une production de H₂ plus importante (surtout en début de réaction) que celle prévue par la thermodynamique en considérant le CH₄ comme produit pour les calculs, mais inférieure à celle prévue en ne considérant pas le CH₄ comme produit de la réaction (13.8 mol/mol C₈H_{18 0}).

Le rapport H₂/CO à basses températures (7.0) est bien supérieur à celui observé à 580°C (1.8), ce qui indique une grande sélectivité en H₂ pour des basses températures.

La conversion de C₈H₁₈ pendant la désactivation varie de 23% à 16%, alors que la conversion de H₂O est à peu près constante, 14 – 15%.

V.3. Les catalyseurs Rh_(N)(1wt%)/ZLNY et Rh_(N)(1wt%)/ZLNY(Ce11)

La série Rh/ZLNY(Cex) présente les catalyseurs les plus performants dans les conditions REGR. De façon à optimiser cette série, 4 paramètres ont été étudiés pour les catalyseurs Rh/ZLNY et Rh/ZLNY(Ce11) à 580°C et à 450°C à savoir,

- l'effet du sel précurseur ;
- la méthode d'imprégnation ;
- l'ajout d'un second métal, le Pt ;
- l'effet du pourcentage de Rh.

V.3.1. Effet du sel précurseur (450°C et 580°C)

L'effet du sel précurseur a été étudié en utilisant le chlorure (Cl) et le nitrate (N) de rhodium. Le rendement en H₂ obtenu pour les catalyseurs préparés à partir de ces sels est illustré par la Fig. V-14 (580°C) et par la Fig. V-15 (450°C), et la distribution des produits est présentée dans le Tab. V-13.

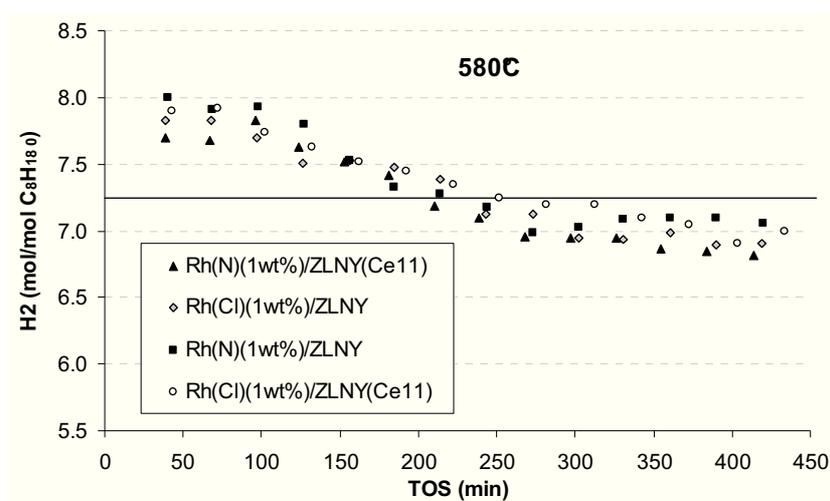


Fig. V-14 : Evolution du rendement en H₂ à 580°C en fonction du TOS pour les catalyseurs Rh(1wt%)/ZLNY et Rh(1wt%)/ZLNY(Ce11) en utilisant 2 types de sel précurseur : Chlorure (Cl) et nitrate (N). Activation sous flux d'hydrogène à 580°C ; conditions standard REGR.

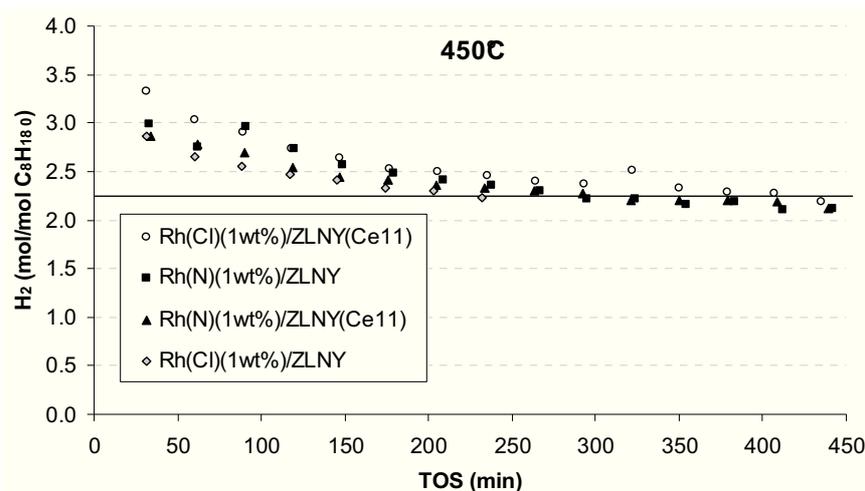


Fig. V-15 : Evolution du rendement en H_2 à 450°C en fonction du TOS pour les catalyseurs Rh(1wt%)/ZLNY et Rh(1wt%)/ZLNY(Ce11) en utilisant 2 types de sel précurseur : Chlorure (Cl) et nitrate (N). Activation sous flux réactionnel à 450°C ; conditions standard REGR.

Tab. V-13 : Distribution des produits et des conversions (%C) des réactifs après 7h de réaction pour les différents catalyseurs (activation sous flux d'hydrogène ; conditions standard REGR).

Catalyseur	580°C						450°C					
	mol/mol $C_8H_{18 0}$			%C	%C	%C	mol/mol $C_8H_{18 0}$			%C	%C	%C
	H_2	CO	CH_4	C_8H_{18}	H_2O	CO_2	H_2	CO	CH_4	C_8H_{18}	H_2O	CO_2
Thermo.	7.3	6.4	2.6	100%	64%	16%	2.2	1.2	5.2	100%	65%	-27%
Rh(N)(1wt%)/ZLNY	7.1	4.1	0.4	56%	52%	3%	2.1	0.32	0	16%	14%	-11%
Rh(Cl)(1wt%)/ZLNY	6.9	4.0	0.4	54%	53%	2%	2.1	0.30	0	16%	14%	-11%
Rh(N)(1wt%)/ZLNY(Ce11)	6.8	3.8	0.4	54%	49%	2%	2.2	0.32	0	16%	14%	-11%
Rh(Cl)(1wt%)/ZLNY(Ce11)	7.0	4.0	0.4	55%	53%	2%	2.2	0.35	0	18%	13%	-10%

D'après les résultats de caractérisation (chapitre 4), les catalyseurs préparés à partir du sel précurseur chlorure présentent une taille de particules supérieure à celle des catalyseurs préparés à partir du sel nitrate (~22 et ~15 Å, respectivement), ainsi qu'une température de réduction supérieure.

Au niveau de la performance à 580°C, on constate que le catalyseur Rh(N)(1wt%)/ZLNY est légèrement plus performant que son homologue préparé à partir du sel chloré avec un rendement en H_2 de 7.1 mol/mol $C_8H_{18 0}$ et une conversion de C_8H_{18} de 56% après 7h de réaction. Par contre, l'inverse est observé sur support ZLNY(Ce11), le catalyseur Rh(N)(1wt%)/ZLNY(Ce11), présentant le moins bon rendement en H_2 (6.8 mol/mol $C_8H_{18 0}$). À 450°C, tous les catalyseurs présentent quasiment la même performance. Ces résultats montrent qu'il n'y a pas d'effet notable du sel précurseur sur les performances, ce qui exclut l'hypothèse d'une corrélation entre la température de réduction du rhodium et la performance catalytique.

V.3.2. Effet de la méthode d'imprégnation

L'effet de la technique d'imprégnation sur les performances du catalyseur a été étudiée pour la formulation catalytique $Rh_{(N)}(1wt\%)/ZLNY$. La Fig. V-16 compare les performances du catalyseur préparé par imprégnation à sec à celle du catalyseur préparé par imprégnation classique par voie humide.

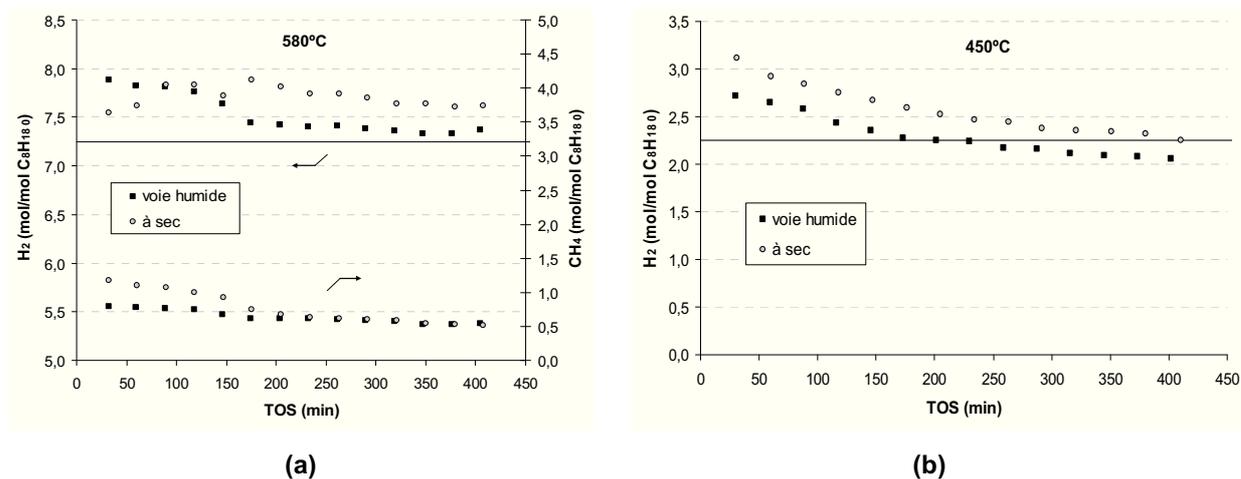


Fig. V-16 : Evolution du rendement en H₂ à 580°C (a) et à 450°C (b) en fonction du TOS pour les deux techniques d'imprégnation du métal : voie humide et à sec. Catalyseur : Rh(1wt%)/ZLNY. Activation sous flux réactionnel ; conditions standard REGR.

Tab. V-14 : Distribution des produits et des conversions des réactifs après 7h de réaction pour les différents types d'imprégnation du catalyseur Rh(N)(1wt%)/ZLNY (activation sous flux réactionnel ; conditions standard REGR).

Catalyseur	580°C						450°C					
	mol/mol C ₈ H _{18,0}			%C	%C	%C	mol/mol C ₈ H _{18,0}			%C	%C	%C
	H ₂	CO	CH ₄	C ₈ H ₁₈	H ₂ O	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	C ₈ H ₁₈	H ₂ O	CO ₂
Thermo.	7.3	6.4	2.6	100%	64%	16%	2.2	1.2	5.2	100%	65%	-27%
Voie humide	7.4	4.1	0.5	62%	57%	0.9%	2.1	0.3	0.0	16%	13%	-11%
À sec	7.6	4.4	0.5	62%	60%	1.9%	2.3	0.4	0.0	16%	18%	-9%

Les résultats montrent que l'imprégnation à sec du métal a amélioré le rendement en H₂ sans changer la conversion de C₈H₁₈, quelle que soit la température (Tab. V-14) :

- de 7.4 à 7.6 mol H₂/mol C₈H_{18,0} à 580°C (conversion de C₈H₁₈ : 62%) ;
- de 2.1 à 2.3 mol H₂/mol C₈H_{18,0} à 450°C (conversion de C₈H₁₈ : 16%).

Ce résultat est inattendu, car d'après les caractéristiques des catalyseurs (Chapitre 4), les deux techniques d'imprégnation ont conduit à des catalyseurs similaires au niveau de la teneur réelle métallique, de la dispersion métallique, et de la température maximale de réduction. Peut-être que l'imprégnation à sec conduit à une localisation différente des particules de Rh à la surface du support, comparée à celle obtenue par imprégnation par voie humide.

V.3.3. Ajout d'un second métal, le Pt

L'ajout de 0.5wt% de Pt au catalyseur Rh(1wt%)/ZLNY(Ce11) a été réalisé selon deux techniques différentes : (IS) – imprégnation successive et (CI) – co-imprégnation. D'après les résultats de la caractérisation (Chapitre 4), l'ajout de Pt a conduit à une diminution de la température de réduction du catalyseur par rapport au monométallique. Par ailleurs, les deux méthodes d'imprégnation du système bimétallique ont conduit au même résultat en terme de réductibilité (même consommation d'hydrogène et même température maximale de réduction).

Au niveau des performances catalytiques, on constate que l'ajout de Pt n'apporte aucun bénéfice (Fig. V-17) : à 580°C, le catalyseur bimétallique préparé par la méthode IS présente quasiment le même rendement en H₂ que le monométallique, et celui préparé par CI, un rendement en H₂ inférieur ; à 450°C, on vérifie que quelle que soit la méthode d'imprégnation, les catalyseurs bimétalliques préparés par I.S ou C.I présentent la même activité, mais celle-ci est inférieure à celle du monométallique rhodium (Tab. V-15). Ce résultat peut s'expliquer par un enrichissement en surface des particules bimétalliques par le Pt en milieu réducteur.

De façon à garantir la réduction totale du catalyseur à 450°C, il a été aussi effectué un test après activation sous flux d'hydrogène *in-situ* (résultats non présentés). Cependant, les mêmes conclusions ont été obtenues : le Pt semble empoisonner le Rh, en diminuant le rendement en H₂ à 450°C.

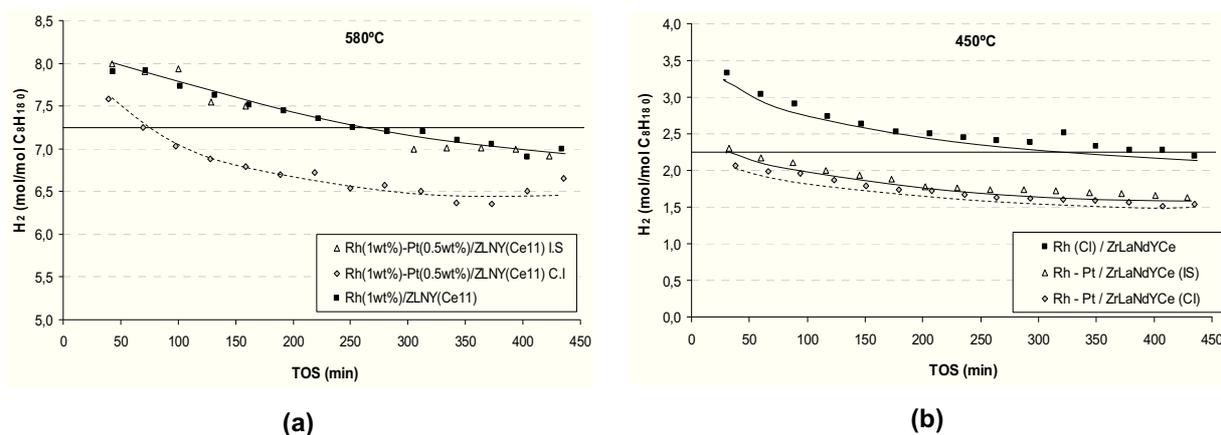


Fig. V-17 : Evolution du rendement en H₂ à 580°C (gauche) et à 450°C (droite) en fonction du TOS pour les deux techniques d'imprégnation du système bimétallique Rh(1wt%)-Pt(0.5wt%)/ZLNY(Ce11): (IS) – imprégnations successives ; (C.I) – co-imprégnation. Activation sous flux d'hydrogène à 580°C et sous flux réactionnel à 450°C; conditions standard REGR.

Tab. V-15 : Distribution des produits et des conversions (%C) des réactifs après 7h de réaction pour les différents techniques d'imprégnation du système bimétallique Rh(1wt%)-Pt(0.5wt%)/ZLNY(Ce11).

Catalyseur	580°C						450°C					
	mol/mol C ₈ H _{18.0}			%C	%C	%C	mol/mol C ₈ H _{18.0}			%C	%C	%C
	H ₂	CO	CH ₄	C ₈ H ₁₈	H ₂ O	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	C ₈ H ₁₈	H ₂ O	CO ₂
Thermo.	7.3	6.4	2.6	100%	64%	16%	2.2	1.2	5.2	100%	65%	-27%
Rh/ZLNY(Ce11)	7.0	4.1	0.40	55%	53%	1.7%	2.2	0.35	0	18%	13%	-10%
Rh-Pt/ZLNY(Ce11) I.S	6.9	3.8	0.30	52%	49%	1.0%	1.6	0.20	0	14%	8%	-9%
Rh-Pt/ZLNY(Ce11) C.I	6.5	3.5	0.40	49%	50%	-0.5%	1.5	0.18	0	13%	8%	-10%

V.3.4. Effet du pourcentage de Rh (450°C et 580°C)

Le Rh est l'un des métaux les plus chers au monde. Il est donc important de limiter son utilisation, surtout pour des applications à l'échelle automobile, de façon à ce que le système REGR soit économiquement viable.

Les Fig. V-18 (a) et (b) montrent l'effet du pourcentage de Rh (avec 1.0, 0.75 et 0.5 wt%), imprégné sur le support ZLNY sur les performances catalytiques à 580°C et à 450°C. Les résultats sont rassemblés dans le Tab. V-16. On constate qu'à 580°C, la diminution de la teneur en Rh de 1.0 à 0.5 wt% baisse significativement la production d' H_2 (de 7.4 à 6.8 mol/mol $C_8H_{18,0}$) et la conversion de C_8H_{18} (de 62 à 52%), Tab. V-16. Par contre, quand on passe de 1.0 à 0.75wt% en Rh, on obtient pratiquement les mêmes performances.

À 450°C, le rendement en H_2 et la conversion de C_8H_{18} varient d'une façon presque linéaire avec la teneur en Rh. On note aussi que la teneur en Rh joue un rôle sur la stabilité du catalyseur : le rendement initial en H_2 (TOS de 50 min) est plus proche pour les différentes teneurs en Rh par rapport à celui obtenu à la fin du temps de réaction (TOS de 420 min), Fig. V-18 (b).

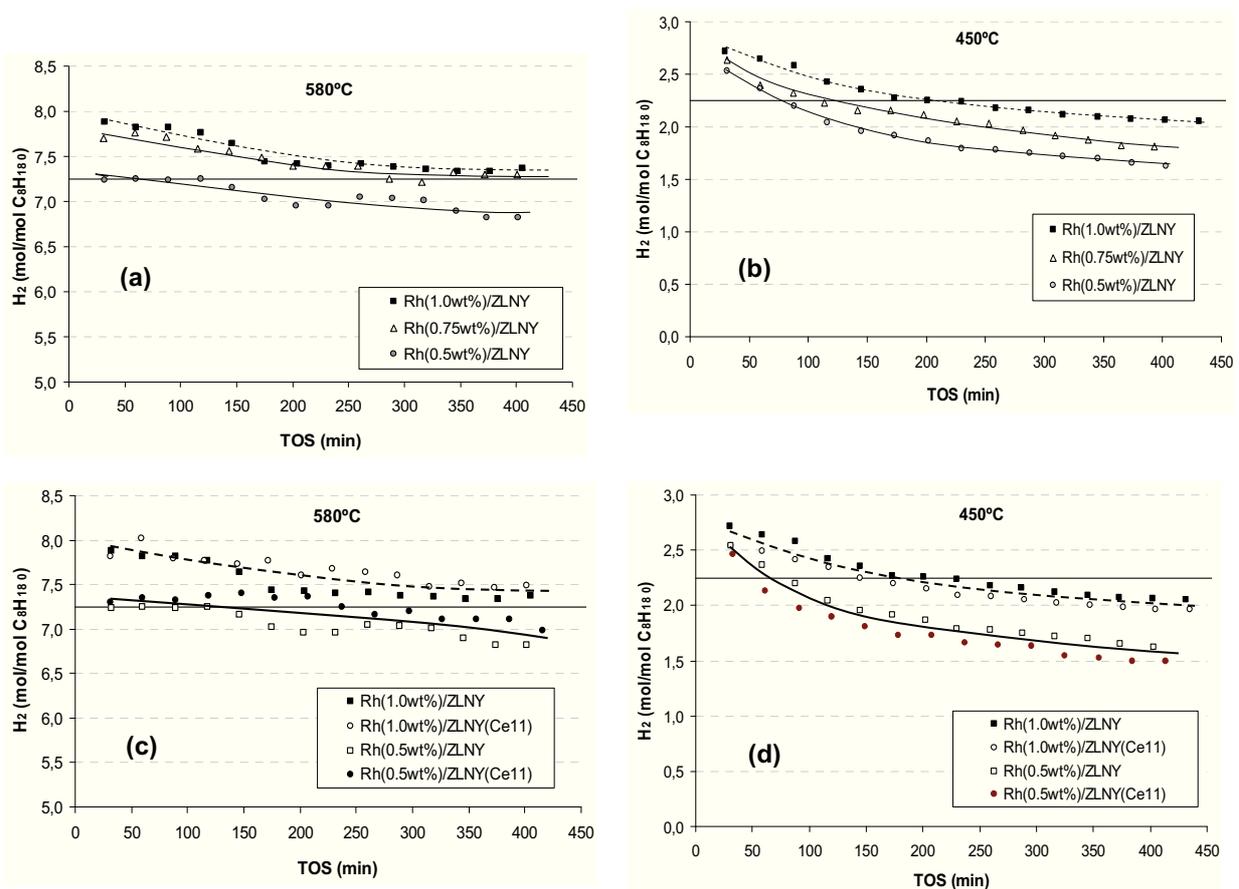


Fig. V-18 : Effet du pourcentage de Rh (1.0, 0.75 et 0.5 wt%) pour le catalyseur Rh/ZLNY à 580°C (a) et à 450°C (b) ; comparaison des catalyseurs Rh/ZLNY et Rh/ZLNY(Ce11) avec 1.0 et 0.5wt% de métal à 580°C (c) et à 450°C (d).

Tab. V-16 : Distribution des produits et des conversions (%C) des réactifs après 7h de réaction pour des différents pourcentages de Rh sur les supports ZLNY et ZLNY(Ce11).

Catalyseur	580C						450C					
	mol/mol C ₈ H _{18 0}			%C	%C	%C	mol/mol C ₈ H _{18 0}			%C	%C	%C
	H ₂	CO	CH ₄	C ₈ H ₁₈	H ₂ O	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄	C ₈ H ₁₈	H ₂ O	CO ₂
Thermo.	7.3	6.4	2.6	100%	64%	16%	2.2	1.2	5.2	100%	65%	-27%
Rh(1.0wt%)/ZLNY	7.4	4.1	0.54	62%	57%	1%	2.1	0.3	0	16%	13%	-11%
Rh(0.75wt%)/ZLNY	7.3	4.3	0.50	61%	57%	2.1%	1.8	0.29	0	15%	10%	-10%
Rh(0.50wt%)/ZLNY	6.8	3.7	0.20	52%	51%	0.1%	1.6	0.27	0	14%	9%	-9%
Rh(1.0wt%)/ZLNY(Ce11)	7.4	4.7	0.69	65%	58%	5%	2.0	0.3	0	15%	13%	-11%
Rh(0.50wt%)/ZLNY(Ce11)	7.0	3.8	0.20	52%	54%	-0.6%	1.5	0.21	0	11%	11%	-10%

En conclusion, si à 580°C, avoir un catalyseur avec une teneur de Rh comprise entre 1.0 et 0.75wt% ne change pas la performance de manière drastique, à 450°C on vérifie que la diminution de la teneur métallique implique forcément la diminution de la production d'H₂ et de la stabilité du catalyseur.

L'effet du pourcentage de Rh (1.0 et 0.5wt%) a aussi été testé pour le support avec 11 wt% de CeO₂, ZLNY(Ce11) à 580°C et à 450°C (Fig. V-18 (c) et (d)). Le but était de vérifier si l'effet de CeO₂ est plus sensible quand la teneur métallique est moindre. Les résultats montrent qu'avec ou sans CeO₂, les catalyseurs présentent des performances similaires, quelle que soit la température.

V.3.5. Effet de la quantité de Rhodium

L'effet de la quantité de Rh sur les performances catalytiques a été étudié de deux manières différentes :

- i) en faisant varier la masse de catalyseur Rh(1wt%)/ZLNY (de 15 à 1000 mg, pour lequel 150mg correspondent aux conditions standard) ;
- ii) en imprégnant différentes teneurs de Rh sur le support (1.0, 0.75 et 0.5wt%), comme présenté précédemment.

Les résultats sont présentés sur les Fig. V-19 (a) et (b). Il apparaît que le rendement en H₂ est similaire, quelle que soit la méthode de variation de la teneur en métal, et ce pour les deux températures (Fig. V-19 (a)). Ce résultat indique que l'activité du catalyseur est plutôt fonction de la quantité de métal que de la taille des particules ou la quantité de support.

La Fig. V-19 (a), montre qu'à 580°C, en conditions standard REGR (1.5mg de Rh), le rendement en H₂ (7.8 mol/mol C₈H_{18 0}) est inférieur à la quantité maximale qu'il est possible d'obtenir expérimentalement (8.3 mol/mol C₈H_{18 0}). Par ailleurs, à 450°C, et en conditions standard, le rendement en H₂ (~ 3.0 mol/mol C₈H_{18 0}), correspond à la moitié (6.0 mol/mol C₈H_{18 0}) du maximum expérimental (avec 10 mg de Rh).

La Fig. V-19 (b) montre l'évolution du rendement en H_2 en fonction de la conversion de C_8H_{18} à partir des données de la Fig. V-19 (a). Cette figure montre que le rendement en H_2 est directement lié à la conversion de C_8H_{18} . A $580^\circ C$, il est intéressant de noter la présence d'une conversion de C_8H_{18} optimale à $\sim 90\%$ de conversion, à partir de laquelle le rendement en H_2 diminue.

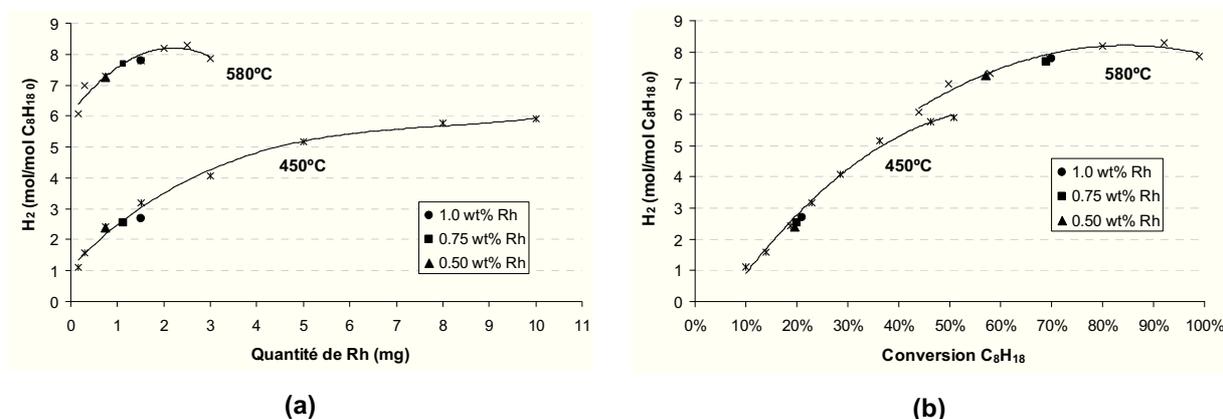


Fig. V-19 : Rendement en H_2 en fonction de la quantité de Rh (a) et de la conversion de C_8H_{18} (b) par variation de la masse de catalyseur ou variation du pourcentage de métal. Catalyseur : Rh/ZLNY ; conditions REGR. TOS de 50 min.

Le profil de rendement en H_2 en fonction de la conversion de C_8H_{18} , observé pendant la désactivation lors des expériences réalisées avec différentes quantités de Rh est reporté sur la Fig. V-20 à $580^\circ C$:

- Rh(0.5wt%)/ZLNY avec 150 mg de catalyseur ;
- Rh(0.75wt%)/ZLNY avec 150 mg de catalyseur ;
- Rh(1.0wt%)/ZLNY avec 150 mg de catalyseur ;
- Rh(1.0wt%)/ZLNY avec 200 mg de catalyseur ;
- Rh(1.0wt%)/ZLNY avec 300 mg de catalyseur ;

On constate une évolution identique : le rendement en H_2 augmente avec la conversion de C_8H_{18} jusqu'à un maximum d'environ $8.3 \text{ mol/mol } C_8H_{18,0}$ pour environ 85% de conversion, puis le rendement diminue. Ce résultat peut s'expliquer par la diminution du rendement en CH_4 à haute conversion (pendant désactivation). Ceci confirme que la conversion optimale n'est pas de 100% , mais plutôt de l'ordre de 85% .

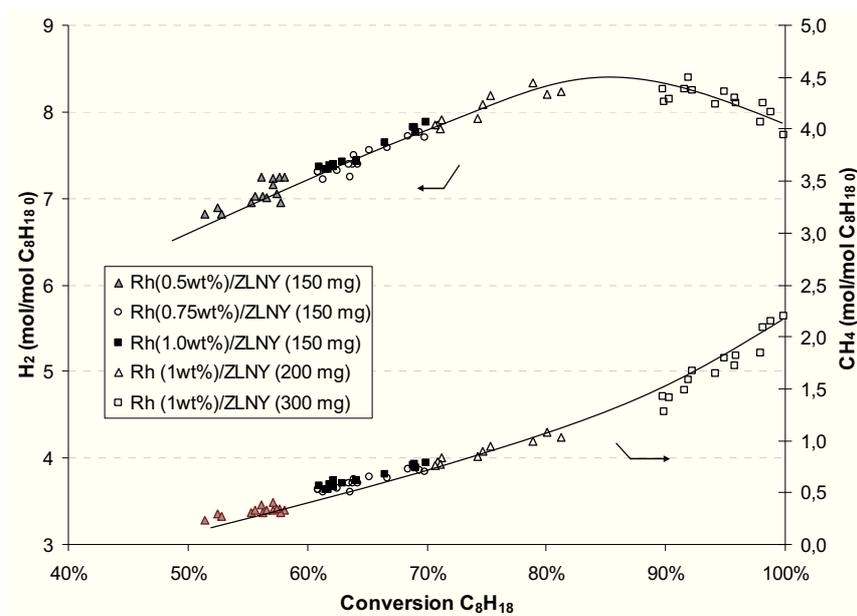


Fig. V-20 : Effet de la variation de conversion observée lors de la désactivation pour les différentes quantités de Rh ou de la masse de catalyseur à 580°C sur le rendement en H₂ et CH₄. Conditions REGR.

V.4. Limite thermodynamique du rendement en H₂

Quelle que soit la température de réaction (580 ou 450°C), le rendement en H₂ obtenu expérimentalement est supérieur à la valeur thermodynamique. En plus, la conversion de C₈H₁₈ n'est pas totale, contrairement à ce qui est prévu par la thermodynamique. Ces résultats, discutés dans le Chapitre 3, sont attribués à l'inhibition cinétique de la formation du CH₄ (Tab. V-17).

Les résultats présentés dans le Tab. V-17 montrent que l'écart entre les valeurs expérimentales et celles prévues par la thermodynamique est plus important à 450°C qu'à 580°C. De façon à étudier cet effet sur une gamme de température plus large, l'expérience a été réalisée de 300 à 650°C en montée de température (10°C/min) dans les conditions REGR. La Fig. V-21 (a) et (b) montre la distribution des produits de réaction, obtenus au cours de cette expérience comparée à la distribution obtenue à l'équilibre thermodynamique : (a) – en présence de CH₄ ; (b) – en absence de CH₄.

Tab. V-17 : Comparaison du rendement en H₂ obtenu par la thermodynamique et de la valeur maximale obtenue expérimentalement.

mol/mol C ₈ H _{18 0}	H ₂	Conversion C ₈ H ₁₈	CH ₄
Thermo 580°C	7.3	100%	2.6
Maximum H ₂ expérimental 580°C (2.5 mg de Rh)	8.3	92%	1.8
Thermo 450°C	2.2	100%	5.2
Maximum H ₂ expérimental 450°C (10 mg de Rh)	5.9	51%	0.6

NOTE : Conditions standard = 1.5 mg de Rh.

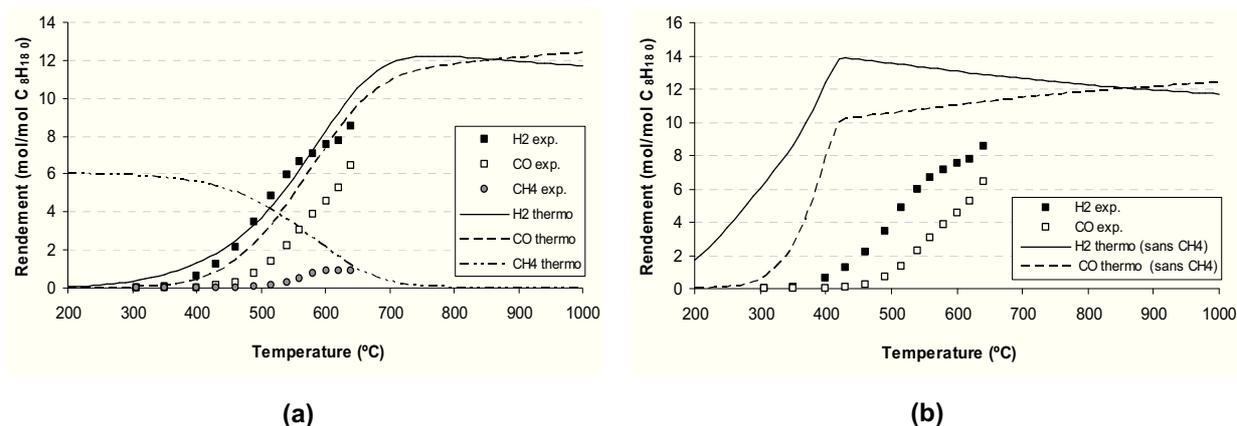


Fig. V-21 : Comparaison de la distribution des produits obtenus expérimentalement (rampe de température de 10°C/min) et des valeurs prévues par la thermodynamique en tenant compte de la formation (a) ou non (b) de CH₄. Catalyseur : Rh_(N)(1wt%)/ZLNY.

L'évolution du rendement en H₂ obtenu expérimentalement en fonction de la température suit la ligne de tendance prévue par la thermodynamique, Fig. V-21 (a). La même observation se vérifie pour le CO, bien que les valeurs expérimentales soient inférieures à celles de la thermodynamique. Par contre, on constate que l'évolution du rendement en CH₄ est totalement opposée à la prévision thermodynamique, Fig. V-21 (a) : le CH₄ est thermodynamiquement favorable à basses températures (produit prédominant pour des températures inférieures à 500°C), et diminue avec l'augmentation de température. Expérimentalement, la formation de CH₄ est quasiment nulle pour des températures inférieures à 500°C, et augmente légèrement avec l'augmentation de température.

Lorsque le rendement en CH₄ est très faible, ne pas tenir compte de sa formation pour les calculs thermodynamiques semble être une bonne approximation. Dans ce cas, la limite du rendement en H₂ est largement supérieure aux valeurs expérimentales (Fig. V-21 (b)). Cette limite constitue donc la limite supérieure de la production maximale de H₂ qu'il est possible d'obtenir :

- à 580°C : 13.2 mol/mol C₈H_{18 0} ;
- à 450°C : 13.8 mol/mol C₈H_{18 0}.

V.5. Simulation des conditions industrielles

Comme nous l'avons constaté précédemment, la série Rh/ZLNY(Cex) permet d'obtenir le meilleur compromis entre activité et stabilité dans les conditions REGR. L'augmentation de la teneur en CeO₂ dans le support améliore la conversion de C₈H₁₈ (à 580°C). Cependant elle conduit à une légère diminution du rendement en H₂ en favorisant la production de CH₄. Les réactions pouvant conduire à la formation de CH₄ sont : l'hydrogénolyse de C₈H₁₈, les réactions de méthanisation du CO, du CO₂ ou encore du carbone. Une étude cinétique a été réalisée et a permis de mettre en évidence quelles étaient les principales réactions responsables de la formation de CH₄ en présence du catalyseur. Les résultats sont présentés dans le Chapitre VII. A basses températures, la teneur en CeO₂ n'a pas d'influence sur la production de H₂.

Pour ces raisons, nous avons choisi le catalyseur Rh(1wt%)/ZLNY (sans CeO₂) pour étudier le comportement du catalyseur dans les conditions industrielles dans les paragraphes suivants.

Dans l'étude réalisée dans les conditions industrielles, nous allons aborder essentiellement 3 points :

- L'effet du vieillissement sur les caractéristiques du catalyseur et ses performances ;
- L'étude d'une manipulation longue durée ;
- L'impact de l'éthanol dans la charge d'alimentation (5 vol% d'éthanol dans l'essence : E5, et 100% d'éthanol : E100) sur les performances catalytiques.

V.5.1. Vieillissement

Le vieillissement du catalyseur a été réalisé à 800°C (rampe de 5°C/min) pendant 4h avec un mélange de : 18% O₂, 72% N₂ et 10% H₂O.

V.5.1.a. Caractérisation du catalyseur vieilli

Le catalyseur a été caractérisé après vieillissement. La surface spécifique et l'accessibilité du Rh du catalyseur Rh_(N)(1wt%)/ZLNY frais et vieilli, sont présentées par le Tab. V-18.

Tab. V-18 : Caractérisation du catalyseur Rh_(N)(1wt%)/ZLNY frais et vieilli.

	Surface BET (m ² /g)	Dispersion du Rh (%)	H ₂ /Rh (TPR)
Frais	62	60	1.6
Vieilli	61	32	1.5

Après traitement de vieillissement, la surface BET n'a pas été modifiée (~ 62 m²/g), ce qui indique que le support n'a subi aucun frittage ou transformation de phase – ce qui a été confirmé par TEM et DRX (résultats non présentés). Contrairement au support, l'accessibilité du métal diminue de 60 à 32%. Deux facteurs peuvent avoir affecté l'accessibilité des atomes de Rh : le frittage du métal [1] ou l'encapsulation du Rh par interaction avec le support [2-5].

La comparaison de l'analyse MET du catalyseur frais et vieilli (résultat non représenté) a montré que les particules de Rh sont similaires dans les deux cas, avec une taille inférieure à 2nm. Ainsi, la perte d'accessibilité du catalyseur vieilli est causée plutôt par l'encapsulation du Rh dans le support. Plus de détails par rapport à la taille des particules seront donnés dans le paragraphe V.5.1.b.

Les analyses par MET du catalyseur frais et vieilli ont montré que le support se présente sous forme de cristaux de 5 à 20 nm. L'analyse par EDX, pour des tailles de sonde de 10 nm, a mis en évidence des teneurs en Y, Zr, La, Nd du même ordre de grandeur que les teneurs nominales. Pour des tailles de sonde de 3 et 5 nm, on retrouve systématiquement les 4 éléments du support, mais dans des proportions différentes des teneurs nominales. Cela signifie que :

- chaque cristal contient les 4 éléments ;
- le support est homogène à une échelle supérieure à 5 nm.

Le profil TPR pour les catalyseurs frais et vieilli, est présenté sur la Fig. V-22, et le ratio H_2/Rh , basé sur la consommation d'hydrogène dans le Tab. V-18. Pour le catalyseur frais, on constate un pic de réduction vers 116°C. Comme nous l'avons déjà montré (Chapitre 4), ce pic correspond à une consommation H_2/Rh de 1.6, très proche de la quantité nécessaire pour réduire le Rh_2O_3 à l'état métallique Rh ($H_2/Rh = 1.5$). Le catalyseur vieilli présente deux pics de réduction. Ces pics se situent à des températures plus élevées (156°C et 273°C), ce qui peut s'expliquer par le fait que l'hydrotraitement conduit à une forte interaction entre le métal et le support. Le premier pic correspond à la réduction du Rh en faible interaction avec le support, alors que le deuxième pic de réduction, à températures plus élevées, est causé par la forte interaction entre le Rh et le support [5]. Des résultats similaires ont été obtenus par Ferrandon et Krause [2] et, Burch et Loader [6] pour des catalyseurs du type Rh/Y-ZrO₂ et Rh/ZrO₂. Un rapport H_2/Rh de 1.5 a été obtenu pour le catalyseur vieilli. Cependant l'aire d'intégration a été étendue jusqu'à 350°C.

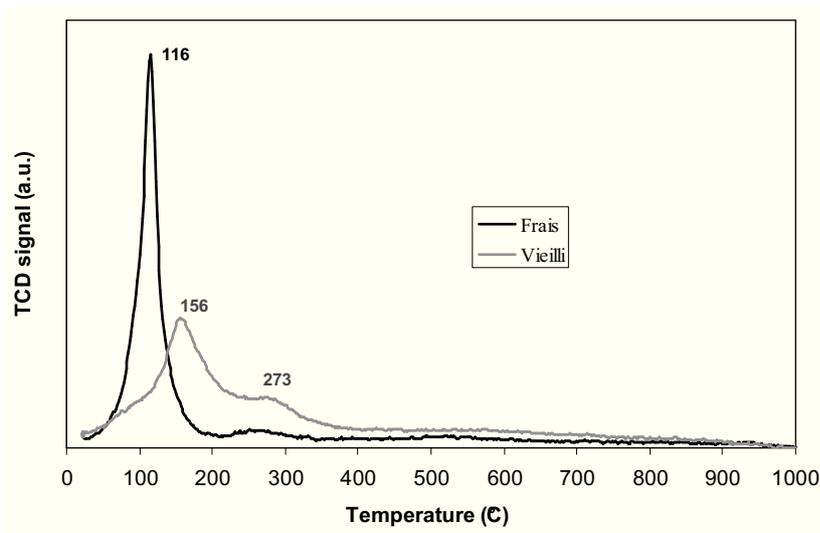


Fig. V-22 : Profil TPR pour les catalyseurs frais et vieillis : $Rh_{(N)}(1wt\%)/ZLNY$.

V.5.1.b. Performance catalytique à haute température (580°C)

La performance du catalyseur vieilli a été comparée à celle du catalyseur frais à 580°C. La Fig. V-23 montre le rendement en H_2 obtenu pour ces deux catalyseurs activés sous flux réactionnel (asfR). Sur la même figure, la performance du catalyseur frais activé sous flux d'hydrogène (asfH₂) a été ajoutée.

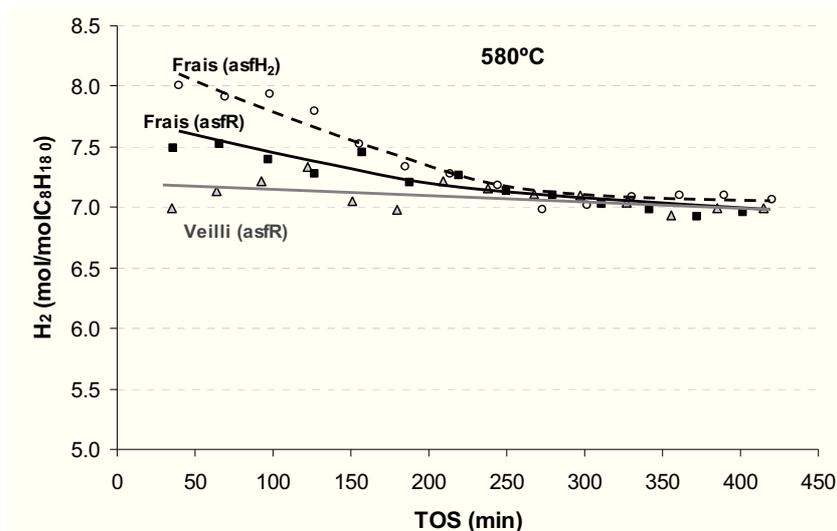


Fig. V-23 : Comparaison des performances du catalyseur vieilli à celles du catalyseur frais activé sous hydrogène et sous flux réactionnel. Température de réaction = 580°C.

A 580°C, les trois tests conduisent à des différences de rendement en H₂ uniquement pour des TOS inférieurs à 200 min : le catalyseur frais asfH₂ conduit au meilleur rendement en H₂ (8.0 mol/mol C₈H_{18 0}), suivi du catalyseur frais asfR (7.5 mol/mol C₈H_{18 0}). Le catalyseur vieilli présente le moins bon rendement (7.1 mol/mol C₈H_{18 0}). Après 220 min de réaction, il n'a pas été observé de différences significatives en terme de distribution de produits et de conversion des réactifs : H₂ (7.0 mol/mol C₈H_{18 0}) ; CO (4.1 mol/mol C₈H_{18 0}) ; CH₄ (0.4 mol/mol C₈H_{18 0}) ; conversions de C₈H₁₈, de H₂O et de CO₂ de respectivement 58%, 52% et 2%. Ces résultats indiquent que le catalyseur est fortement modifié au début de la réaction, mais il se stabilise pour des TOS > 200 min. Cet effet est notable pour le catalyseur activé sous flux d'hydrogène, pour lequel la conversion diminue de 70% à 58%. L'activation sous flux réactionnel conduit plus rapidement à un état stabilisé.

La forte désactivation initiale des catalyseurs frais peut être due :

- i) à un dépôt de coke ;
- ii) au frittage du métal et/ou du support ;
- iii) à l'empoisonnement des sites actifs de Rh.

La première hypothèse (dépôt de coke) est totalement exclue. En effet, après réaction, le catalyseur a été soumis à différentes techniques de caractérisation (MET, TPO, analyse élémentaire du C), et il a été vérifié que la quantité de carbone déposée sur le catalyseur est similaire à celle du catalyseur frais (0.3 wt%). Ce carbone peut être attribué à la présence de carbonates stables sur le support. Ceci sera discuté dans le prochain chapitre. Il n'y a pas non plus de frittage du support (la surface BET est la même avant et après réaction), comme nous l'avons vu précédemment. Ainsi, il ne reste que le frittage du métal et l'empoisonnement des sites actifs de Rh pour expliquer cette situation.

L'accessibilité métallique après réaction a aussi été mesurée pour les trois échantillons étudiés, à savoir le catalyseur frais, activé sous flux hydrogène ou sous flux réactionnel, et le catalyseur vieilli

(Tab. V-19). Les résultats montrent tout d'abord que le catalyseur frais voit son accessibilité métallique diminuer de 60 à 51% après avoir subi l'activation sous flux réactionnel à 580°C. Cette chute d'accessibilité est encore plus marquée après réaction : elle est de 42% pour le catalyseur frais asfR et elle passe de 60 à 47% pour le catalyseur frais asfH₂, après réaction à 580°C. Par contre, l'accessibilité métallique du catalyseur vieilli ne change pas au cours de la réaction.

Tab. V-19 : Accessibilité métallique avant et après réaction pour la température de réaction de 580°C.

Accessibilité métallique	Initial	Après réaction 580
Frais (asfH ₂)	60%	47%
Frais (asfR)	(51%, 580°C) *	42%
Vieilli	32%	34%

* Après l'activation sous flux réactionnel

La MET (Tab. V-20 et Fig. V-24) montre que la taille moyenne des particules pour le catalyseur frais asfR a augmenté de 50% après réaction, de 10 Å à 15 Å. D'après la technique de chimisorption d'hydrogène, le diamètre augmente de 15 Å à 21 Å (Tab. V-20). Malgré la différence entre les valeurs obtenus par MET et chimisorption, on observe une augmentation du même ordre de grandeur que celle de la taille des particules pour les deux techniques. Le frittage du métal conduisant à l'augmentation de la taille des particules de Rh peut donc être une des causes de la désactivation des catalyseurs frais.

La MET montre aussi que pour le catalyseur vieilli (avant réaction), la taille moyenne des particules est égale à celle du catalyseur frais (10 Å). Ce résultat semble en contradiction par rapport aux résultats obtenus par la technique de chimisorption d'hydrogène (26 Å). Ainsi, la faible accessibilité métallique du catalyseur vieilli (32%) ne peut pas être directement corrélée à la taille des particules. Elle peut aussi être due à un empoisonnement du métal. Efstathiou et coll. [4,7] ont montré que pour le reformage à sec du CH₄, leur catalyseur de type Rh/Y-ZrO₂ ne présente pas de dépôt de carbone, ni de frittage du métal. Ils ont attribué la désactivation à l'empoisonnement du Rh par liaison forte avec l'oxygène du support à la périphérie des particules de Rh, et le support. Ainsi le frittage et l'empoisonnement du métal sont les deux causes les plus probables de la désactivation du catalyseur Rh/ZLNY.

Tab. V-20 : Comparaison de la taille moyenne des particules par 2 techniques différentes : MET et chimisorption de H₂.

Rh (N) (1 wt%) / ZrLaNdY	Frais (avant réaction)	Frais asfR (après réaction 580°C)	Vieilli (avant réaction)
Taille moyenne des particules (Å) - MET	10	15	10
Taille moyenne des particules (Å) - Chimisorption de H ₂	15	21	26

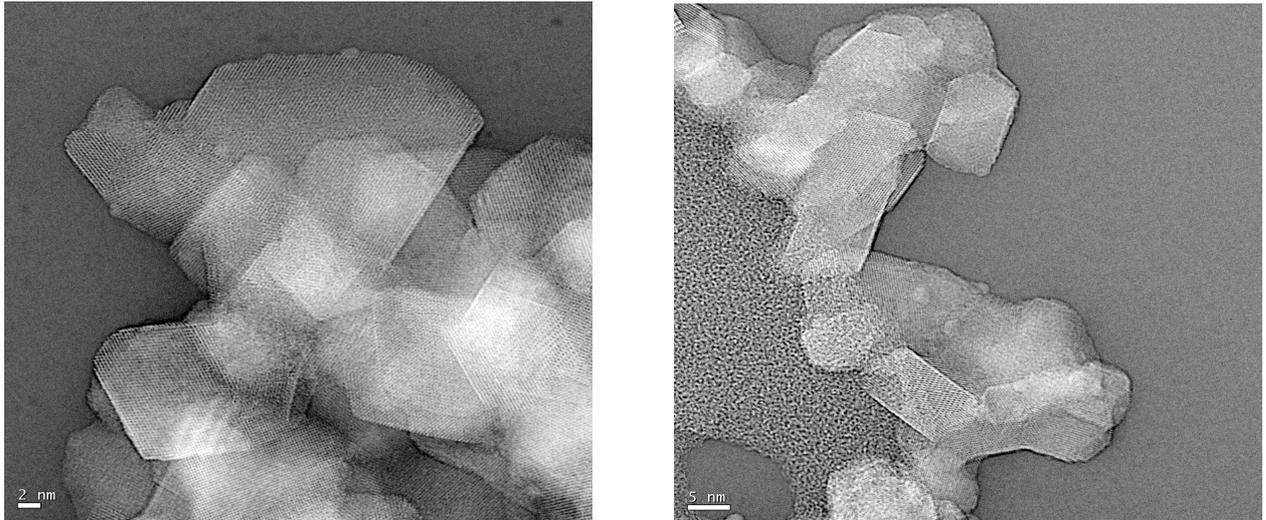


Fig. V-24 : Analyse MET pour le catalyseur frais avant réaction (à gauche) et après réaction à 580°C, asfR (à droite).

V.5.1.c. Performance catalytique à basse température (450°C)

La performance du catalyseur vieilli a aussi été comparée à celle du catalyseur frais à 450°C. La Fig. V-25 montre le rendement en H₂ obtenu pour ces deux catalyseurs activés sous flux réactionnel (asfR). Comme dans le cas précédent (T = 580°C), la performance du catalyseur frais asfH₂ a été ajoutée sur la même figure.

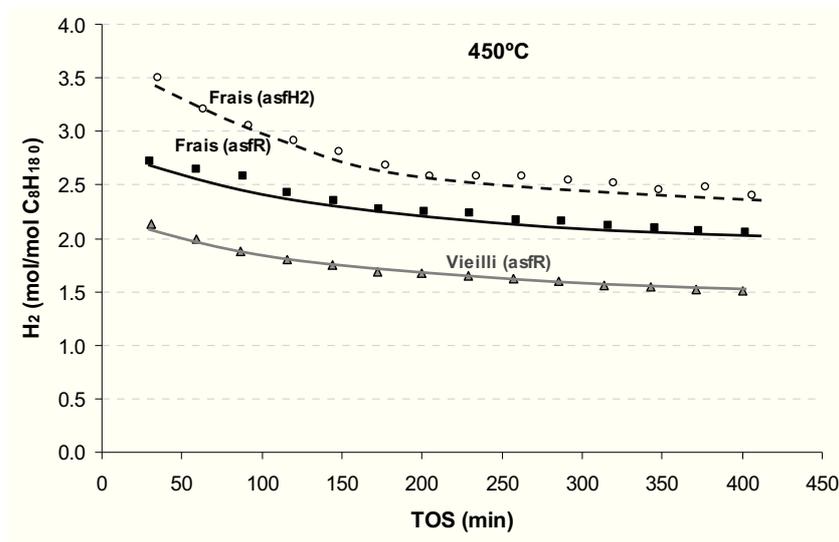


Fig. V-25 : Comparaison des performances du catalyseur vieilli à celles du catalyseur frais activé sous hydrogène et sous flux réactionnel. Température de réaction 450°C.

A 450°C, les trois catalyseurs (frais asfH₂, frais asfR et vieilli asfR) conduisent à un rendement en H₂ très différent, quel que soit le TOS (Fig. V-25) : le catalyseur frais asfH₂ présente le meilleur

rendement en H_2 (malgré la forte désactivation initiale), suivi du catalyseur frais asfR, et enfin le vieilli, qui, contrairement à la température de réaction de $580^\circ C$, subit une désactivation notable à $450^\circ C$.

L'effet de l'activation du catalyseur sous flux réactionnel à $450^\circ C$ change significativement les performances du catalyseur. Par ailleurs, si le catalyseur est d'abord activé sous flux d'hydrogène suivi d'un refroidissement, puis d'une re-activation sous flux réactionnel, on obtient la même performance que pour le catalyseur frais asf H_2 . Ce résultat intéressant indique qu'à cette température de réaction, le flux réactionnel n'est pas suffisant pour réduire la totalité du métal, ce qui conduit à une moins bonne performance. L'activation sous flux réactionnel ne provoque aucun empoisonnement du métal : la dispersion après asfR (57%) est équivalente à celle du catalyseur frais (60%).

La Fig. V-26 montre la corrélation entre le rendement en H_2 et l'accessibilité métallique mesurée par chimisorption d'hydrogène après 7h de manipulation. On constate qu'à $580^\circ C$, le rendement en H_2 est indépendant de l'accessibilité métallique, pour des valeurs comprises entre 34 et 47%. Par contre, à $450^\circ C$, une moins bonne accessibilité métallique conduit à un moins bon rendement en H_2 de façon linéaire.

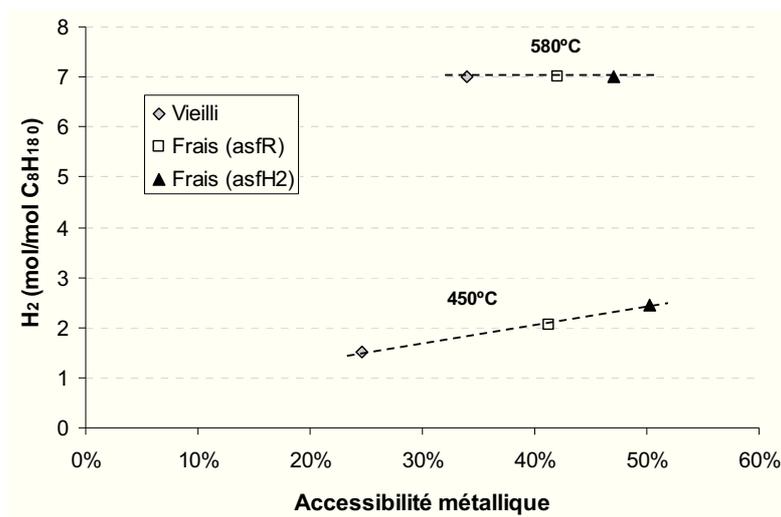


Fig. V-26 : Corrélation entre le rendement en H_2 et l'accessibilité métallique obtenue pour 7h de réaction, pour les catalyseurs Vieilli, Frais asfR et Frais asf H_2 .

V.5.2. Manipulation de longue durée

Globalement, les tests catalytiques montrent que pendant les 7h de réaction, en conditions standard REGR, il y a toujours un profil de désactivation caractéristique : une chute du rendement en H_2 pour des TOS initiaux, suivie d'une stabilisation apparente pour des TOS proches de 7h, à $580^\circ C$ comme à $450^\circ C$. De façon à vérifier cette stabilisation, il a été réalisé une manipulation de 100h pour les deux températures étudiées. La performance pour le catalyseur Rh/ZLNY est illustrée par la Fig. V-27.

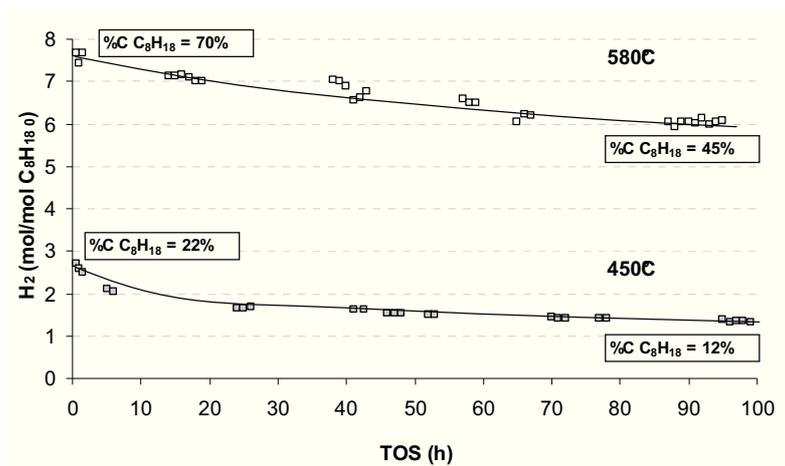


Fig. V-27 : Manipulation de longue durée (100h) en conditions REGR standard. Catalyseur frais Rh_(N)(1wt%)/ZLNY.

Les résultats montrent que le catalyseur ne se stabilise pas après 100h de réaction pour les deux températures d'étude. En fait, après 100h de réaction à 580°C, la conversion de C₈H₁₈ a diminué de 70 à 45%, et à 450°C, de 22 à 12%, sans aucune indication de stabilisation.

V.5.3. L'ajout d'éthanol

Chez PSA, les tests sont réalisés avec une charge qui contient 5 vol% d'éthanol dans l'essence (E5). Afin d'étudier l'impact de l'éthanol dans la charge d'alimentation sur les performances catalytiques, une charge contenant 5 vol% de éthanol en C₈H₁₈, et une autre contenant 100% éthanol (E100) ont été testées.

Tab. V-21 : Composition de la charge 100% C₈H₁₈, E5 et E100.

% molaire	100% C ₈ H ₁₈	E5	E100
C ₈ H ₁₈	2.2%	1.9%	—
EtOH	—	0.29%	2.2%
CO ₂	13.5%	13.5%	13.5%
H ₂ O	12.0%	12.0%	12.0%
O ₂	1.0%	1.0%	1.0%
N ₂	71.3%	71.3%	71.3%

Pour cette étude, deux catalyseurs de la série Rh/ZLNY(Cex) ont été choisis : le catalyseur de référence Rh/ZLNY (sans CeO₂), et le catalyseur qui contient une plus grande quantité de CeO₂, Rh/ZLNY(Ce40).

Les rendements en H₂ obtenus dans ces nouvelles conditions sont présentés sur la Fig. V-28. Les valeurs à l'équilibre thermodynamique, ainsi que la distribution des produits pour 7h de réaction, sont présentées dans le Tab. V-22.

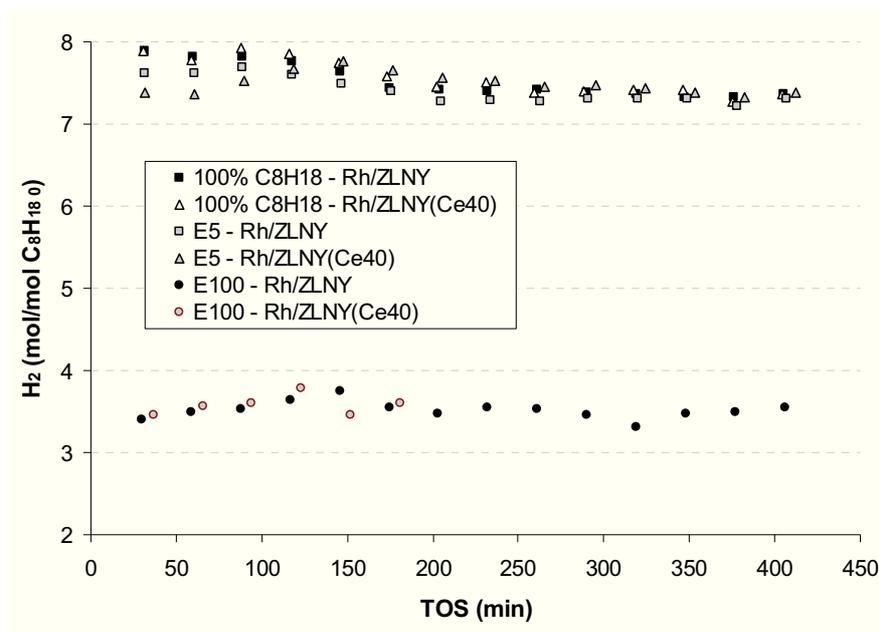


Fig. V-28 : Rendement en H_2 en fonction du TOS pour 100% C_8H_{18} , E5 et E100. $T = 580^\circ C$.

Tab. V-22: Distribution des produits dans les différentes conditions de charge. $T = 580^\circ C$. TOS = 7h.

	mol/mol $C_8H_{18\ 0}$			%C C_8H_{18}	%C H_2O	%C CO_2
	H_2	CO	CH_4			
100% C_8H_{18} Thermo.	7.3	6.4	2.6	100%	64%	16%
100% C_8H_{18} Exp.	~ 7.4	~ 4.1	~ 0.5	~ 62%	~ 57%	~ 1%
E5 Thermo	7.2	5.9	2.2	100%	60%	13%
E5 Exp.	~ 7.4	~ 4.3	~ 0.6	~ 70%	~ 56%	~ 1%
E100 Thermo	3.5	1.5	0.03	—	9%	-8%
E100 Exp.	~ 3.6	~ 1.5	~ 0.04	—	~ 11%	~ -9%

La conversion de l'oxygène et de l'éthanol est toujours de 100%.

Les résultats présentés sur la Fig. V-28 et dans le Tab. V-22 montrent que :

- L'ajout de 5 vol% d'éthanol n'a pas changé le rendement en H_2 par rapport à la charge 100% C_8H_{18} , comme le prévoit la thermodynamique ;
- La charge avec 100 vol% d'EtOH permet d'atteindre la composition d'équilibre prévue par le calcul thermodynamique, ce qui montre que la conversion de l'éthanol n'est pas limitée cinétiquement ;
- Les deux catalyseurs présentent la même performance quelle que soit la charge, donc l'ajout de 40% de CeO_2 n'a apporté aucun bénéfice dans les nouvelles conditions.

V.6. Conclusion

La première partie de cette étude a été consacrée à l'évaluation des performances catalytiques, et notamment à l'effet du métal et du support.

L'étude de la phase métallique a montré que le Rh est le métal le plus actif, et le plus stable, dans les conditions REGR à 580°C, conduisant à un rendement en H₂ environ 4 fois supérieur à celui obtenu avec le Pt, et de 5 à 6 fois supérieur à celui obtenu avec le Pd.

En ce qui concerne l'effet du support, plusieurs séries ont été étudiées. Pour la série Rh/Al(Cex), l'ajout de cérine à l'alumine (catalyseurs Rh/Al(80)Ce(20) et Rh/Al(20)Ce(80)) permet d'améliorer le rendement en H₂ et de stabiliser l'activité, par rapport au catalyseur Rh supporté sur Al₂O₃ ou CeO₂ seuls. L'introduction de la zircone au système Ce – Al (catalyseur : Rh/CeZrAl) améliore l'activité initiale. Cependant ce catalyseur se désactive fortement, et conduit à des rendements en H₂ proches de ceux obtenus avec les catalyseurs Rh/Al(80)Ce(20) et Rh/Al(20)Ce(80) en fin de réaction. La série Rh/ZLNY(Cex) permet d'obtenir une activité supérieure à celle observée avec la série Rh/Al(Cex), avec une bonne stabilité. Pour ces catalyseurs, l'augmentation de la teneur en CeO₂ améliore la conversion de C₈H₁₈, mais diminue légèrement le rendement en H₂, ce qui est dû à l'augmentation du rendement en CH₄. Les catalyseurs AlBa(Ce16) et AlBa(Ce25), de la série Rh/AlBa(Cex), ont montré la meilleure activité initiale à 580°C. Cependant ces catalyseurs se désactivent fortement, et à la fin de 7h de manipulation, ils présentent des performances inférieures à celles obtenues avec la série Rh/ZLNY(Cex).

La corrélation entre les différentes propriétés physico-chimiques des catalyseurs et les performances catalytiques n'est pas toujours évidente. Par exemple, l'augmentation de CeO₂ dans la série Rh/AlBa(Cex) n'améliore pas la réductibilité du rhodium, alors qu'elle permet d'augmenter l'activité des catalyseurs à 580°C. Par contre, dans le cas de la série Rh/ZLNY(Cex), il y a une bonne corrélation entre la réductibilité et les performances catalytiques : les catalyseurs les plus réductibles présentent une meilleure conversion de C₈H₁₈ à 580°C. Par ailleurs, il n'y a pas de corrélation systématique non plus entre la dispersion métallique et la conversion initiale de C₈H₁₈ à 580°C. Ces différents résultats indiquent que le métal n'intervient pas seul dans la réaction et que le support joue aussi un rôle sur l'activité à cette température.

La mesure de la dispersion métallique après réaction montre que la plupart des catalyseurs voient leur accessibilité métallique diminuer fortement en cours de réaction. La perte d'accessibilité métallique, par grossissement des particules métalliques, est certainement un des principaux facteurs responsables de la désactivation des catalyseurs.

A 450°C, l'activité des catalyseurs semble dépendre principalement de la teneur en métal. La faible performance observée pour les catalyseurs sur support à base d'alumine (Al₂O₃, AlBa(16), AlBa(25) et AlCeLa) est due à la difficulté à activer le Rh sous flux réactionnel à cette température.

Cette première partie a montré que les catalyseurs de la série Rh/ZLNY(Cex) présentent le meilleur compromis *activité-stabilité* pour les conditions REGR.

La deuxième partie de cette étude a été dédiée à l'optimisation de certains paramètres comme le sel précurseur, la méthode d'imprégnation, l'ajout du Pt et le pourcentage de Rh, sur les catalyseurs de type Rh/ZLNY et Rh/ZLNY(Ce11). Les principales conclusions ont été les suivantes :

- le *sel précurseur* de Rh (nitrate ou chloré) n'influence pas globalement les performances du catalyseur ;
- *l'imprégnation du métal à sec*, comparée à l'imprégnation par voie humide permet d'améliorer le rendement en H₂ sans changer la conversion de C₈H₁₈ quelle que soit la température ;
- *L'ajout du Pt* n'a apporté aucun bénéfice à 580°C. À 450°C, le Pt semble empoisonner le Rh, en diminuant le rendement en H₂ ;
- *Pourcentage de Rh* : à 580°C, avoir un catalyseur avec une teneur en Rh comprise entre 1.0 et 0.75wt% ne change pas significativement les performances catalytiques ; par contre, à 450°C la diminution de la teneur en métal entraîne forcément la diminution de la production d'H₂ et de la stabilité du catalyseur ;

Un traitement de vieillissement a été infligé au catalyseur Rh/ZLNY. Ceci a permis de montrer que le grossissement des particules métalliques n'est pas le seul phénomène responsable de la désactivation. Le métal et/ou l'interface métal/support sont aussi empoisonnés. La désactivation du catalyseur se produit au cours de la réaction et aucune stabilisation n'est observée même après 100h de test.

L'activation du catalyseur joue un rôle important, notamment pour des basses températures. Activer le catalyseur sous flux réactionnel à 450°C n'est pas suffisant pour réduire la totalité du métal, ce qui conduit à une moins bonne performance. A 580°C, cet effet est notable seulement au début du test réactionnel.

Enfin, la présence d'éthanol dans la charge n'a pas d'effet négatif sur la réaction pour les catalyseurs de type Rh/ZLNY(Cex).

V.7. References bibliographiques

1. Bartholomew, Calvin H.; *Applied Catalysis A: General*, 212 (2001) 17-60
2. Ferrandon, Magali and Krause, Theodore; *Applied Catalysis A: General*, 311 (2006) 135-145
3. Ruckenstein, E. and Wang, H. Y.; *Applied Catalysis A: General*, 198 (2000) 33-41
4. Zhang, Z. L., Tsipouriari, V. A., Efstathiou, A. M., and Verykios, X. E.; *Journal of Catalysis*, 158 (1996) 51-63
5. Kaila, R. K., Gutiérrez, A., Slioor, R., Kemell, M., Leskel, M. and Krause, A. O.; *Applied Catalysis B: Environmental*, 84 (2008) 223-232
6. Burch, R. and Loader, P. K.; *Applied Catalysis A: General*, 143 (8-28-1996) 317-335
7. Efstathiou, A. M., Kladi, A., Tsipouriari, V. A., and Verykios, X. E.; *Journal of Catalysis*, 158 (1996) 64-75
8. Susan M.Stagg-Williams, Fabio B.Noronha, Gene Fendley, and Daniel E.Resasco; *Journal of Catalysis*, 194 (2000) 240-249
9. Ross, Julian R. H.; *Catalysis Today*, 100 (2005) 151-158

Chapitre VI

Compréhension du rôle des co-réactifs et des espèces de surface sur les performances et sur la désactivation du catalyseur

VI. Compréhension du rôle des co-réactifs et des espèces de surface sur les performances et sur la désactivation du catalyseur

Après le choix de la meilleure formulation catalytique, Rh(1wt%)/ZLNY, présentée dans les chapitres précédents, des études fondamentales ont été réalisées. Ces études consistent dans la *compréhension du rôle des co-réactifs (particulièrement H₂O et CO₂) et des espèces de surface (carbonates et C_xH_y) sur les performances et sur la désactivation du catalyseur Rh(1wt%)/ZLNY*, qui sera présentée dans ce chapitre ; et dans la *compréhension du schéma réactionnel pour les conditions REGR*, qui sera présenté dans le chapitre suivant (Chapitre VII).

Pour cette partie, on étudiera en particulier le comportement du système réactionnel après coupure d'un (ou plus d'un) réactif dans l'alimentation (régime transitoire), et dans un deuxième temps, nous ferons une analyse sur les types de désactivation, réversibles et irréversibles, dans les conditions normales REGR.

VI.1. Analyse en régime transitoire : réacteur tubulaire vs operando

De façon à déterminer l'effet des principaux co-réactifs (CO₂ et H₂O) sur la réaction, trois types de régimes transitoires ont été étudiés : d'abord coupure du CO₂ et de l'H₂O de façon individuelle, puis simultanément (Tab. VI-1). La PPH a toujours été maintenue constante par changement de la composition molaire de N₂.

Les coupures des réactifs CO₂, H₂O, et les deux en simultanément, seront désignées respectivement par : « CO₂ off », « H₂O off » et « CO₂ off + H₂O off ».

Tab. VI-1 : Différents types de régimes transitoires.

Réactifs (% molaire)	Conditions normales	CO ₂ off	H ₂ O off	CO ₂ off + H ₂ O off
C ₈ H ₁₈	2.2%	2.2%	2.2%	2.2%
CO ₂	13.5%	—	13.5%	—
H ₂ O	12.0%	12.0%	—	—
O ₂	1.0%	1.0%	1.0%	1.0%
N ₂	71.3%	84.8%	83.3%	96.8%

Pour cette étude, deux types de réacteur ont été utilisés : le réacteur classique tubulaire à lit fixe (pilote du LACCO, Poitiers) et le réacteur transmission *IRTF operando* (pilote du LCS, Caen).

L'utilisation des deux réacteurs pour l'étude des régimes transitoires permettra :

- i) de corrélérer l'évolution de la phase gaz avec les réactions caractéristiques en jeu ;
- ii) de comparer l'évolution de la phase gaz d'un réacteur à l'autre ;
- iii) d'analyser l'évolution des espèces de surface du catalyseur (*operando*) ;
- iv) d'analyser la perturbation du système réactionnel, avant et après la réintroduction du CO₂ et/ou de l'H₂O, en permettant la détermination des réactifs et des espèces de surface qui sont les responsables potentiels de la désactivation.

En *IRTF operando*, les régimes transitoires ont été réalisés en une seule expérience de 600 min. Après chaque coupure, les conditions normales de REGR sont ré-introduites. Cette méthodologie nous permet d'analyser, de façon directe, quel est l'effet de la coupure par rapport aux conditions standards REGR. Les différentes coupures ont été réalisées deux fois consécutives : une pour analyser la phase gaz par spectrométrie de masse (SM), et une autre pour analyser les espèces de surface par infrarouge (IR). Le mode opératoire est illustré sur la Fig. VI-1.

Pour le *réacteur tubulaire*, chaque coupure correspond à une manipulation, en utilisant un catalyseur frais.

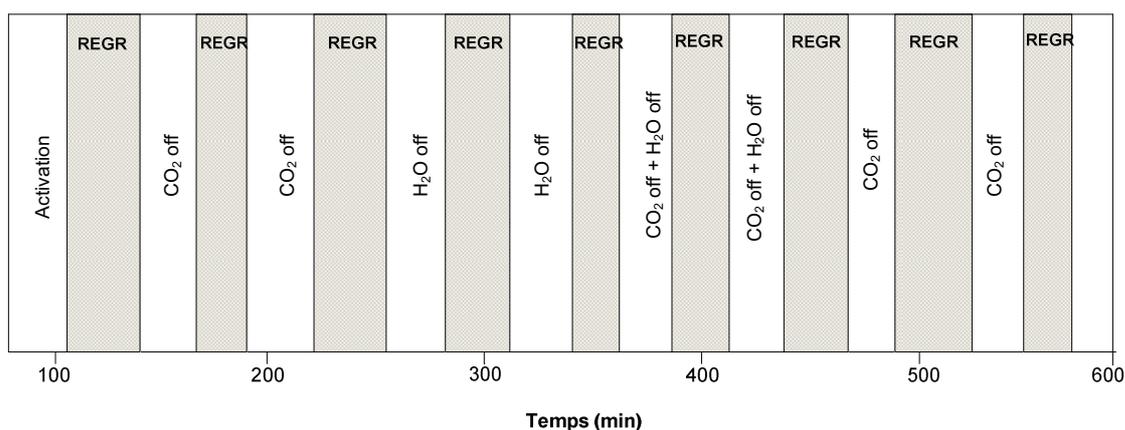


Fig. VI-1 : Mode opératoire pour l'IRTF *operando*.

VI.1.1. Tests préliminaires

VI.1.1.a. *Test blanc*

Le test blanc (absence de catalyseur) a été effectué dans les deux réacteurs dans les conditions standards REGR (Tab. VI-2) :

Le *réacteur tubulaire* conduit à une conversion de C₈H₁₈ et d'O₂ égale à 6% et ~100%, respectivement, en produisant : CO (0.24 mol/ mol C₈H_{18 0}), H₂ (0.27 mol/ mol C₈H_{18 0}), CO₂ (0.23 mol/ mol C₈H_{18 0}) et H₂O (≈ 0.3 mol/mol C₈H_{18 0}). En absence d'O₂, aucune réaction n'a été observée entre le C₈H₁₈ et les co-réactifs. Donc, le rapport H₂/CO de 1.1, indique que tout l'H₂ vient de la réaction d'oxydation partielle. Une oxydation totale a également lieu (formation d'H₂O et de CO₂). La décomposition thermique de C₈H₁₈ conduit à la formation de produits comme l'éthylène, le propylène, l'isobutène et de produits de la famille C₇- C₈, mais en quantité négligeable (< 0.02 mol/ mol C₈H_{18 0}).

Pour l'installation *operando* on a trouvé la même conversion de C₈H₁₈ (6%). Cependant, la conversion d'O₂ est inférieure (53%) à celle du *réacteur tubulaire* (100%). Cette différence de valeurs n'est pas évidente à expliquer, car le temps de passage des réactifs est pratiquement égale pour les deux cas (~ 0.25 mL d'O₂.min⁻¹ / 1 mL de volume chauffé). D'autres différences sont aussi observées, notamment l'absence d'H₂, de CO et d'H₂O dans les produits (Tab. VI-2). Pour déterminer quelles sont les réactions possibles autres que l'oxydation, on a effectué la coupure d'O₂. Les résultats montrent que l'H₂O et CO₂ sont légèrement consommés (6% et 3%, respectivement), ce qui indique la

possibilité de vaporeformage et de reformage à sec en phase homogène. Ainsi, l'H₂O et le CO₂, produits de la réaction d'oxydation totale, sont également consommés par les réactions de reformage.

En conclusion, quel que soit le type de réacteur, l'isooctane est converti à 6% en phase homogène : pour le *réacteur tubulaire*, ~ 3% sont convertis par la réaction d'oxydation partielle et le reste, ~ 3%, par l'oxydation totale ; pour l'installation *operando*, ~ 3% sont aussi converti par oxydation totale, mais le reste, ~ 3%, est converti par les réactions de vaporeformage et reformage à sec.

Tab. VI-2 : Comparaison du test blanc pour le *réacteur tubulaire* et pour l'*operando* (conditions REGR standards : T = 580°C, P ~ 1.3 bar).

mol/mol C ₈ H _{18 0}	réacteur tubulaire	<i>operando</i>	
		avec O ₂	sans O ₂
%C C ₈ H ₁₈	6%	6%	3%
%C O ₂	100%	53%	—
% C H ₂ O	- 5.5%	0%	6%
%C CO ₂	- 3.7%	-3%	3%
H ₂	0.27	~ 0	~ 0
CO	0.24	~ 0	~ 0

VI.1.1.b. Conditions standards REGR

Pour les conditions standards REGR (composition illustrée dans le Tab. VI-1, T = 580°C et P ~ 1.3 bar), les deux types de réacteurs présentent une distribution de produits légèrement différente, Tab. VI-3.

La conversion de C₈H₁₈ dans l'*operando* (96%) est supérieure à celle réacteur tubulaire (74%). Une première explication plausible peut passer par la présence d'un volume mort dans la cellule *operando*, associée à une légère contre-pression. Ce phénomène fait recirculer les réactifs/produits augmentant le temps de contact. Une deuxième explication peut être apportée avec la présence d'O₂ dans la phase hétérogène (contrairement au *réacteur tubulaire*). L'O₂ apporte de la chaleur au catalyseur par les réactions exothermiques d'oxydation, en augmentant le gradient de température, et par conséquent la conversion. Cependant, malgré la conversion moindre de C₈H₁₈ dans le réacteur tubulaire, c'est dans celui-ci que la formation d'H₂ est la plus grande : 7.9 mol/mol C₈H_{18 0} contre 6.3 mol H₂/mol C₈H_{18 0} en *operando*. Nous verrons par la suite que ce phénomène est relié à la formation de CH₄ et s'explique via une étude thermodynamique appropriée. Nous comprendrons alors pourquoi lors de la désactivation observée en *operando*, la production d'H₂ augmente. L'analyse de la surface catalytique par *operando* montre que la quantité de carbonates ne change pas pendant la désactivation (de 23.9 à 24.0 u.a), contrairement aux espèces C_xH_y qui doublent (de 5 à 10 u.a). Les espèces Rh(CO), sont visibles seulement dans les premières 120 min de réaction.

Tab. VI-3 : Comparaison entre les produits prévus par la thermodynamique et les produits obtenus expérimentalement (réacteur tubulaire vs operando). Conditions standard REGR.

mol/mol C ₈ H ₁₈ O	Thermo	Réacteur tubulaire		Operando	
		t _{initial}	t _{300 min}	t _{initial}	t _{300 min}
%C C ₈ H ₁₈	100%	74%	60%	96%	87%
%C H ₂ O	64%	60%	57%	69%	72%
%C CO ₂	16%	6%	2%	19%	29%
%C O ₂	100%	~100%	~100%	~100%	~100%
H ₂	7.3	7.9	7.3	6.3	6.8
CO	6.4	4.9	4.2	4.3	4.5
CH ₄	2.6	0.8	0.6	2.5	1.4
Carbonates (u.a)	—	—	—	23.9	24.0
C _x H _y (u.a)	—	—	—	5.0	10.0
Rh(CO) (u.a)	—	—	—	2.5	0

VI.1.2. Effet du CO₂ dans les conditions REGR

VI.1.2.a. Réacteur tubulaire

Une expérience étudiant l'effet du CO₂ a d'abord été réalisée dans le réacteur tubulaire selon le protocole décrit sur la Fig. VI-2 : le catalyseur est activé *in situ* sous flux réactionnel jusqu'à la température de réaction (580°C). Une fois la température stabilisée, la mesure du temps de réaction (TOS) est lancée. De 0 min à 120 min, la réaction se déroule en conditions standards REGR ; après 120 min, une première coupure de CO₂ est effectuée pendant 270 min ; après 390 min de réaction, CO₂ est à nouveau introduit pendant 80 min ; enfin une deuxième coupure de CO₂ est effectuée.

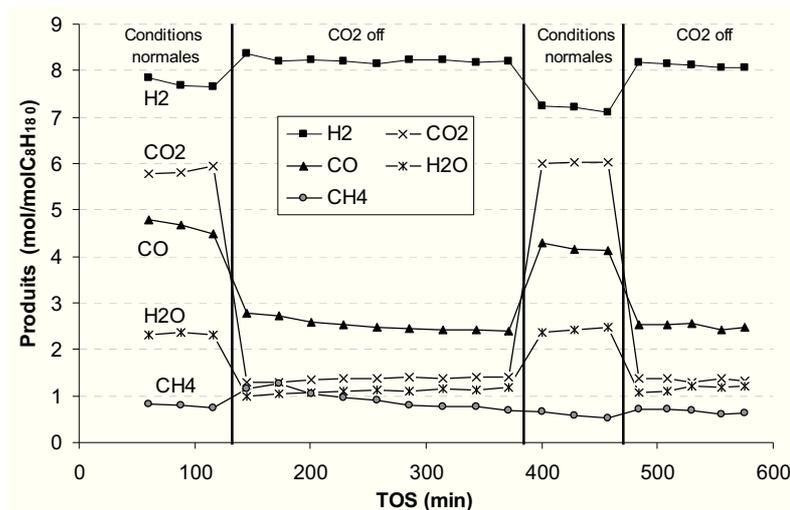


Fig. VI-2 : Coupure du CO₂ dans le réacteur tubulaire – rendement des produits/réactifs.

Les résultats montrent qu'en absence de CO₂, le rendement en H₂ augmente légèrement. Donc, la quantité totale d'H₂ produit en conditions REGR ne résulte pas de la somme des réactions

individuelles entre le C_8H_{18} et chaque co-réactif (H_2O , CO_2 et O_2). En fait, le CO_2 semble jouer un rôle d'inhibiteur dans la production d' H_2 .

Les coupures du CO_2 conduisent aussi à la réduction de $\sim 40\%$ du CO produit en conditions REGR, ce qui indique qu'une bonne partie du CO , dans ces conditions, vient directement du CO_2 . Nous observons également que la formation de CH_4 augmente légèrement et que le CO_2 est produit en quantité non négligeable, 1.4 mol/mol $C_8H_{18,0}$ (produit en partie par la réaction de vaporeformage).

La Fig. VI-3 illustre l'évolution de la conversion de C_8H_{18} , d' H_2O et de CO_2 lors des coupures du CO_2 . La conversion de C_8H_{18} ne change quasiment pas, et suit la même désactivation qu'une manipulation en conditions standards REGR : conversion initiale $\sim 74\%$; conversion finale $\sim 60\%$. Ce résultat indique que la présence de CO_2 (en temps que co-réactif) ne contribue pas directement à la désactivation du catalyseur.

Durant le temps de la coupure de CO_2 , les rendements en H_2 et en CO_2 sont stables ($H_2/CO_2 = 6$), malgré la diminution de la conversion de C_8H_{18} . En fait, cette diminution de conversion a pour résultat une diminution du CH_4 , du CO et aussi une légère diminution de la conversion d' H_2O .

Durant les régimes transitoires, la conversion d' H_2O augmente de $\sim 57\%$ (REGR) à $\sim 80\%$ (absence de CO_2).

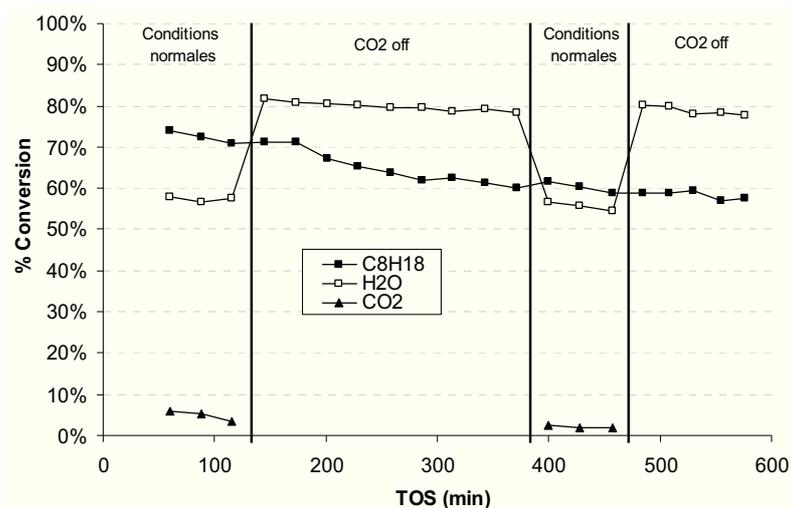


Fig. VI-3 : Coupure du CO_2 dans le réacteur tubulaire – conversion des réactifs.

VI.1.2.b. Operando

L'étude de la coupure du CO_2 dans l'installation *operando* a été réalisée au début (de 0 min à 64 min) et à la fin (de 390 min à 455 min) de l'expérience. Le mode opératoire est illustré sur la Fig. VI-1. Les évolutions qualitatives de la phase gaz et des espèces de surface (carbonates, C_xH_y , $Rh(CO)$), pendant le régime transitoire, sont reportés sur la Fig. VI-4, et leurs quantifications (valeurs moyennes) sont enregistrées dans le Tab. VI-4.

Contrairement à ce qui est observé pour le réacteur tubulaire, la production d' H_2 baisse de 6.3 à 5.8 mol/mol $C_8H_{18,0}$ après la première coupure de CO_2 (39 min). Cependant, l'inverse se vérifie après la deuxième coupure (429 min) : H_2 augmente de 6.8 à 8.3 mol/mol $C_8H_{18,0}$ (même évolution que pour

le réacteur tubulaire). Ces résultats contradictoires indiquent que l'effet du CO_2 sur la production de H_2 n'est pas linéaire, et dépend d'autres variables, notamment de la conversion de C_8H_{18} et de la quantité de CH_4 produit. L'absence de CO_2 , favorise la réaction de vaporeformage (conversion de l' H_2O augmente), et freine la réaction de reformage à sec (rendement en CO diminue), donc pour la même conversion de C_8H_{18} , la quantité d' H_2 devrait toujours augmenter. Cette situation ne se vérifie pas pour des conversions élevées de C_8H_{18} , parce que les réactions secondaires de méthanisation sont favorisées : l' H_2 produit est transformé en CH_4 (le CH_4 passe de 2.5 à 3.4 mol/mol C_8H_{18} o). Cependant, pour des conversions de C_8H_{18} modérées, où la formation de méthane commence à baisser, la production d' H_2 est supérieure en l'absence de CO_2 (cas du réacteur tubulaire, et deuxième coupure du CO_2 dans l'*operando*). Pour valider cette hypothèse, nous avons réalisé un calcul thermodynamique qui sera présenté en VI.1.2.c.

Tel qu'observé dans le réacteur tubulaire, pendant les régimes transitoires (de REGR pour CO_2 off), la conversion de H_2O augmente et la conversion de C_8H_{18} ne change quasiment pas, que ce soit pour des conversions élevées, ou modérées. La conversion de C_8H_{18} semble être indépendante de la présence de CO_2 , au moins quand H_2O est présent comme co-réactif.

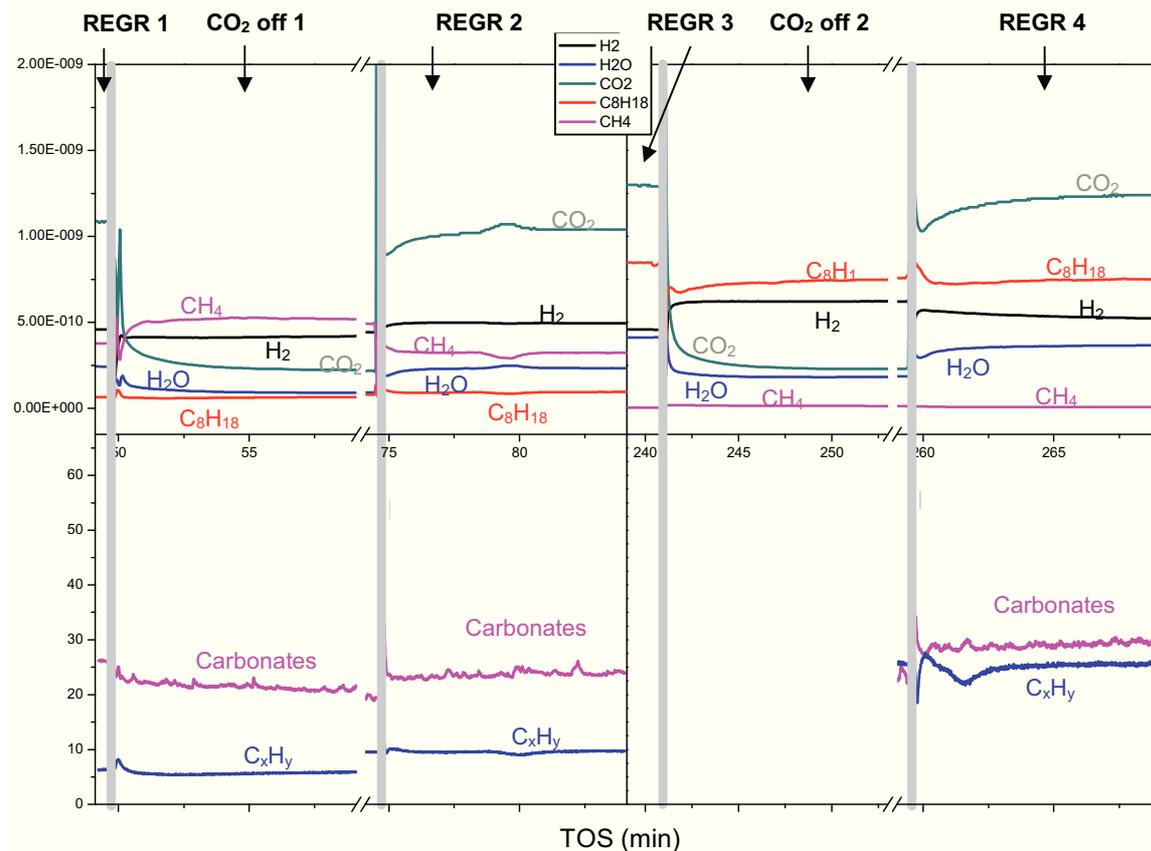


Fig. VI-4 : Illustration qualitative (résultats bruts) des 2 coupures du CO_2 effectuées dans l'*operando*.

Tab. VI-4 : Quantification de la phase gaz et des espèces de surface pendant les régimes transitoires de coupure du CO₂ dans l'operando.

	Temps (min)		%C C ₈ H ₁₈	%C H ₂ O	%C CO ₂	H ₂ (mol/mol C ₈ H _{18 0})	CO (mol/mol C ₈ H _{18 0})	CH ₄ (mol/mol C ₈ H _{18 0})	Carb. (u.a)	C _x H _y (u.a)	Rh(CO) (u.a)
Début manip.	0	REGR 1	95.9%	69.2%	19.2%	6.3	4.3	2.5	26.3	6.1	1.5
	39	CO2 off 1	95.1%	88.4%	—	5.8	3.2	3.4	21.6	5.6	1.4
	64	REGR 2	93.2%	71.3%	23.1%	6.7	4.6	2.1	23.7	9.6	0.8
Fin manip.	390	REGR 3	47.2%	54.5%	11.5%	6.8	3.4	0.1	—	—	—
	429	CO2 off 2	46.9%	77.1%	—	8.3	2.7	0.0	23	25.6	0
	455	REGR 4	46.7%	54.8%	11.5%	6.9	3.4	0.0	29.1	25.6	0

Par rapport aux espèces de surface : les carbonates diminuent en l'absence de CO₂, ce qui indique la participation active de celui-ci pour la formation de carbonates. Pendant la désactivation du catalyseur (entre 0 et 455 min), ces espèces ont augmenté légèrement. Les espèces C_xH_y ont aussi augmenté pendant le temps de réaction ; mais si pour la première coupure du CO₂, ces espèces ont diminué de 6.1 u.a à 5.6 u.a, la deuxième coupure montre qu'elles sont bien stabilisées (25.6 u.a), et donc indépendantes de la présence de CO₂.

Enfin, les espèces Rh(CO) sont visibles seulement en début de réaction (2 premières heures).

VI.1.2.c. Calcul thermodynamique

Dans les mêmes conditions opératoires (composition, température et pression), le rendement en H₂ est surtout fonction de la conversion de C₈H₁₈ (*réactif clef*) et de la formation de CH₄ (produit secondaire résultant de H₂). Pour prévoir le rendement maximal attendu à l'équilibre thermodynamique, nous avons modifié nos calculs tenant compte ou non de la production de CH₄ pour différentes conversions théoriques de C₈H₁₈. Ces calculs permettront de déterminer si certains phénomènes sont associés aux effets thermodynamiques ou bien aux effets cinétiques.

Selon la définition de conversion de C₈H₁₈ (1):

$$\%C_{C_8H_{18}} = \frac{C_8H_{18_0} - C_8H_{18_f}}{C_8H_{18_0}} = \frac{C_8H_{18} \text{ réagit}}{C_8H_{18_0}} = C_8H_{18} \text{ réagit (mol / mol } C_8H_{18_0} \text{)} \quad (1)$$

où C₈H_{18_0} correspond à l'entrée et C₈H_{18_f} correspond à la sortie du réactif clef du réacteur.

Dans les calculs, on considère que l'isooctane qui réagit, C₈H_{18 réagit} (1), est égal à la différence entre la quantité de l'isooctane utilisé pour la simulation, C₈H_{18_0}^{thermo} (valeur d'entrée dans les calculs) et l'isooctane qui a été prévu à l'équilibre thermodynamique, C₈H_{18_f}^{thermo} (valeur de sortie dans les calculs) (2):

$$C_8H_{18} \text{ réagit} = C_8H_{18_0}^{\text{thermo}} - C_8H_{18_f}^{\text{thermo}} \quad (2)$$

Ainsi, par exemple, pour simuler 100%, 80% et 20% de conversion de C_8H_{18} , on considère que le C_8H_{18} à l'entrée est de 1.0, 0.8 et 0.2 mol/mol $C_8H_{18\ 0}$, respectivement. Normalement la thermodynamique prévoit que tout l'isooctane est consommé, $C_8H_{18\ f}^{thermo} = 0$, (Tab. VI-5, gauche). Pour les situations où une consommation totale du réactif clef ne se vérifie pas, $C_8H_{18\ f}^{thermo} \neq 0$, il est nécessaire de faire la correction appropriée (exemple, Tab. VI-5, à droite).

Tab. VI-5 : Exemples des valeurs prises en compte pour les calculs thermodynamiques (gauche et droite).

$C_8H_{18\ 0}^{thermo}$	$C_8H_{18\ f}^{thermo}$	% $C_{C_8H_{18}}$	$C_8H_{18\ 0}^{thermo}$	$C_8H_{18\ f}^{thermo}$	% $C_{C_8H_{18}}$
1.0	0	100%	1.0	0.2	80%
0.8	0	80%	0.85	0.05	80%
0.2	0	20%	0.80	0	80%

Les valeurs d'entrée des co-réactifs restent inchangées ($H_2O = 5.45$; $CO_2 = 6.14$ et $O_2 = 0.45$ mol/mol $C_8H_{18\ 0}$), sauf le diluant (N_2) de façon à maintenir constante la pression partielle de ces derniers.

La Fig. VI-5 A montre l'évolution du rendement en H_2 (avec et sans formation de CH_4) obtenu par le calcul thermodynamique, pour les conditions standards REGR et dans le cas d'une coupure de CO_2 . Le modèle prévoit que la présence de CO_2 est uniquement favorable pour la production d' H_2 , quand la conversion de C_8H_{18} est supérieure à 85% (avec CH_4) ou à 95% (sans CH_4). Il faut noter que pour le cas « CO_2 off et sans CH_4 » la conversion de C_8H_{18} atteint un équilibre hypothétique à 80% (situation présentée dans le Tab. VI-5 à droite).

La Fig. VI-5 B présente l'évolution du rendement en CH_4 calculée en fonction de la conversion du réactif clef pour les deux conditions (REGR et CO_2 off). Le modèle prévoit que la quantité de CH_4 est toujours supérieure en l'absence de CO_2 .

Les Fig. VI-5 C et D comparent la thermodynamique avec les résultats expérimentaux obtenus durant l'expérience *operando* (600 min) – illustrée dans la Fig. VI-1. Tel que le prévoit le calcul thermodynamique, les résultats expérimentaux montrent un meilleur rendement en H_2 , en conditions REGR, seulement pour des conversions élevées (> 80%). Au-dessous de cette valeur, l'absence de CO_2 favorise le rendement en H_2 (Fig. VI-5 C).

L'idée initiale que le CO_2 puisse jouer un rôle d'inhibiteur dans la production d' H_2 , par exemple par compétition entre l' H_2O et le CO_2 pour les mêmes sites actifs, peut être exclue par cette démonstration. Il s'agit plutôt d'un phénomène thermodynamique.

La présence d'une conversion optimale de C_8H_{18} sur la production d' H_2 , vérifiée expérimentalement, n'est pas directement implicite dans le modèle, cependant elle peut être expliquée de la façon suivante :

Pour des conversions élevées, la quantité de CH_4 formé expérimentalement est à l'équilibre thermodynamique (Fig. VI-5 D). Le rendement en H_2 est donc lui aussi proche de la limite thermodynamique « avec CH_4 » (Fig. VI-5 C). Pour des conversions modérées (~ 50%), le CH_4 est

inhibé cinétiquement (Fig. VI-5 D). Le rendement en H_2 est alors proche de la limite thermodynamique « sans CH_4 » (Fig. VI-5 C). Ce phénomène engendre à une production optimale d' H_2 (Fig. VI-5 C).

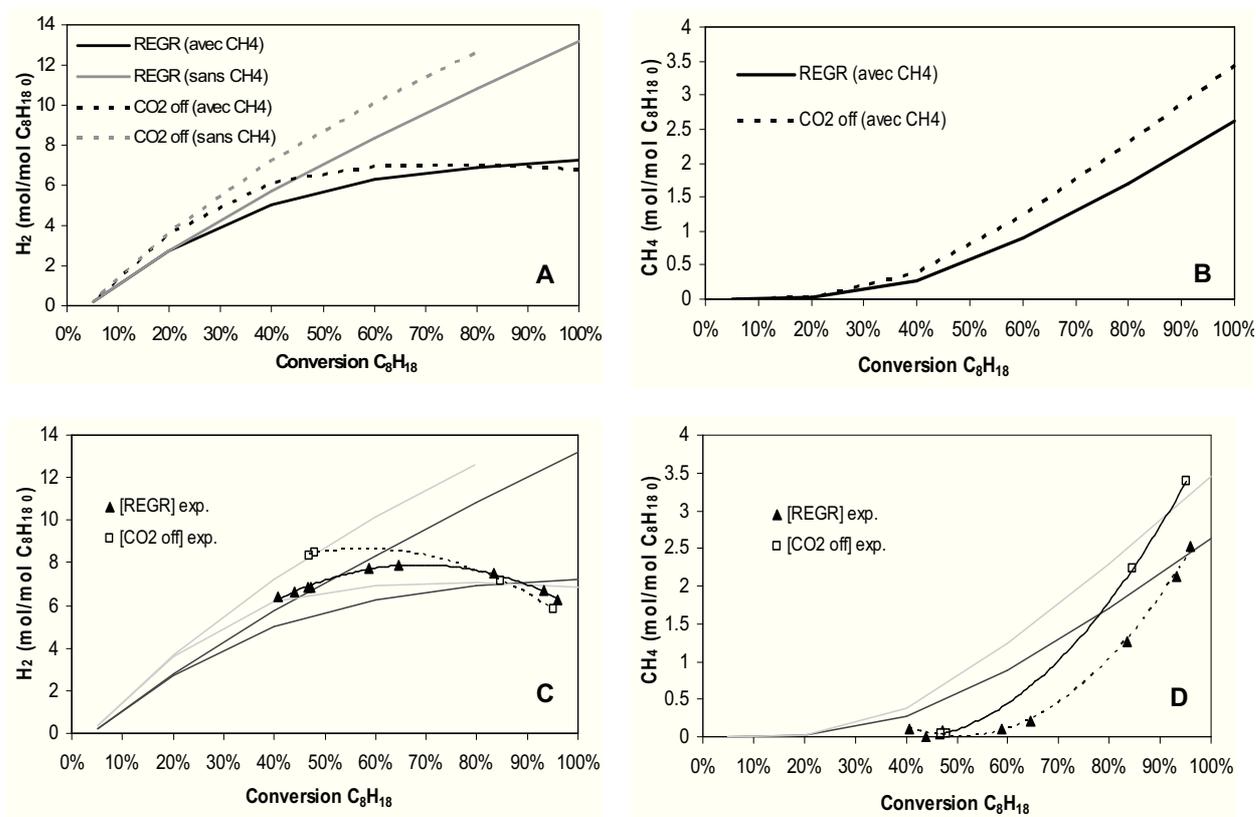


Fig. VI-5 : A,B - Rendement en H_2 (A), et en CH_4 (B) prévu par le modèle thermodynamique pour les conditions REGR et pour les conditions CO_2 off (avec et sans CH_4) ; C,D – Comparaison du modèle thermodynamique avec les résultats expérimentaux (*operando*) pendant la désactivation. Rendement en H_2 (C) et rendement en CH_4 (D).

VI.1.3. Effet de l' H_2O dans les conditions REGR

VI.1.3.a. Réacteur tubulaire

La coupure d' H_2O dans le réacteur tubulaire a été réalisée avec et sans O_2 dans les réactifs, de la façon suivante (Fig. VI-6) : de 0 min à 120 min, la réaction se déroule en conditions standards REGR ; à partir de 120 min on a procédé à une coupure d' H_2O (pendant 270 min), et à une autre coupure d' H_2O et d' O_2 à 405 min (pendant 90 min). Les conditions normales de REGR ont été rétablies à partir de 505 min.

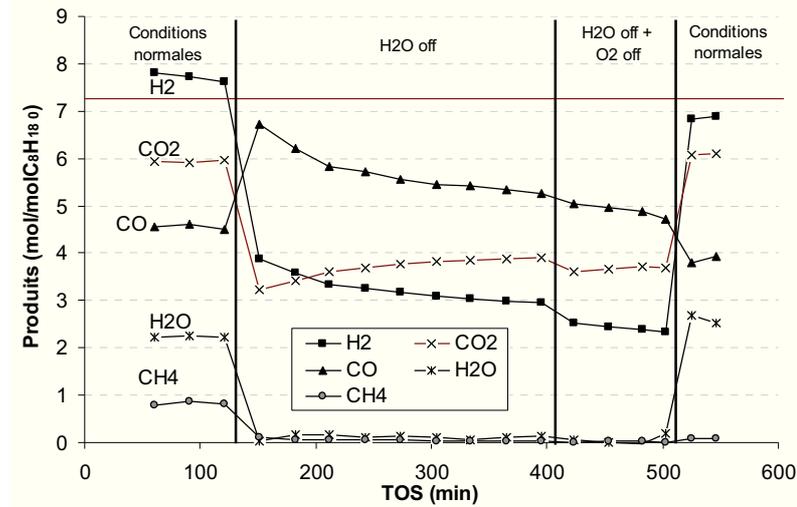


Fig. VI-6 : Coupure de l'H₂O (avec et sans O₂) dans le réacteur tubulaire – rendement des produit/réactifs.

Les résultats montrent qu'après la coupure de H₂O, le rendement en H₂ chute significativement et le CO augmente, en passant d'un rapport H₂/CO de 1.7 à 0.57. La coupure simultanée de H₂O et de O₂ fait baisser légèrement les produits d'oxydation : l'H₂, le CO et l'H₂O, ce qui montre la faible contribution de ces réactions en REGR. Pour ce cas, le rapport H₂/CO passe à 0.50, qui est très proche du rapport théorique de la réaction de reformage à sec (0.56). La formation de CH₄ et d'H₂O en l'absence d'H₂O et d'O₂ (co-réactifs), est proche de zéro.

La Fig. VI-7 présente l'évolution de la conversion de C₈H₁₈, d'H₂O et de CO₂ pendant le test de coupure de l'H₂O (avec et sans O₂).

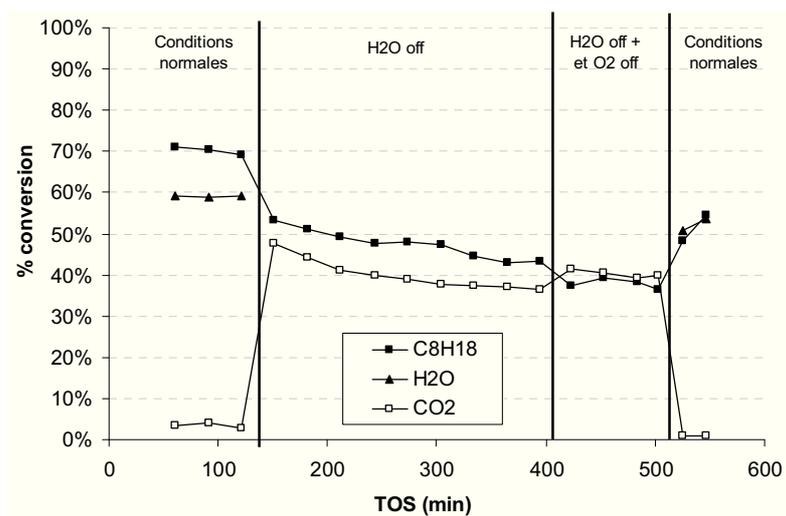


Fig. VI-7 : Coupure d'H₂O (avec et sans O₂) dans le réacteur tubulaire – conversion des réactifs.

En absence d'H₂O, les conversions de C₈H₁₈ et de CO₂ (avec O₂) sont respectivement de 44% et 37% (350 min), respectivement. Ces valeurs changent légèrement en absence d'O₂ : 38% et 40%

(respectivement). La conversion de C_8H_{18} baisse donc de 6%, valeur qui correspond aux réactions d'oxydation en phase homogène (test blanc).

Pendant la coupure de l' H_2O , il y a une désactivation notable au niveau du rendement en H_2 (Fig. VI-6). Ce type de désactivation n'a pas été observé pendant la coupure de CO_2 (Fig. VI-2). Quand les conditions REGR ont été rétablies, la conversion de C_8H_{18} et la formation d' H_2 , de CO et surtout de CH_4 , ont présenté des valeurs inférieures à celles obtenues lors du rétablissement des conditions normales après la coupure de CO_2 . La coupure de H_2O semble donc plus néfaste pour le catalyseur que la coupure de CO_2 .

VI.1.3.b. *Operando*

L'étude de la coupure d' H_2O dans l'installation *operando* a été réalisée à 154 min (Fig. VI-1). Les évolutions de la phase gaz et des espèces de surface, pendant le régime transitoire, sont illustrées dans la Fig. VI-8, et leurs quantifications (valeurs moyennes) sont rapportées dans le Tab. VI-6. Bien que la quantification des produits/réactifs soit différente entre les deux réacteurs, ceux-ci présentent un comportement qualitatif similaire :

- i) *La même évolution des produits/réactifs en régime transitoire* : la coupure d' H_2O conduit à une réduction d' H_2 (de 7.5 à 4.9 mol/mol C_8H_{18} o), de CH_4 (de 1.25 à 0.15 mol/mol C_8H_{18} o) et aussi à une réduction de la conversion de C_8H_{18} (de 83% à 59%) ; comme à une augmentation de CO (de 4.5 à 5.1 mol/mol C_8H_{18} o), et à une augmentation de la conversion de CO_2 (de 27% à 54%).
- ii) *Une forte désactivation pendant la coupure d' H_2O* : cet effet est notable surtout au niveau de la conversion de C_8H_{18} et de la formation d' H_2 et de CH_4 .
- iii) *Une perte d'activité lors du rétablissement des conditions REGR* : la coupure d' H_2O a provoqué des effets irréversibles sur la performance catalytique après le rétablissement des conditions REGR. La conversion de C_8H_{18} a chuté de 83% à 65%, et le CH_4 de 1.25 à 0.22 mol/mol C_8H_{18} o. L'effet bénéfique sur l' H_2 (de 7.5 à 7.9 mol/mol C_8H_{18} o) est dû à une conversion optimale de C_8H_{18} .

L'absence de H_2O et son rétablissement a peu d'influence sur la présence des carbonates. A l'inverse la coupure de H_2O entraîne une forte accumulation des espèces C_xH_y qui ne sont pas éliminées lors de la réintroduction de H_2O . Ces espèces pourraient donc être à l'origine de la forte désactivation observée.

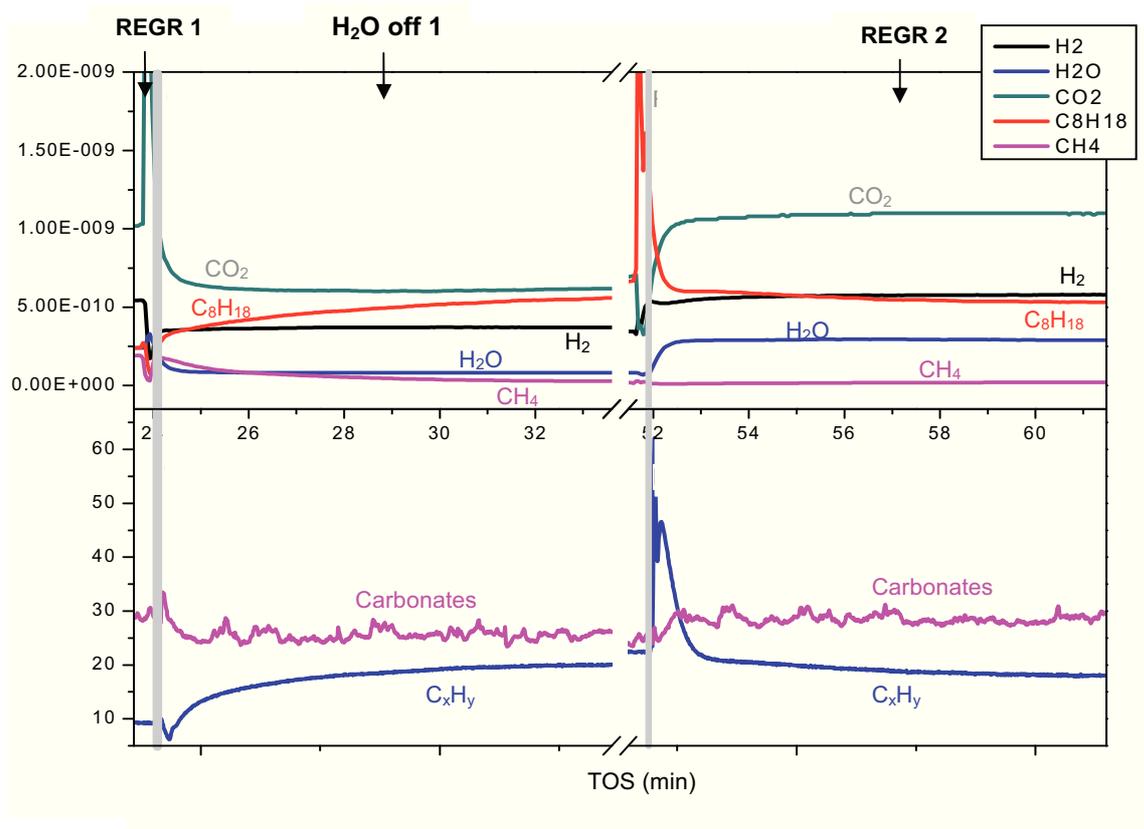


Fig. VI-8 : Illustration qualitative (résultats bruts) de la coupure de l'H₂O effectuée dans l'operando .

Tab. VI-6 : Quantification de la phase gaz et des espèces de surface pendant les régimes transitoires de coupure de l'H₂O dans l'operando.

Temps (min)		%C C ₈ H ₁₈	%C H ₂ O	%C CO ₂	H ₂ (mol/mol C ₈ H ₁₈ 0)	CO (mol/mol C ₈ H ₁₈ 0)	CH ₄ (mol/mol C ₈ H ₁₈ 0)	Carb. (u.a)	C _x H _y (u.a)	Rh(CO) (u.a)
120	REGR 1	83%	71%	27%	7.5	4.5	1.25	28.9	9.5	0.4
154	H ₂ O off 1	59%	—	54%	4.9	5.1	0.15	25.0	20.2	0
182	REGR 2	65%	65%	19%	7.9	4.2	0.22	28.9	18.1	0

VI.1.4. Effet de l'absence du CO₂ et de l'H₂O dans les conditions REGR

VI.1.4.a. Réacteur tubulaire

La coupure simultanée du CO₂ et de l'H₂O dans le réacteur tubulaire a aussi été réalisée avec et sans O₂ dans les réactifs, de la façon suivante (Fig. VI-6) : de 0 min à 120 min, la réaction se déroule en conditions standards REGR ; à partir de 120 min on a procédé à la coupure du CO₂ et de l'H₂O (pendant 190 min), puis à une coupure du CO₂, de l'H₂O et de l'O₂ à 320 min (pendant 150 min). Les conditions normales de REGR ont été rétablies à partir de 470 min.

La coupure simultanée du CO₂ et de l'H₂O permet l'étude des réactions de *pseudo-oxydation*, alors que la coupure de tous les co-réactifs (CO₂, H₂O et O₂) permet l'étude des réactions de craquage catalytique de C₈H₁₈.

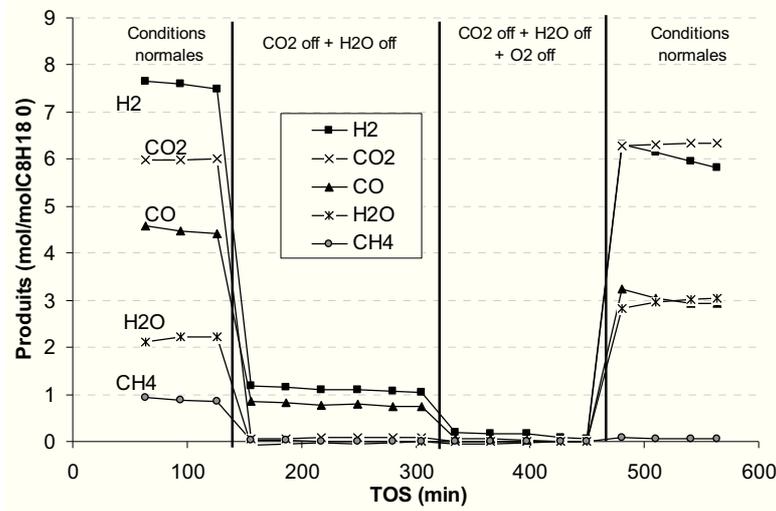


Fig. VI-9 : Coupure simultanée du CO₂ et de l'H₂O (avec et sans O₂) dans le réacteur tubulaire – rendement des produits/réactifs.

Les réactions de *pseudo-oxydation* consistent en la réaction catalytique des produits résultants des réactions d'oxydation en phase homogène. La Fig. VI-10 illustre les réactions potentielles qui peuvent avoir lieu pendant la pseudo-oxydation (vaporeformage, reformage à sec et/ou water gas shift). Les résultats (Fig. VI-9 et Tab. VI-7) montrent que H₂O et CO₂ formés pendant l'oxydation thermique, sont consommés quand ils passent par le lit catalytique, augmentant la conversion de C₈H₁₈ (de 6% à 13%), et la quantité d'H₂ (de 0.27 à 1.1 mol/mol C₈H_{18 0}) et de CO (de 0.24 à 0.8 mol/mol C₈H_{18 0}).

Tab. VI-7 : Oxydation thermique et pseudo-oxydation dans le réacteur tubulaire.

mol/mol C ₈ H _{18 0}	Oxydation thermique	Pseudo-oxydation
%C C ₈ H ₁₈	6%	13%
%C O ₂	100%	—
H ₂ O formée	0.3	~ 0.0
CO ₂ formé	0.23	~ 0.0
H ₂	0.27	1.1
CO	0.24	0.8

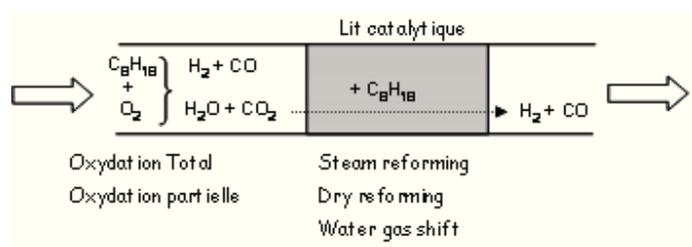


Fig. VI-10: Illustration des réactions de pseudo-oxydation (réacteur tubulaire).

Après la coupure de tous les co-réactifs, on trouve que le niveau de H₂ descend doucement vers zéro, et on observe de l'isobutène (0.04 mol/mol C₈H_{18 0}) en faible quantité, et la famille de produits C₇-

C_8 est toujours présente ($< 0.005 \text{ mol/mol}C_8H_{18,0}$). Selon la Fig. VI-11, la conversion de C_8H_{18} est d'environ 2.8%, mais elle peut être inférieure. Quand la conversion de C_8H_{18} est très faible, les erreurs expérimentales sont plus visibles. En conclusion, il n'y a quasiment pas de craquage catalytique, en l'absence de co-réactifs.

Le rétablissement des conditions normales REGR (à partir de 470 min), montre que l'absence de co-réactifs dans le système réactionnel, est à l'origine de conséquences irréversibles (comme cela a été observé précédemment pour la coupure de l' H_2O). La désactivation, à partir de 470 min, est notable sur la conversion de C_8H_{18} , et sur la formation des produits (H_2 , CO et CH_4).

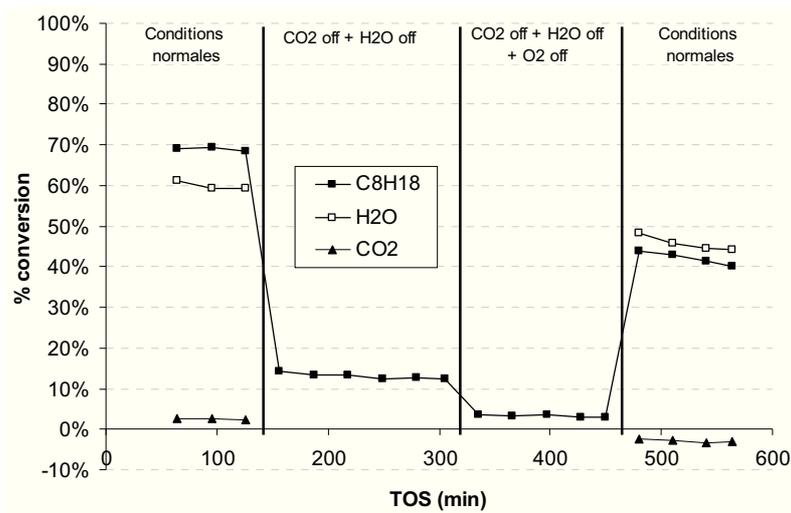


Fig. VI-11 : Coupure simultanée du CO_2 et de l' H_2O (avec et sans O_2) dans le réacteur tubulaire – conversion des réactifs.

VI.1.4.b. *Operando*

L'étude de la coupure simultanée du CO_2 et H_2O , a aussi été réalisée dans l'installation *operando* à 264 min (Fig. VI-1). Les évolutions qualitatives de la phase gaz et des espèces de surface, pendant le régime transitoire, sont illustrées dans la Fig. VI-12, et leurs quantifications (valeurs moyennes) sont données dans le Tab. VI-8.

Thermiquement, on observe 50% de conversion d' O_2 . L'autre partie d' O_2 qui atteint le catalyseur est convertie par réaction catalytique d'oxydation partielle, et produit H_2 ($1.3 \text{ mol/mol } C_8H_{18,0}$) et CO ($1.6 \text{ mol/mol } C_8H_{18,0}$). La quantification de la conversion de C_8H_{18} n'a pas été possible (problème technique du MS), cependant elle est comprise entre 6 et 21%.

En l'absence de CO_2 et H_2O dans le flux REGR, on observe que les espèces carbonates diminuent de 29.6 à 21.5 *u.a.* contrairement aux espèces C_xH_y que s'accumulent à la surface du catalyseur (elles passent de 29.6 à 46.7 *u.a.*). La réintroduction de tous les réactifs permet d'éliminer une partie des espèces C_xH_y accumulées (Fig. VI-12) : celles-ci passent de 46.7 à 26.9 *u.a.* Cependant ces espèces restent en plus grande quantité qu'avant le régime transitoire et conduisent à une désactivation plus rapide du catalyseur.

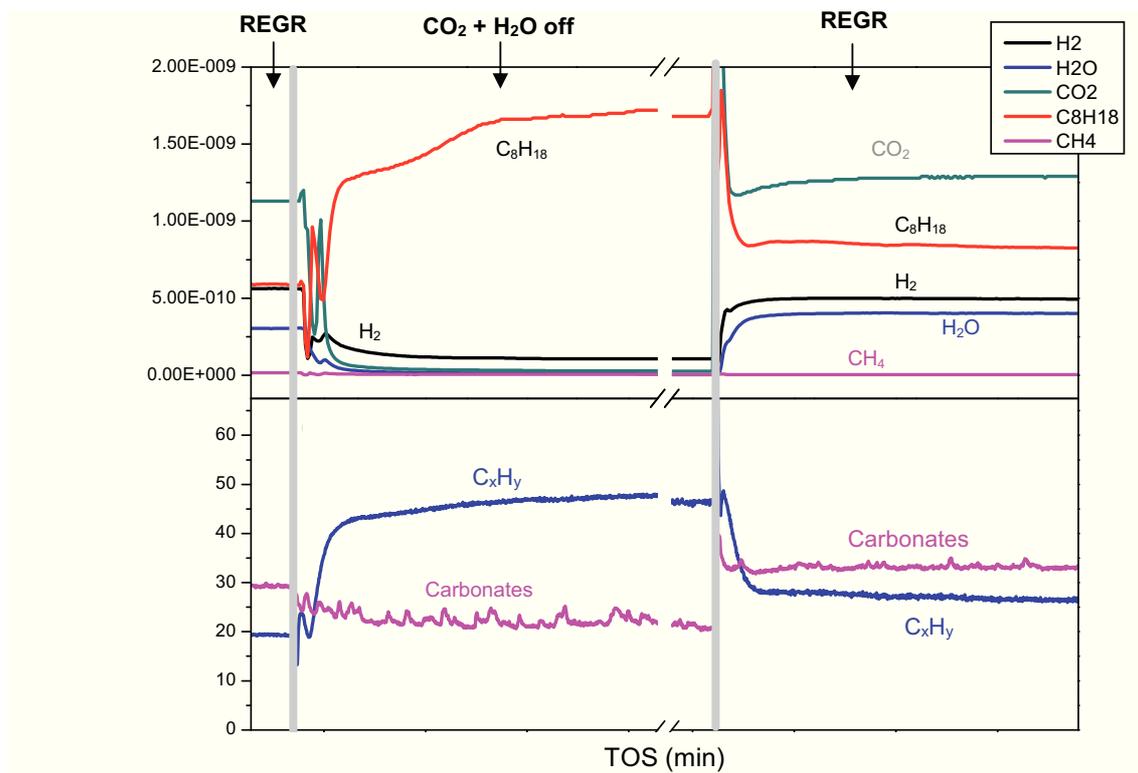


Fig. VI-12 : Illustration qualitative (résultats bruts) de la coupure simultanée du CO₂ et de l'H₂O effectuée dans l'*operando*.

Tab. VI-8 : Quantification de la phase gaz et des espèces de surface avant, pendant et après coupure simultanée du CO₂ et H₂O dans le système *operando*.

Temps (min)		%C	%C	%C	H ₂	CO	CH ₄	Carb. (u.a)	C _x H _y (u.a)	Rh(CO) (u.a)
		C ₈ H ₁₈	H ₂ O	CO ₂	(mol/mol C ₈ H ₁₈ 0)	(mol/mol C ₈ H ₁₈ 0)	(mol/mol C ₈ H ₁₈ 0)			
236	REGR	58.8%	62.0%	19.2%	7.7	3.8	0.1	29.6	19.5	0
264	H ₂ O+CO ₂ off	[6-21] %	—	—	1.3	1.6	0.0	21.5	46.7	0
288	REGR	43.9%	51.5%	7.7%	6.6	3.2	0.0	33.1	26.9	0

VI.1.5. Corrélation entre les espèces de surface et l'activité catalytique

La Fig. VI-13 montre l'évolution des espèces de surface (carbonates et C_xH_y) pendant toute la manipulation de coupure des co-réactifs (CO₂ off ; H₂O off ; H₂O + CO₂ off) dans l'installation *operando* (comme décrit dans la Fig. VI-1). Les barres qui ne sont pas identifiées correspondent aux conditions standard REGR.

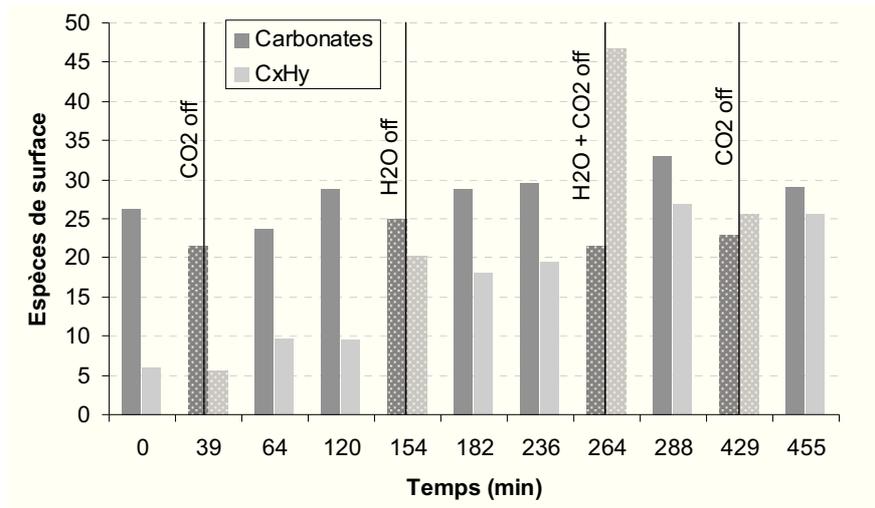


Fig. VI-13 : Evolution des espèces de surface (carbonates et C_xH_y) pendant toute la manipulation de coupure des co-réactifs dans l'installation *operando*.

Les résultats montrent que les espèces carbonates baissent légèrement quand un, ou plus d'un, des co-réactifs n'est pas présent. Dans les conditions standards REGR, les carbonates restent à un niveau quasiment constant ($\sim 25 - 30 \text{ u.a.}$). Les carbonates ne semblent donc pas avoir d'incidence sur l'activité du catalyseur. La Fig. VI-14, qui montre l'évolution des espèces de surface en fonction de la conversion mesurée pendant la désactivation, confirme que les carbonates restent stables et indépendants de la conversion.

Par ailleurs, les espèces C_xH_y , augmentent au fil du temps de réaction, surtout après la coupure de H_2O et/ou la coupure simultanée du CO_2 et de H_2O . Ces espèces sont directement corrélées avec la conversion de C_8H_{18} (Fig. VI-14), et donc vraisemblablement à l'origine de la désactivation du catalyseur.

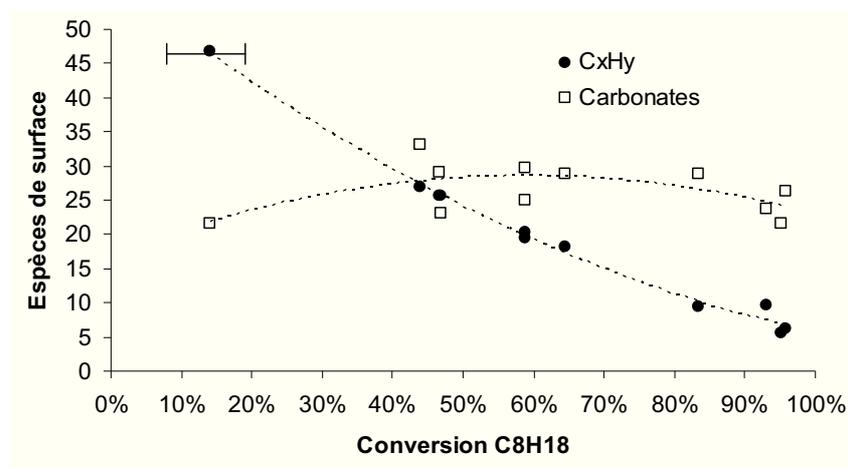


Fig. VI-14 : Evolution des espèces de surface en fonction de la conversion mesurée pendant la désactivation observée lors de la coupure des co-réactifs dans le système *operando*.

VI.1.6. Effet des co-réactifs à 450°C

L'effet des co-réactifs à 450°C, sur la performance et sur la désactivation du catalyseur, n'a été réalisé que dans le réacteur tubulaire, et de la façon suivante (Fig. VI-15 et Fig. VI-16) : de 0 à 75 min, la réaction se déroule en conditions REGR ; à partir de 75 min, on a effectué différentes coupures de réactifs (pendant 115 min) ; les conditions de REGR ont été rétablies à partir de 190 min. Quatre types de coupures ont été effectués : CO₂ ; H₂O ; H₂O, CO₂ et O₂ simultanément ; et C₈H₁₈. Sur la Fig. VI-15, la courbe observée en conditions REGR sans coupure a été ajoutée pour comparaison. On note sur cette dernière courbe qu'à 450°C le phénomène de désactivation existe.

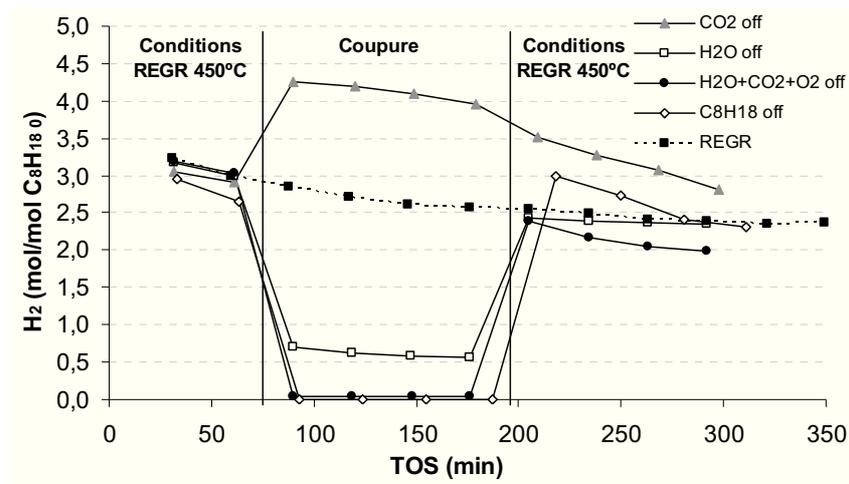


Fig. VI-15 : Evolution du rendement en H₂ pendant la coupure des réactifs à 450°C dans le réacteur tubulaire.

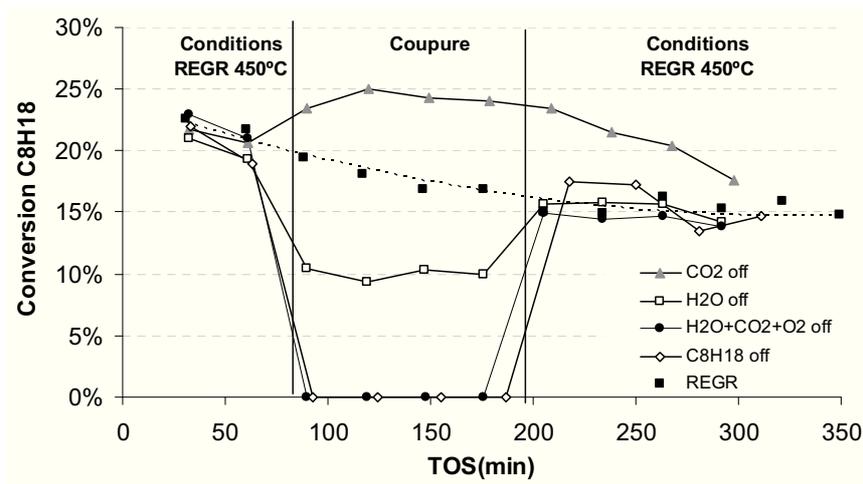


Fig. VI-16 : Evolution de la conversion de C₈H₁₈ pendant la coupure des réactifs à 450°C dans le réacteur tubulaire.

La quantification moyenne des produits/réactifs pendant la coupure des réactifs (150 min), et pendant le rétablissement des conditions REGR (~ 260 min), est présentée dans le Tab. VI-9. Quel que soit le type de coupure effectuée, la formation de méthane à 450°C est négligeable.

Tab. VI-9 : Quantification moyenne des produits/réactifs pendant les coupures des réactifs à 450°C dans le réacteur tubulaire.

Conditions	% C C ₈ H ₁₈	%C H ₂ O	%C O ₂	mol/mol C ₈ H _{18 0}			
				CO ₂	H ₂	CO	CH ₄
REGR (60 min)	22%	21%	100%	6.9	2.9	0.48	0.01
REGR (150 min)	17%	20%	100%	6.9	2.6	0.45	0
REGR (260 min)	16%	18%	100%	7.0	2.4	0.37	0
CO2 off (150 min)	24%	38%	100%	1.4	4.1	0.20	0.02
REGR (260 min)	20%	25%	100%	7.0	3.1	0.53	0.01
H2O off (150 min)	10%	—	100%	6.0	0.60	0.90	0
REGR (260 min)	16 %	19%	100%	6.9	2.4	0.40	0
H2O+CO2+O2 off (150 min)	~0%	—	—	—	0.05	—	0
REGR (260 min)	15%	14%	100%	6.8	2.0	0.3	0
C8H18 off (150 min)	—	0%	0%	6.2	0	0	0
REGR (260 min)	16%	23%	100%	7.0	2.5	0.37	0

Les résultats montrent qu'après la **coupure du CO₂** (75 min), H₂ augmente (de 2.9 à 4.1 mol/mol C₈H_{18 0}) CO diminue (de 0.48 à 0.20 mol/mol C₈H_{18 0}), comme observé pour des conversions modérées à 580°C. Cependant à 450°C, la quantité de CO₂ produite (1.4 mol/mol C₈H_{18 0}) est environ 7 fois supérieure à la formation de CO. Ceci indique que les réactions de *water gas shift* à basses températures ou de vaporeformage avec formation directe de CO₂ sont favorisées.

Après le rétablissement des conditions REGR, un phénomène intéressant se produit : la quantité d'H₂ (3.1 mol/mol C₈H_{18 0}) produite, comme la conversion de C₈H₁₈ (20%), est supérieure à celle obtenue lors de la manipulation REGR de référence pour le même temps de réaction (2.4 et 16%, respectivement). De plus, dès le rétablissement des conditions REGR (200 min), H₂ atteint des niveaux de production supérieurs à ceux du début de la réaction REGR (30 min), Fig. VI-15. Ce phénomène n'a pas été vérifié à 580°C. On sait qu'à 450°C, l'effet de l'activation du catalyseur joue un rôle très important sur l'activité de celui-ci : un catalyseur activé sous flux de H₂ (réduction totale de la phase métallique du catalyseur) présente un rendement en H₂ de 20% supérieur à celui d'un catalyseur activé sous flux réactionnel. La coupure de CO₂ pourrait favoriser la réduction des sites Rh et ainsi améliorer la production d'H₂. A 580°C, où la production de H₂ est beaucoup plus élevée, les effets d'activation (H₂ vs flux réactionnel) sont quasiment similaires (Chapitre V).

Après la **coupure de H₂O** (75 min), H₂ baisse d'un facteur 5 (de 2.9 à 0.6 mol/mol C₈H_{18 0}) et le CO a presque doublé (de 0.48 à 0.90 mol/mol C₈H_{18 0}), avec un rapport H₂/CO inférieur à l'unité (0.66), ce qui indique la présence de reformage à sec même à basses températures. La conversion de C₈H₁₈ passe de 22% à 10%, montrant que plus de la moitié de la conversion du C₈H₁₈ converti a réagit avec H₂O (vaporeformage).

Après le rétablissement des conditions REGR, nous retrouvons la même distribution des produits (Fig. VI-15) et les mêmes conversions des réactifs (Fig. VI-16) que pour la manipulation de référence

REGR ; contrairement à 580°C, où H₂O jouait un rôle primordial à la fois sur l'activité et sur la stabilité du catalyseur, à 450°C, H₂O ne modifie que l'activité. Probablement à cette température la mobilité de l'H₂O sur le support reste limitée.

La **coupure simultanée de H₂O, CO₂ et O₂** (75 min) montre que le craquage catalytique du C₈H₁₈ est très faible avec une production d'H₂ presque négligeable. Le rétablissement des conditions REGR présente au début de la transition une formation d'H₂ légèrement plus faible que la normale, cependant on note une désactivation plus significative au fil du temps (en comparaison avec la manipulation de référence REGR). Comme observé précédemment à 580°C, l'absence des co-réactifs conduit à une accumulation des espèces C_xH_y de la surface du catalyseur, il en résulte une moins bonne performance après le rétablissement des conditions normales.

Après la **coupure de C₈H₁₈** (75 min) aucune réaction n'a été observée entre les co-réactifs. Le rétablissement des conditions REGR, amène une augmentation de la production d'H₂, identique à celle du début de la réaction (~ 3 mol/mol C₈H_{18 0}), mais suivie d'une désactivation plus significative. Ceci indique que cette désactivation est légèrement réversible.

VI.2. Désactivation : réversible vs irréversible

La deuxième partie de ce chapitre consiste à étudier les propriétés physico-chimiques et à identifier les espèces de surface, responsables de la désactivation du catalyseur Rh(N)(1wt%)/ZLNY. Pour cette étude une manipulation de longue durée (5 jours consécutifs) a été réalisée en conditions standards REGR (580°C). Pendant la nuit, tous les réactifs ont été coupés, sauf l'azote. La dernière nuit, 21% d'O₂ ont été ajoutés à N₂ (simulation de l'air), de façon à observer quel serait l'effet d'un prétraitement oxydant sur l'activité. La Fig. VI-17 illustre le rendement en H₂ et la conversion de C₈H₁₈ au fil du temps de réaction (TOS).

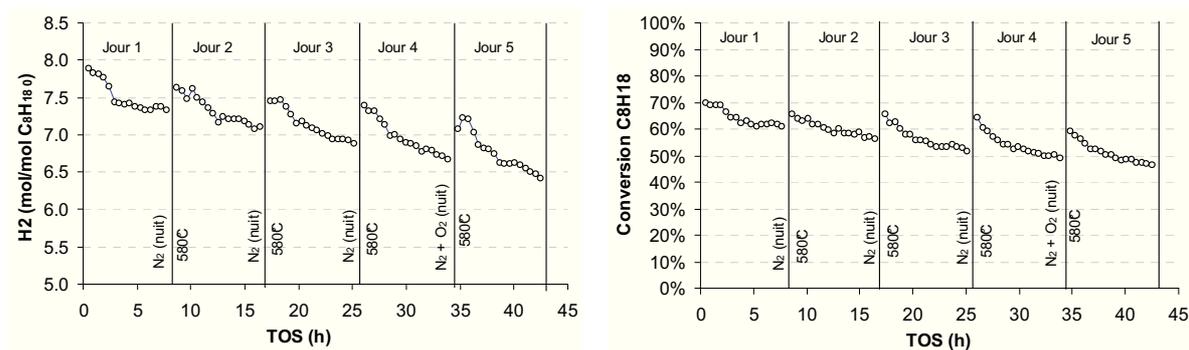


Fig. VI-17 : Evolution du rendement en H₂ et de la conversion de C₈H₁₈ durant la manipulation de longue durée (5 jours) avec coupure de tous les réactifs pendant la nuit.

Les résultats montrent qu'il existe 2 types de désactivation : une *désactivation réversible*, car l'activité du catalyseur après le passage d'N₂ ou N₂/O₂ augmente, et une *désactivation irréversible*, car l'activité à la fin de chaque journée diminue par rapport à la fin du jour précédent.

Le balayage sous air n'apporte aucun avantage par rapport au balayage sous N₂.

VI.2.1. Désactivation réversible

La désactivation réversible a été étudiée *ex-situ* au LACCO, par les techniques classiques de : désorption en température programmée (DTP) et infrarouge (IR) ; et *in-situ* au LCS (Caen), à partir du système *operando*.

VI.2.1.a. Analyse *ex-situ* «après réaction»

Comme on a pu le constater, la désactivation réversible est présente à températures élevées, 580°C (Fig. VI-17), mais aussi à températures basses (450°C, Fig. VI-15 coupure de C₈H₁₈). Ainsi, 4 tests catalytiques ont été réalisés en conditions REGR : 2 tests à 450°C et 2 tests à 580°C, avec des temps de réaction de 420 min (équivalent au *Jour 1* de la Fig. VI-17) ; après l'arrêt des tests catalytiques, on a laissé refroidir le catalyseur jusqu'à température ambiante de deux façons (une pour chaque température) :

- i) *sans purge* : refroidissement sans aucun type de réactif et sans azote (on l'appellera « après réaction sans N₂ »), où le but a été de garder toutes les espèces de surface ;
- ii) *avec purge* : refroidissement sans aucun type de réactif, mais avec azote (on le nommera « après réaction avec N₂ »), où le but est d'analyser et de comparer avec la situation i), les espèces éliminées de la surface grâce à un simple passage d'azote ;

La Fig. VI-18 présente la caractérisation *ex-situ* des catalyseurs «après réaction» par la technique de DTP.

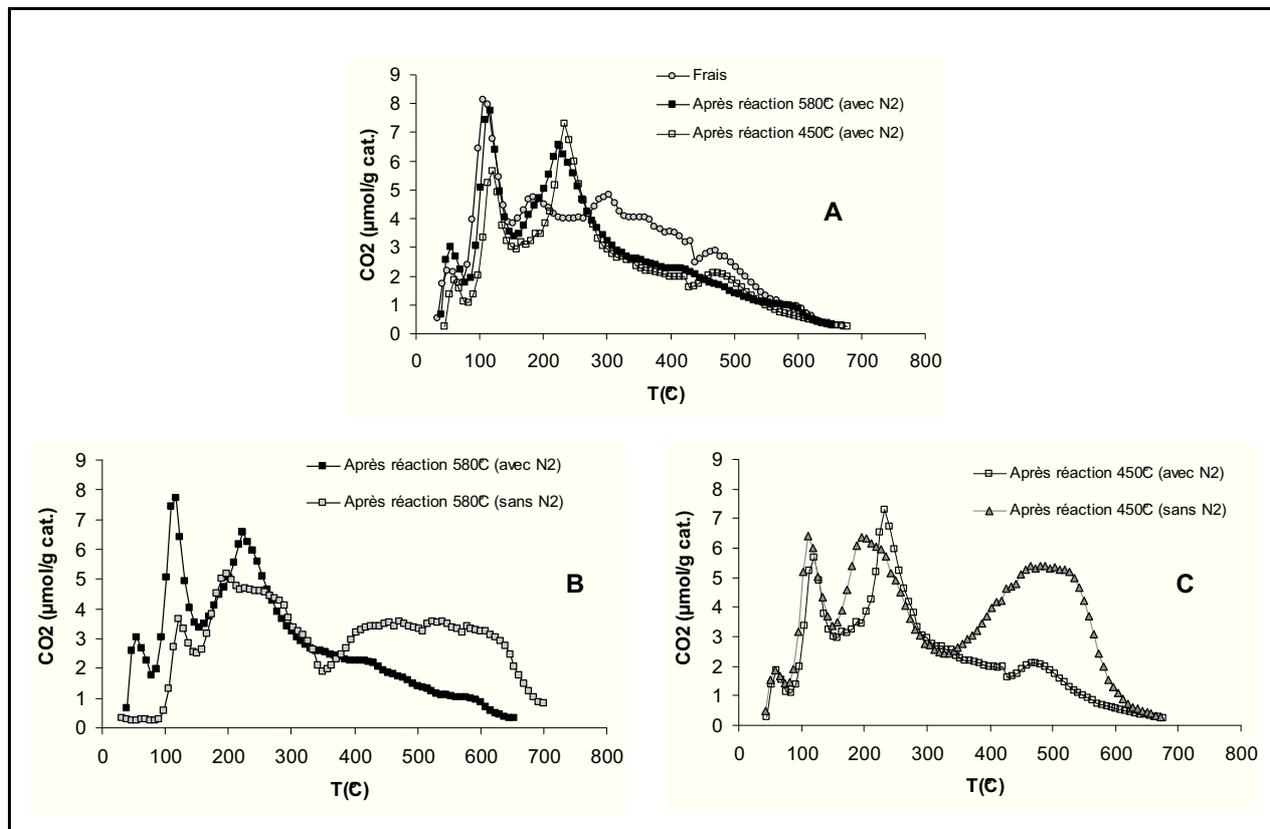


Fig. VI-18 : Désorption en température programmée (DTP). **A** – Comparaison entre le catalyseur frais et les catalyseurs « après réaction avec N₂ » utilisés en conditions REGR à 580°C et 450°C ; **B** – comparaison de la DTP « après réaction 580°C avec et sans N₂ » ; **C** – comparaison de la DTP « après réaction 450°C avec et sans N₂ ».

Ce qui distingue les courbes de DTP de l'échantillon frais avec celles des échantillons « après réactions purgés» est minime (Fig. VI-18 A) :

- un pic intense de désorption à 230°C existe sur les catalyseurs après réaction mais pas sur le catalyseur frais ;
- un pic peu intense à 470°C est présent sur les courbes des catalyseurs frais et après réaction à 450°C, mais pas sur celle du catalyseur après réaction à 580°C.

La quantification donne une désorption totale de 225 $\mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$ pour chaque analyse, correspondant à $\sim 0.3\%$ de C ($\text{g}/\text{g}_{\text{cat}}$). La même quantité de carbone a été analysée par analyse élémentaire : $\sim 0.3\%$ de C ($\text{g}/\text{g}_{\text{cat}}$) et $\sim 0.3\%$ de H ($\text{g}/\text{g}_{\text{cat}}$), pour tous les catalyseurs.

Les Fig. VI-18 B et C montrent la DTP pour les catalyseurs «après réaction 580°C avec et sans N_2 » et «après réaction 450°C avec et sans N_2 », respectivement. Quelle que soit la température de réaction (580°C ou 450°C), une différence significative se vérifie quand les catalyseurs ne sont pas purgés avec du N_2 . Pour des températures de DTP comprises entre 300°C et 700°C, ceux-ci conduisent à deux fois plus de CO_2 désorbé (Tab. VI-10).

Tab. VI-10 : Quantification de la quantité de CO_2 désorbé en DTP pour des températures comprises entre 300°C et 700°C. Catalyseurs «après réaction avec et sans N_2 ».

Tests catalytiques	CO_2 ($\mu\text{mol}/\text{g}_{\text{cat}}$)
450°C (avec N_2)	77
580°C (avec N_2)	78
450°C (sans N_2)	155
580°C (sans N_2)	152

Pour les catalyseurs «après réaction 580°C sans N_2 » et «après réaction 450°C sans N_2 », la quantité de CO_2 désorbé est similaire ($\sim 155 \mu\text{mol CO}_2/\text{g}_{\text{cat}}$), mais le profil de température est différent : le catalyseur «après réaction 450°C sans N_2 » présente un maximum à 470°C, mais à partir de 630°C, le CO_2 n'est plus désorbé. Par ailleurs, le catalyseur «après réaction 580°C sans N_2 » présente un pic qui traîne jusqu'à 630°C, mais à 700°C, le CO_2 continue à être désorbé. Ces espèces (carbonates et C_xH_y) désorbées à partir de 300°C sont les responsables de la désactivation réversible illustrée dans la Fig. VI-17.

De façon à vérifier si le CO_2 est le seul produit qui désorbe, les catalyseurs « frais » et «après réaction 580°C sans N_2 », ont été analysés par DTP dans une installation *Micromeritics* couplée à un spectromètre de masse (SM) (Fig. VI-19) avec des conditions opératoires similaires à celles du montage classique.

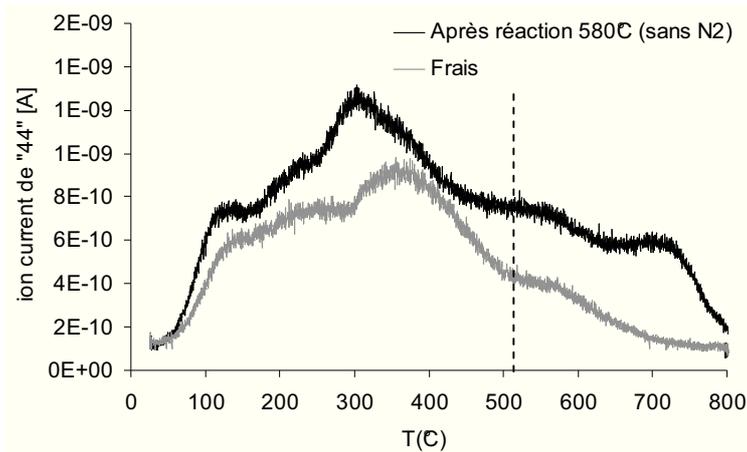


Fig. VI-19 : TPD obtenue pour le montage de *Micromeritics* couplé au SM.

Parmi les différents produits analysés (de masse : 2, 4, 15, 18, 27, 28, 32 et 44), on a seulement obtenu une réponse de 44 (CO_2). Donc, le CO_2 et probablement l' H_2O (piégée avant l'entrée dans le SM), sont les seuls produits de désorption. La légère différence de profil obtenue entre la TPD classique et la TPD par suivi de SM est due au gros volume mort de celui-ci, entre le réacteur et le SM, lequel conduit à un décalage entre la température et le signal.

Pour toutes les situations de la Fig. VI-18 (A, B et C), les catalyseurs ont été caractérisés par oxydation en température programmée (OTP), après la TPD. Cependant, dans aucun des cas il n'a été observé de signal de CO_2 . Ainsi, les carbonates et les espèces C_xH_y (si elles sont présentes) sont désorbés en CO_2 et en H_2O par l'augmentation de la température. La présence d'un milieu oxydant n'est pas nécessaire, et les espèces C_xH_y peuvent désorber par réaction avec les oxygènes du support :



L'indentification des espèces C_xH_y est donc très difficile à déterminer.

Les catalyseurs «frais», «après réaction 580°C sans N_2 », et «après réaction 450°C sans N_2 », ont été analysés par spectroscopie infrarouge. Cette technique nous permet de déterminer les types de carbonates (Fig. VI-20 et Tab. VI-11) qui se forment pendant la réaction. Les Fig. VI-21 A, B et C illustrent les résultats obtenus dans la région des carbonates ($< 1700 \text{ cm}^{-1}$) pour les différents échantillons.

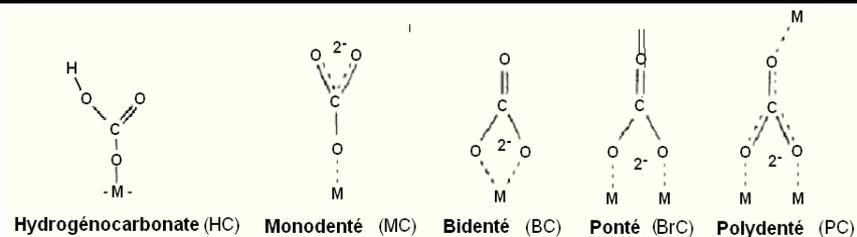


Fig. VI-20 : Type de carbonates [1].

Tab. VI-11 : Température de désorption et $\Delta\nu_3$ caractéristiques pour chaque type de carbonate.

Type de carbonates	$\Delta\nu_3$ (cm ⁻¹) (*)	Température de désorption (C) (*)
Hydrogénocarbonates (HC)	< 200	100
Monodenté (MC)	100	< 100
Bidenté (BC)	~ 150 – 400	< 200
Ponté (BrC)	> 400	< 250
Polydenté (PC)	< 150	> 300

(*) Données fournis pour le laboratoire LCS (Caen), extrait de [1].

Les résultats montrent que tous les échantillons (frais et après réaction) présentent des spectres presque similaires, ce qui indique que les carbonates ne dépendent pas des paramètres de la réaction, car ils sont déjà présents sur le catalyseur « frais ». Cependant seuls les carbonates du type *ponté*, ont été observés pour les catalyseurs qui ont subi la réaction (Fig. VI-21 **B** et **C**). Ceux-ci présentent des bandes situées à 1580 cm⁻¹ et à 1360 cm⁻¹ pour le catalyseur «après réaction 450°C sans N₂», et à 1591 cm⁻¹ et à 1351 cm⁻¹ pour le catalyseur «après réaction 580°C sans N₂». Dans les deux cas, les bandes ont disparu à 250°C/300°C, cependant c'est dans le cas de la réaction à 450°C que ces espèces sont le plus fortement adsorbées ($\Delta\nu_3$ plus petit). Si l'on compare avec la TPD classique, ces espèces correspondent probablement au pic situé à 230°C (Fig. VI-18 **A**, **B** et **C**), qui n'a pas été observé pour le catalyseur « frais ».

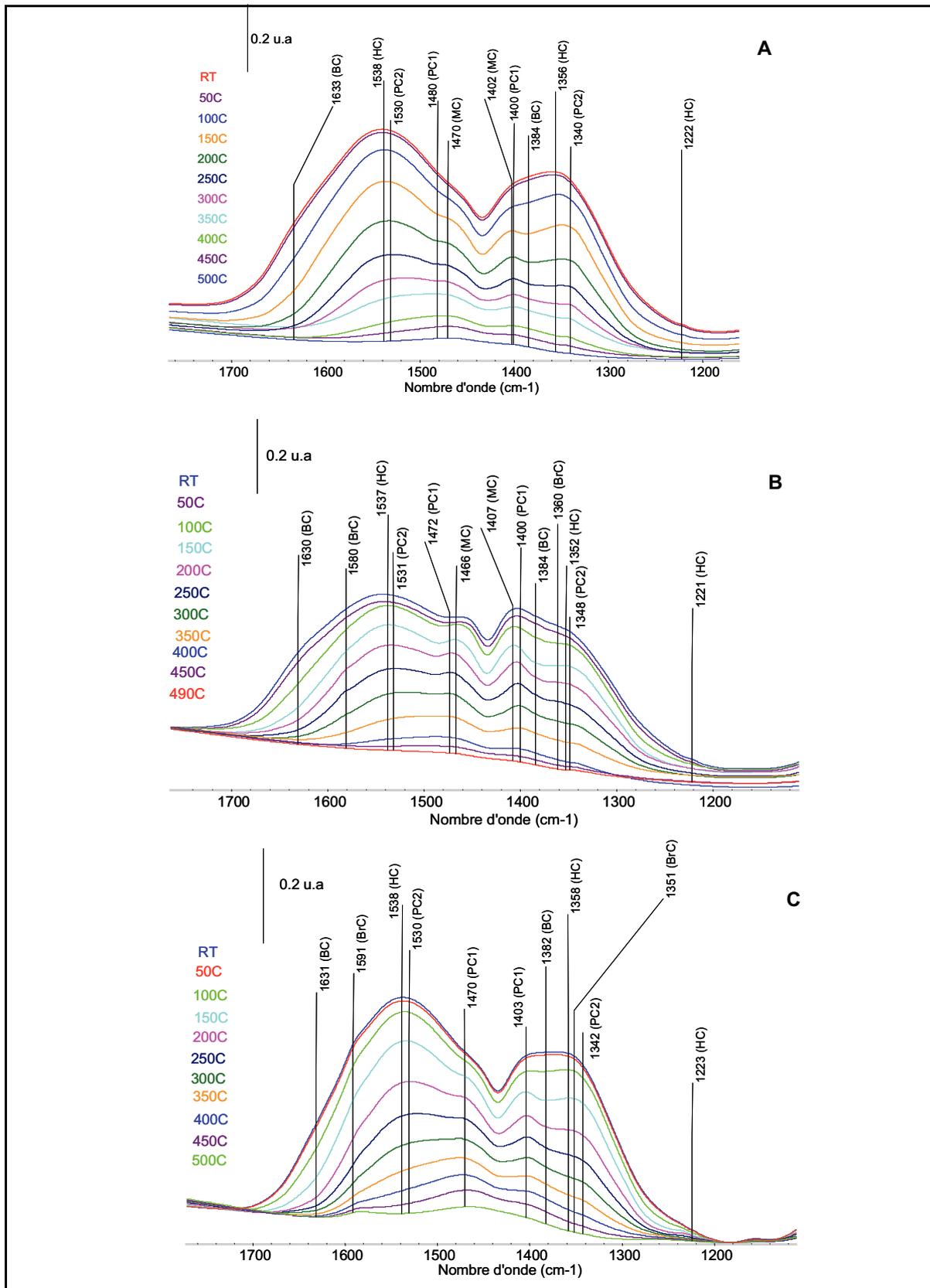


Fig. VI-21 : Analyse par infrarouge (de 1200 cm⁻¹ à 1700 cm⁻¹) des catalyseurs : **A** – frais ; **B** – « après réaction 580C sans N₂ », et **C** – « après réaction 580C sans N₂ ».

VI.2.1.b. *Analyse in-situ*

Afin d'évaluer le comportement des espèces de surface face aux différents types de régénération (désactivation réversible), une analyse in-situ par infrarouge a été réalisée dans l'installation *operando*: le premier jour, le catalyseur a été soumis à 340 min de manipulation en conditions REGR à 580°C, suivie d'un refroidissement jusqu'à température ambiante ; le deuxième jour, le catalyseur a été activé sous flux réactionnel jusqu'à température de réaction (580°C). Une fois la réaction stabilisée, le temps de réaction (TOS) a été initié ; après 140 min, tous les réactifs ont été coupés, et le catalyseur a été balayé sous flux de 21% d'O₂ dans l'Ar pendant ~ 40 min ; ensuite les conditions standards REGR sont rétablies. Ce mode opératoire a été appliqué durant toute la manipulation pour les différents types de coupure : Ar + O₂ (20%) ; Ar seul, et enfin Ar + O₂ (1.0%) + CO₂ (13.5%) + H₂O (12.0%), Fig. VI-22. Chaque coupure et chaque rétablissement des conditions standard REGR (barres qui ne sont pas identifiées dans la Fig. VI-22), ont été réalisés durant 40 min.

Les Fig. VI-22 et Fig. VI-23 montrent respectivement l'évolution quantitative et qualitative des espèces de surface pendant les coupures et le rétablissement des conditions REGR.

Les résultats montrent que pendant la coupure des réactifs, les espèces C_xH_y ont pratiquement disparu en moins de 2 min, quel que soit le type de coupure effectuée. Par ailleurs, les espèces carbonates restent toujours en surface dans une proportion qui dépend du type de coupure. Par exemple, en présence de CO₂ et H₂O, les carbonates restent en quantité plus importante qu'en présence d'Ar seul ou en présence de 21% d'O₂ (meilleur prétraitement pour enlever les carbonates). Ces résultats confirment les résultats précédents : le simple passage d'un gaz inerte est suffisant pour «nettoyer» la surface des espèces C_xH_y.

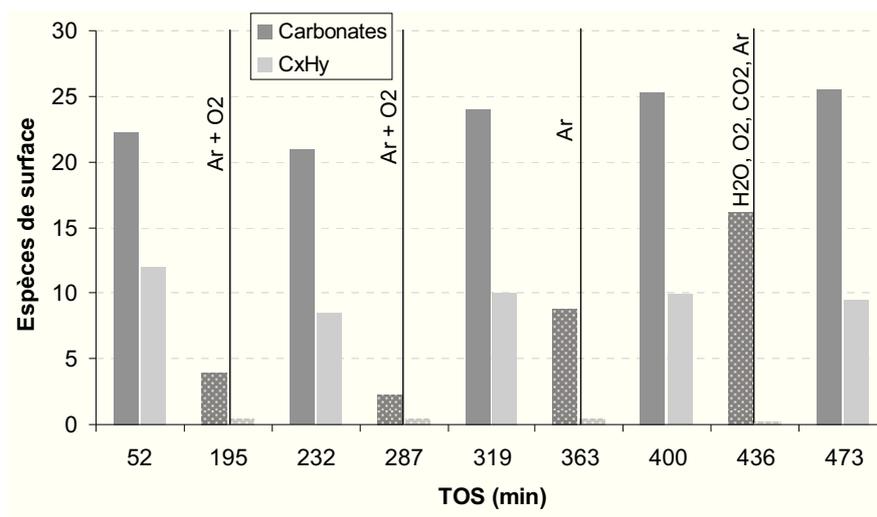


Fig. VI-22 : Evolution quantitative des espèces de surface pendant la manipulation de l'installation *operando* (de 0 min à 473 min). Valeurs moyennes. T = 580°C.

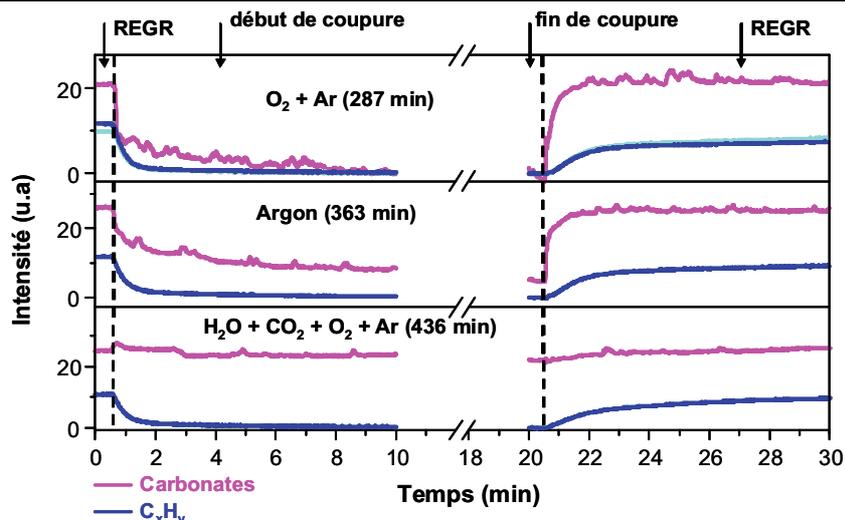


Fig. VI-23 : Evolution qualitative des espèces de surface pendant les trois types de coupure des réactifs dans l'installation *operando*. T = 580°C.

La Fig. VI-24 présente l'évolution de H₂ et de CH₄ ainsi que la conversion des réactifs (à droite) pendant les coupures.

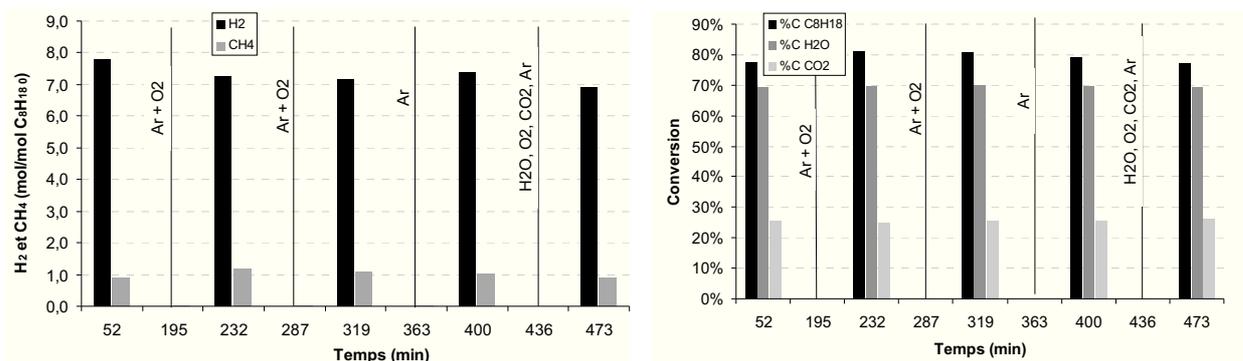


Fig. VI-24 : Evolution de l'H₂ et du CH₄ (à gauche) et de la conversion des réactifs (à droite) pendant la manipulation de l'installation *operando* (de 0 min à 473 min). Valeurs moyennes.

A part la première coupure (195 min), qui a mené à une amélioration de la conversion de C₈H₁₈ (de 77% pour 81%), les autres coupures ont baissé légèrement la conversion de C₈H₁₈, contrairement à ce qui a été observé pour le réacteur tubulaire (Fig. VI-17). Ces résultats s'expliquent de la façon suivante : avant la première coupure, le catalyseur a subi l'activation sous flux réactionnel, où il y a forcément un dépôt d'espèces C_xH_y (12.0 u.a) beaucoup plus intense (Fig. VI-22) ; après le « nettoyage » de la surface, avec Ar+O₂ (195 min), et rétablissement des conditions REGR (232 min), ces espèces sont moins nombreuses, ce qui conduit à l'amélioration de l'activité. Dans les autres cas, le « nettoyage » de la surface ne conduit pas à une amélioration parce que l'effet de la désactivation irréversible prédomine sur l'effet de la désactivation réversible. Ce phénomène n'a pas été vérifié

dans le cas du réacteur tubulaire, car les temps de réaction et de régénération ont été beaucoup plus élevés (420 min et toute la nuit, respectivement), que ceux de l'installation *operando* (40 min).

Une fois la manipulation précédente de 473 min terminée (Fig. VI-22), on a laissé refroidir le réacteur en conditions REGR jusqu'à 450°C, et après 30 min de stabilisation, on a mesuré les espèces de surface. Ensuite on a effectué une coupure de tous les réactifs, pendant 75 min, et on est revenu aux conditions normales REGR à 450°C (Fig. VI-25).

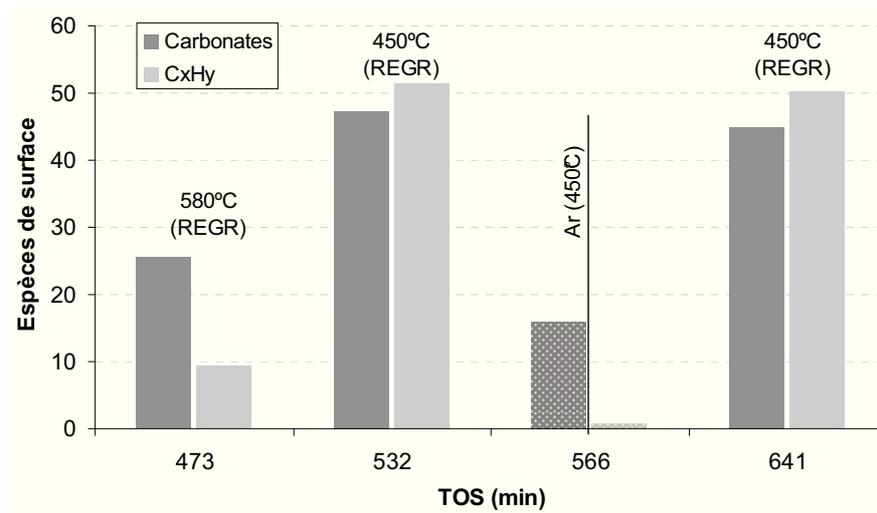


Fig. VI-25 : Evolution des espèces de surface (carbonates et C_xH_y) pendant la manipulation dans l'installation *operando* (de 473 min à 641 min).

Les résultats montrent qu'en baissant la température de 580°C à 450°C, la quantité de carbonates est multipliée par 2, et celle des espèces C_xH_y est multipliée par 5. Ce qui indique que, pour des températures basses, la désactivation réversible représente un « poids » plus grand.

Pendant la coupure de tous les réactifs, les carbonates et les espèces C_xH_y baissent considérablement. Le rétablissement des conditions standards (à 641 min) montre aussi une diminution de ces espèces par rapport au début (à 532 min).

La désactivation *réversible* est alors associée au dépôt des espèces C_xH_y à la surface du catalyseur, espèces qui sont facilement enlevées par le simple passage d'un gaz inerte à température de réaction.

VI.2.2. Désactivation irréversible

La désactivation irréversible correspond aux effets de frittage du catalyseur, notamment à la perte de surface métallique active, due au grossissement des cristallites et à la perte de surface BET du support. La Fig. VI-26 montre l'évolution de la surface BET et de la dispersion durant la manipulation

de longue durée (5 jours) avec coupure des tous les réactifs pendant la nuit (illustrée précédemment dans la Fig. VI-17).

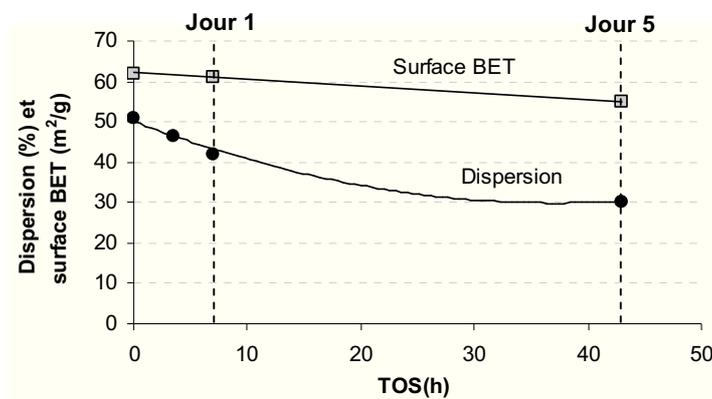


Fig. VI-26 : Evolution de l'aire de surface et de la dispersion durant la manipulation de longue durée (5 jours). Conditions standard REGR (T = 580°C).

L'accessibilité métallique passe de 60% (catalyseur frais) à 51% (correspond à TOS = 0, Fig. VI-17) à cause de l'activation sous flux réactionnel, et passe de 51% à 42% suite au premier jour de manipulation (7h). Par la suite, le grossissement des cristallites ralenti et une stabilisation autour de 30% est observée jusqu'au 5^{ème} jour. La surface BET du catalyseur frais est de 62 m²/g, et à la fin du jour 5, baisse à 55 m²/g. Cette valeur nous a surpris, car après la simulation du vieillissement (800°C, 10% H₂O, 18% O₂ et 72% N₂) du même catalyseur, la surface BET n'avait quasiment pas changé (61 m²/g).

Comme on s'y attendait, la désactivation irréversible, liée aux effets de frittage, s'est produite à cause de la diminution de l'accessibilité de la phase métallique (avec une cinétique rapide au début de la réaction), et à cause de la diminution de la surface BET du support (cinétique plus lente).

VI.2.2.a. Influence de la coupure de l'H₂O et de la coupure du CO₂ sur la dispersion

Afin d'observer l'effet individuel des principaux co-réactifs (H₂O et CO₂) sur la dispersion métallique, on a réalisé trois types de manipulation à 580°C (de 420 min chacune), Fig. VI-27 :

- i) conditions REGR
- ii) coupure du CO₂
- iii) coupure de H₂O

A la fin de chaque manipulation, on a récupéré le catalyseur et on a mesuré la dispersion métallique.

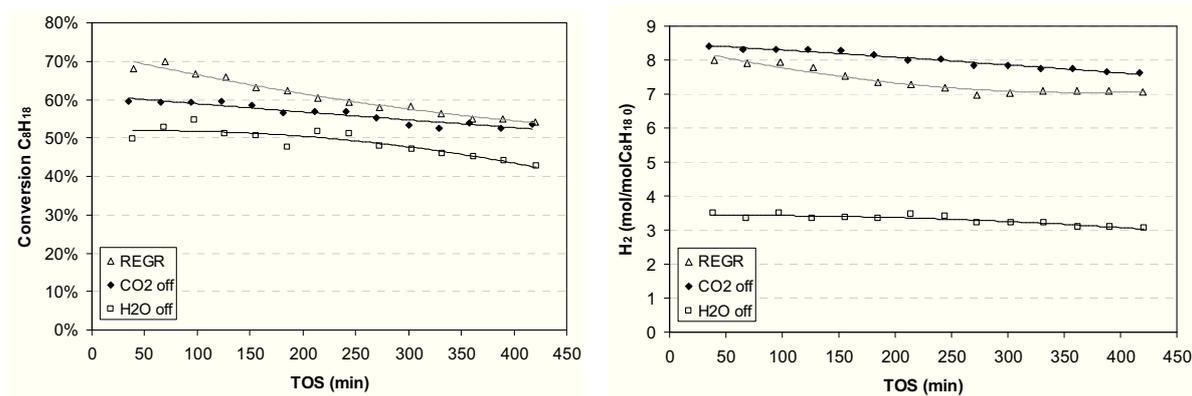


Fig. VI-27 : Evolution de la conversion de C₈H₁₈ (à gauche) et du rendement en H₂ (à droite) dans 3 conditions : i) conditions REGR ; ii) coupure du CO₂ (CO₂ off) ; iii) coupure de l'H₂O (H₂O off)

Les résultats montrent que la désactivation est toujours présente, quelles que soient les conditions réactionnelles. En plus, la dispersion métallique mesurée est similaire dans tous les cas, ~40%. Ainsi, les deux co-réactifs (H₂O et CO₂) ont les mêmes effets sur l'accessibilité métallique.

VI.3. Conclusion

Le but de ce chapitre était de comprendre le rôle des co-réactifs et des espèces de surface sur la performance et sur la désactivation. Ainsi, dans la première partie de ce chapitre, nous avons étudié, en régime transitoire, le comportement du catalyseur après coupure d'un (ou plusieurs) réactif dans l'alimentation. Deux types de réacteurs ont été utilisés : un réacteur classique tubulaire à lit fixe (pilote du LACCO, Poitiers) et un système IRTF transmission *operando* (pilote du LCS, Caen).

Pour les conditions standards REGR (580°C), la conversion de C₈H₁₈ dans le système *operando* (96%) est supérieure à celle du réacteur tubulaire (74%), ce qui a compliqué la comparaison directe entre les deux réacteurs, spécialement en termes de quantification de la phase gaz. De plus, il existe une conversion optimale de C₈H₁₈ pour la production de H₂ qui se situe entre les deux conversions annoncées. Cependant, d'un point de vue qualitatif, les mêmes évolutions ont été observées en phase gaz pendant la coupure des réactifs et au rétablissement des conditions normales.

L'absence de CO₂ favorise la réaction de vaporeformage (conversion de H₂O augmente), et freine la réaction de reformage à sec (le rendement en CO diminue). Cependant, l'effet du CO₂ sur la production d'H₂ n'est pas linéaire et dépend d'autres variables, notamment de la conversion de C₈H₁₈ et de la quantité de CH₄ produit. Ainsi, pour des conversions élevées de C₈H₁₈ (> 80%), la présence de CO₂ conduit à une augmentation du rendement en H₂, mais pour des conversions modérées-basses, sa présence conduit à une diminution de H₂. Ce phénomène, prévu par nos calculs thermodynamiques, écarte l'idée initiale que le CO₂ puisse jouer un rôle de compétition dans la production d'H₂.

En l'absence de H₂O, le rendement en H₂ chute significativement et le CO augmente avec un rapport H₂/CO inférieur à l'unité, montrant la participation de la réaction de reformage à sec. Pendant

la coupure de H₂O, il y a une diminution progressive du rendement en H₂. Ce type de désactivation n'a pas été observé pendant la coupure de CO₂, où H₂ est resté stable. Ceci indique que la coupure de H₂O est plus agressive pour le système, et qu'elle a aussi des conséquences plus irréversibles (mauvais rétablissement des conditions REGR). Les espèces C_xH_y de surface sont les responsables de ce phénomène. On a montré que les espèces C_xH_y ont doublé après la transition REGR/coupure de l'H₂O, et qu'après le rétablissement des conditions normales, les espèces C_xH_y ne sont pas revenues à la valeur initiale. Donc, la présence de H₂O évite l'accumulation des espèces C_xH_y sur la surface du catalyseur (effet de « nettoyage »). Durant l'absence d'H₂O, ce mécanisme est stoppé, ce qui conduit à une accumulation irréversible des espèces C_xH_y.

Nous avons observé qu'en l'absence de H₂O et/ou de CO₂, les espèces carbonates à la surface du catalyseur diminuent, ce qui indique la contribution de ces co-réactifs à leur formation. Cependant, aucune corrélation n'a été établie entre les espèces carbonates et l'activité et/ou la désactivation. Les carbonates sont indépendants de la conversion de C₈H₁₈. Par ailleurs, les espèces C_xH_y augmentent au fil du temps de réaction, surtout après la coupure de l'H₂O et/ou après la coupure simultanée du CO₂ et de l'H₂O. Ces espèces sont directement en corrélation avec la conversion de C₈H₁₈, et donc responsables en partie de la désactivation du catalyseur.

L'effet des co-réactifs à basse température de réaction (450°C) a été différent dans certains cas de celui observé à 580°C. Deux phénomènes à souligner : *i*) Après la coupure de CO₂ et le rétablissement des conditions REGR, il se vérifie que les quantités d'H₂ produite et la quantité de C₈H₁₈ consommé sont supérieures à celles du début de la réaction REGR. Quand le catalyseur est soumis à la coupure de CO₂, la production d'H₂ augmente, et la phase métallique du catalyseur se trouve plus réduite, ce que l'activation sous flux réactionnel à 450°C ne permet pas ; *ii*) l'H₂O joue un rôle primordial sur l'activité et la stabilité du catalyseur à 580°C ; à basses températures elle ne joue un rôle que sur l'activité, car la coupure de H₂O n'a provoqué aucune diminution des performances lors du rétablissement des conditions REGR. Probablement la mobilité de H₂O sur le support reste-t-elle limitée à cette température.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons montré qu'il existe 2 types de désactivation : une *réversible*, et une autre *irréversible*. La désactivation *réversible* est associée au dépôt des espèces C_xH_y à la surface du catalyseur, espèces qui sont facilement enlevées par le simple passage d'un gaz inerte à température de réaction. Par ailleurs, la désactivation *irréversible* est associée aux effets de frittage. Ainsi, après 43 h de manipulation effective :

- i) la dispersion métallique passe de 51% à 30%, présentant surtout une cinétique rapide au début de la réaction. L'H₂O et le CO₂ ont des effets similaires sur l'accessibilité métallique;
- ii) la surface BET diminue, passant de 62 à 55 m²/g (cinétique lente).

Les types de carbonates formés après la réaction sont quasiment similaires au catalyseur frais, avec toutefois la particularité des espèces *pontées* seulement caractéristiques des réactions à 580°C et 450°C. Cependant, comme l'avons dit précédemment, aucune corrélation n'a été établie entre les espèces carbonates et l'activité et/ou la désactivation.

VI.4. Références bibliographiques

1. Lavalley, J. C.; *Catalysis Today*, 27 (1996) 377-401

Chapitre VII

Study of the main reactions involved in reforming of exhaust gas recirculation (REGR) for gasoline engines

VII. Study of main reactions involved in reforming of exhausts gas recirculation (REGR) for gasoline engines

Abstract

In a previous chapter, we have demonstrated that 1wt% Rh supported on $ZrO_2(73.8 \text{ wt\%})-La_2O_3-Nd_2O_3-Y_2O_3(26.2\text{wt\%})$ is a catalyst that exhibits a high activity and stability in REGR conditions. The purpose of the present study was to investigate the main reactions involved in REGR conditions in the presence of this catalyst: steam reforming (SR), dry reforming (DR) and methane formation. Isooctane (C_8H_{18}) was used as a molecule representative of gasoline, and N_2 , H_2O , CO_2 and O_2 were used to represent the model exhaust gases.

A reaction scheme of non-elementary steps was proposed for REGR conditions. Based on the simulation of individual reactions (SR, DR and methane formation) at 450°C, 520°C and 580°C, the complex system can be described in three consecutive steps: reforming reactions, which lead to H_2 and CO_2 as primary products; reverse water gas shift (RWGS), which leads to CO as secondary product; and finally the methanation reactions, specially with CO, which lead to CH_4 as tertiary product.

A thermodynamic model based on the minimization of the Gibbs free energy, taking into account the C_8H_{18} conversion, was used to explain some effects occurring during the reaction in REGR conditions.

Keywords: REGR; steam reforming; dry reforming; methanation; hydrogen production; isooctane; thermodynamic model.

Results

REGR reaction involves a complex system of chemical reactions, in which primary reactions lead to the decomposition of the hydrocarbon, while many secondary reactions may also take place between the different products and the reactants (Tab. VII-1). However, the main catalytic reactions are steam reforming (1), water gas shift (3), dry reforming (4), partial oxidation (5) and total oxidation (6). Steam reforming (1) is normally written with CO as product, but the hydrocarbon can be also steam reformed directly to CO_2 and H_2 (2) [1-3]. Nevertheless, in the case of gasoline engines (without extra air added), the amount of O_2 (1 vol. %) is not important enough to consider the oxidation reactions as significant. In addition, during blank test in REGR conditions, it was observed that C_8H_{18} oxidation reactions occur mainly in homogeneous gas phase with a C_8H_{18} conversion of around 6 % ($\approx 3\%$ for partial oxidation (5) and $\approx 3\%$ for total oxidation (6)).

Methane is a typical product associated with the reforming reactions, and may result from the secondary reaction between H_2 and CO, (7) and/or (8), or H_2 and CO_2 (9) or directly from hydrocarbon decomposition (10) or hydrogenolysis (11) [4].

Tab. VII-1 : Main reactions resulting from REGR system.

Reaction	Equation of reaction	Reaction n°
Steam reforming (SR1)	$C_8H_{18} + 8H_2O \rightarrow 8CO + 17H_2$	(1)
Steam reforming (SR2)	$C_8H_{18} + 16H_2O \rightarrow 8CO_2 + 25H_2$	(2)
Water gas Shift (WGS)	$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$	(3)
Dry reforming (DR)	$C_8H_{18} + 8CO_2 \rightarrow 16CO + 9H_2$	(4)
Partial oxidation (POx)	$C_8H_{18} + 4O_2 \rightarrow 8CO + 9H_2$	(5)
Complete oxidation (COx)	$C_8H_{18} + \frac{25}{2}O_2 \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$	(6)
Methanation from CO (a) (MetCO a)	$CO + 3H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$	(7)
Methanation from CO (b) (MetCO b)	$2CO + 2H_2 \leftrightarrow CH_4 + CO_2$	(8)
Methanation from CO ₂ (MetCO ₂)	$CO_2 + 4H_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O$	(9)
Decomposition (Decom)	$C_nH_m \rightarrow CH_4 + C_{n-1}H_{m-4}$	(10)
Hydrogenolysis (HYD)	$C_nH_m + H_2 \rightarrow CH_4 + C_{n-1}H_{m-2}$	(11)

The aim of this chapter is to evaluate the impact of steam and dry reforming reactions on the product distribution and more especially on hydrogen yield obtained in REGR conditions and to determine which reactions are responsible for methane production that has to be avoided as far as possible in order to maximize the hydrogen yield. In a first paragraph, it will be verified that the reactions are not limited by diffusional effects in the reaction conditions chosen. In a second part, the steam and dry reforming as well as the reforming of the exhaust gas recirculation reactions will be carried out by varying the contact time in order to establish the reaction pathways. In a third part, methane being a key product to optimize the hydrogen yield, the reactions responsible for methane formation as well as those leading to its transformation will be studied. The last part will be devoted to the thermodynamic study in order to separate the kinetic limitations to the thermodynamic ones.

VII.1. Evaluation of possible heat and mass transport limitations

Due to the high temperature at which the reforming reactions take place, the important heat effects, and the important reaction rates, it is possible that diffusional limitations inside the catalyst (internal) and at the boundary layer around the catalyst (external) play an important role on the experimental performance/selectivity observed. In the present work, these effects were investigated at a temperature of 580°C, the highest temperature used for this study.

VII.1.1. Effect of mass transfer

For external mass transfer, the total gas flow rate was varied between 150 and 350 mL/min (lower and upper limits for total gas flow that is possible to obtain in our experimental apparatus) under a constant weight hourly space velocity (WHSV) of 137.8 h^{-1} at 580°C . The conversion of C_8H_{18} was found to be independent of the gas velocity (results not presented), indicating the absence of external mass transfer effects in this flowrate domain.

The internal pore mass transfer resistance was calculated using the Weisz–Prater criterion as given by (12):

$$\frac{r_{obs} \times (n+1) / 2 \times (V_g / S_x)^2 \times \rho_p}{C_{As} \times D_e} < 0.1 \quad (12)$$

where r_{obs} is the observed rate of reaction ; n is the reaction order ; V_g and S_x are the volume and the surface represented by one grain of catalyst, respectively ; ρ_p is the catalyst density; C_{As} is the concentration at the pellet surface ; and D_e is the effective diffusion [5].

The estimated value was lower than 1×10^{-3} for reactions order between 0 and 4, which is much less than 0.1. Thus, this result indicates that the concentration at the catalyst surface is more or less the same as the concentration within its pores. According to Fogler [6], this result is obtained as a consequence of the absence of internal pore diffusion limitations.

VII.1.2. Effect of heat transfer

The external heat transfer was estimated using the equation (13), [7] :

$$\Delta T_{max,particle} = \frac{J_D}{J_H} \times \left(\frac{Pr}{Sc} \right)^{2/3} \times \left(\frac{-\Delta H_r}{C_p \times \rho \times R \times T} \right) \times (P_{As} - P_{Ac}) \quad (13)$$

where $\Delta T_{max,particle}$ is the upper limit of the temperature variation between the gas phase and the surface of the catalyst, ΔH_r is the heat of reaction (22.3 KJ/mol, calculated at thermodynamic equilibrium) and P_{As} e P_{Ac} are the pressures at the particle surface and center, respectively ; Pr and Sc are the Prandtl and Schmidt numbers, respectively ; J_D and J_H are J factors for mass and heat ($J_D/J_H \sim 0.7$) [7], respectively; C_p is the gas heat capacity ; ρ is the gas density ; R is the ideal gas constant ; and T is the reaction temperature surface.

The maximum difference of temperature between the catalyst surface and the bulk can be estimated by considering a completely mass-transfer controlled reaction ($P_{Ac} \gg P_{As}$) due to the external mass transfer resistance [3].

Tab. VII-2 shows the range of values of thermophysical properties like gas-phase (reformate) density, viscosity, heat capacity, and estimated values for mass transfer coefficient at the boundary layer. These values were estimated at 580°C with a total pressure of 1.3 bar.

Tab. VII-2 : Thermophysical and transport properties of the reformat and estimated mass transfer coefficient at the boundary layer. T = 580°C. P = 1.3 bar.

Gas density (Kg/m ³)	0.46
Gas viscosity (cP)	0.036
Gas heat capacity (cal/mol K)	8.4
Gas thermal conductivity (W/m K)	0.090
Isooctane diffusivity (cm ² /s)	0.32
Schmidt number (using isooctane diffusivity)	2.5
Prandtl number	0.57
Reynolds number	0.065
Mass transfer coefficient (mol.s ⁻¹ .cm ⁻² .atm ⁻¹)	6.1×10 ⁻⁴

Considering that the key component to make these calculations is isooctane, the maximum temperature gradient through the boundary layer is about 3°C, which shows that the temperature is more or less uniform between the gas phase and the catalyst.

The internal heat transfer limitation was determined using (14) [7] :

$$\Delta T_{\max, film} = \frac{(-\Delta H_r)}{\lambda_e} D_e C_{As} \quad (14)$$

where $\Delta T_{\max, film}$ is the upper limit of temperature difference between the bulk and the surface of the catalyst ; and λ_e is the thermal conductivity of the non-porous solid.

The maximum temperature gradient through the film layer is 0.02°C, which assure the absence of internal heat transfer.

VII.2. Reforming reactions (SR, DR and REGR)

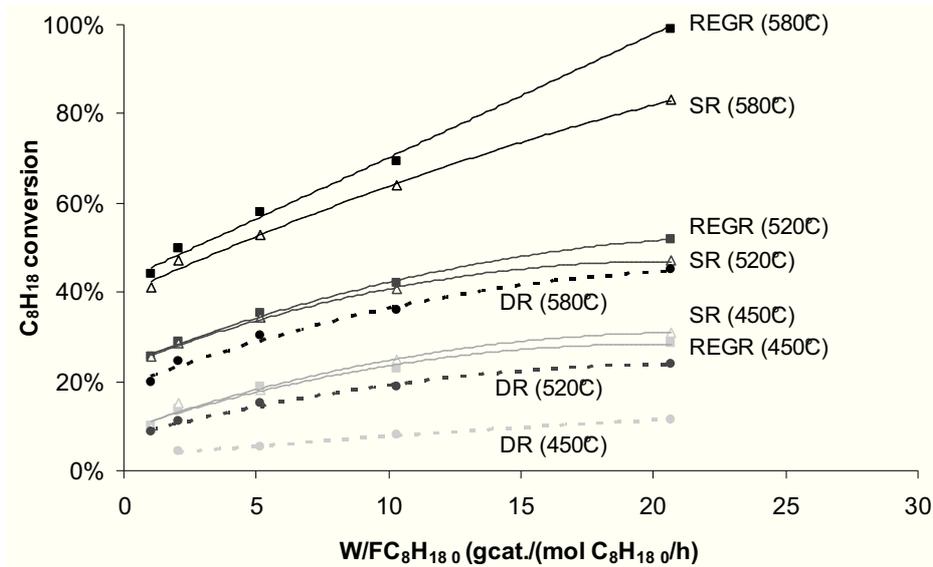
Steam and dry reforming reactions were studied at different temperatures in order to identify the individual contributions of H₂O and CO₂ in the reforming of exhaust gas recirculation, using various catalyst mass. Three reaction conditions were used (Tab. VII-3) :

- i) *Steam reforming (SR)*: in the presence of all the reactants of REGR conditions except CO₂ and O₂, replaced by nitrogen gas. The inlet partial pressure of C₈H₁₈ and H₂O were maintained constant ;
- ii) *Dry reforming (DR)*: in the presence of all the reactants of REGR conditions except H₂O and O₂, replaced by nitrogen gas. The inlet partial pressure of C₈H₁₈ and CO₂ were maintained constant ;
- iii) *Reforming of exhaust gas reforming (REGR)*.

Tab. VII-3 : Reaction composition for REGR, SR and DR.

	C ₈ H ₁₈	H ₂ O	CO ₂	O ₂	N ₂
REGR	2.2%	12.0%	13.5%	1.0%	71.3%
SR	2.2%	12.0%	—	—	85.8%
DR	2.2%	—	13.5%	—	84.3%

This study was carried out by using a fixed flow rate of the feed and changing the amount of the catalyst in the range of 15 mg– 300mg at 450°C, 520°C and 580°C. Each experimental run used a fresh catalyst and was carried out for 2 h time-on-stream for each mass and temperature. The experimental points were collected at 50 min of reaction, which minimizes the effect of catalyst deactivation, which always occurs. Fig. VII-1 shows the variation of C₈H₁₈ conversion with the ratio of weight of catalyst to C₈H₁₈ flow rate ($W/F_{C_8H_{18}0}$) in the range of 1.0– 21.0 gcat/mol C₈H₁₈ 0/h at reaction temperatures of 450°C, 520°C and 580°C.


Fig. VII-1 : Isooctane conversion as a function of contact time ($W/F_{C_8H_{18}0}$) at 450°C, 520°C and 580°C for REGR, SR and DR conditions.

From this figure, it can be seen that the increase in the contact time ($W/F_{C_8H_{18}0}$) results in an increase in C₈H₁₈ conversion but the conversion reaches a plateau for the highest W/F values in the majority of reaction conditions : at 450°C (REGR, SR, DR), 520°C (REGR, SR, DR) and 580°C (DR). This indicates that C₈H₁₈ conversion depends on the catalyst mass and approaches the equilibrium conversion for the highest $W/F_{C_8H_{18}0}$. This phenomenon is not observed for REGR and SR conditions at 580°C. In the specific case of REGR, a linear correlation between the conversion and the contact time was observed in the whole W/F range, and a C₈H₁₈ conversion of 100% was achieved for $W/F_{C_8H_{18}0}$ of 21 gcat/mol C₈H₁₈ 0/h.

At low contact times, REGR and SR conditions lead to similar C_8H_{18} conversion whatever the temperature, which means that the presence of CO_2 and O_2 (in REGR conditions) do not have any impact on the catalyst activity at the beginning of the reaction. Consequently, the reaction between C_8H_{18} and H_2O (steam reforming) occurs in the same way in the presence or not of CO_2 and O_2 . When the contact time increases, especially at $580^\circ C$, the C_8H_{18} conversion increases in a larger extent in the presence of CO_2 , O_2 and H_2O together, compared to the conversion obtained by steam reforming.

Lastly, Fig. VII-1 shows that, whatever the temperature, the conversion reached in the dry reforming (DR) condition is always lower than those obtained by SR and REGR conditions, and this trend is more pronounced as the W/F is important.

In the following, the three reaction conditions (SR, DR and REGR) will be studied more in details.

VII.2.1. Steam reforming (SR)

Fig. VII-2 shows product selectivities (H_2 , CO , CO_2 and CH_4) as a function of the C_8H_{18} conversion obtained for different contact times at $450^\circ C$, $520^\circ C$ and $580^\circ C$, for SR conditions.

From this figure, it can be seen that product selectivity does not depend directly on temperature: whatever the temperature, the product selectivity as a function of the conversion follows the same evolution. H_2 appears to be a primary product, since its selectivity decreases with contact times. CH_4 is at least a secondary product, its selectivity increasing with contact time and no CH_4 being produced for low values of conversion. This result indicates that CH_4 is probably not produced directly by C_8H_{18} decomposition or hydrogenolysis.

Surprisingly, CO_2 seems to be a primary product and CO a secondary product. The H_2 and CO_2 selectivities are around 23 and 6 mol/mol, respectively, for a C_8H_{18} conversion extrapolated at 0%. It means that for SR conditions the major reaction occurring is probably the following (2): $C_8H_{18} + 16H_2O \rightarrow 8CO_2 + 25H_2$ which leads to selectivities close to those observed experimentally (25 and 8 for H_2 and CO_2 respectively).

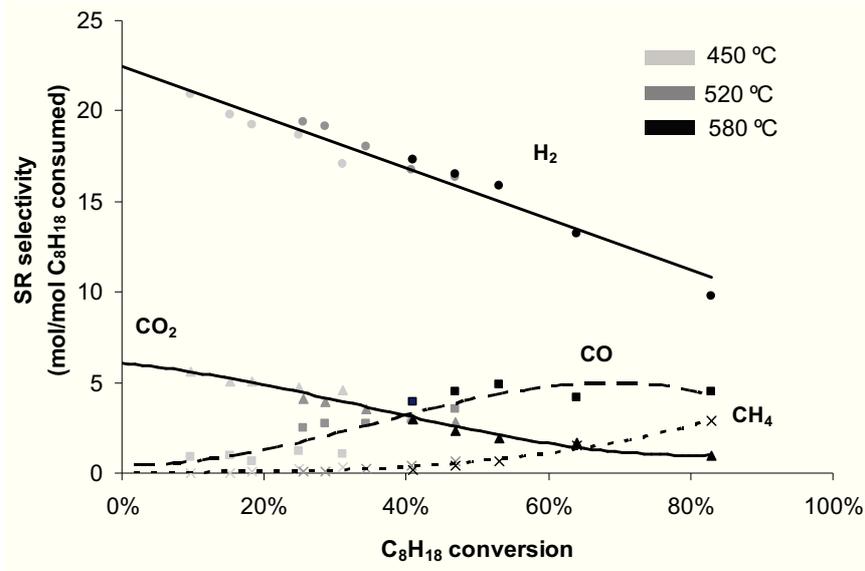
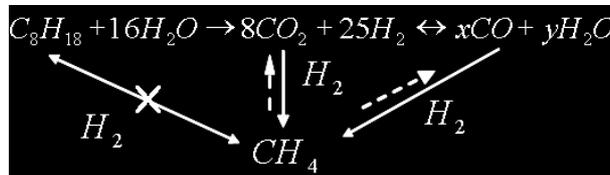


Fig. VII-2 : Selectivity as a function of isooctane conversion at 450°C, 520°C and 580°C for SR conditions. Data obtained a different contact times.

From these results, the following reaction scheme can be proposed, considering that CO, as secondary product, comes from reverse water gas shift reaction (RWGS) and CH₄ from CO₂ or CO :



VII.2.2. Dry reforming (DR)

Fig. VII-3 shows the product selectivities (H₂, CO, CO₂ and CH₄) as a function of the C₈H₁₈ conversion obtained in DR conditions for different contact times at 450°C, 520°C and 580°C.

This figure shows that at 450°C and 520°C, the selectivity to CO decreases with C₈H₁₈ conversion whereas at 580°C it is independent on the conversion. Consequently, in these conditions, selectivity to CO seems to depend directly on temperature. On the other hand, the selectivity to H₂ shows to be independent on both the conversion and the temperature. In average, the selectivities to H₂ and to CO are around 7 and 17 mol/mol, respectively, which is close to what is given by the reaction (4): $C_8H_{18} + 8CO_2 \rightarrow 16CO + 9H_2$. The possibility of RWGS reaction may slightly increase the selectivity to CO and decrease that to H₂. However, the amount of H₂O calculated by O atomic balance, is always close to zero.

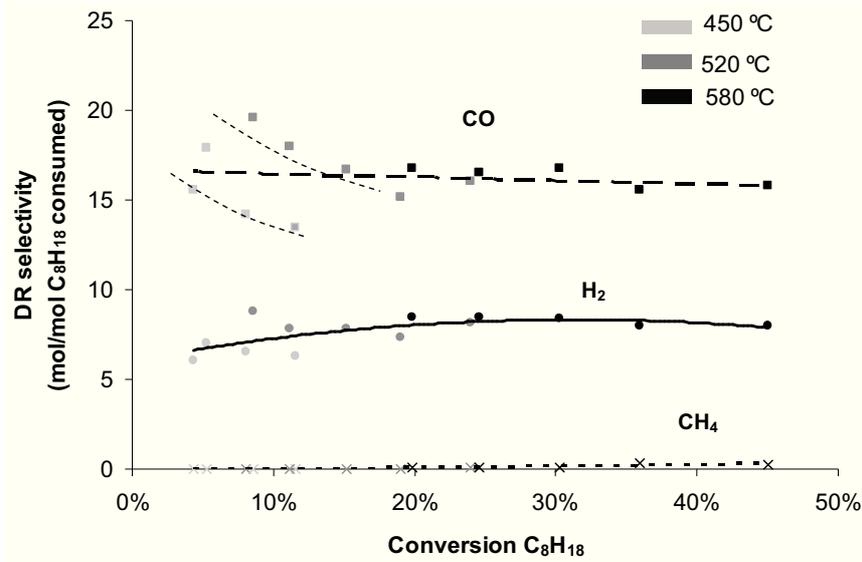
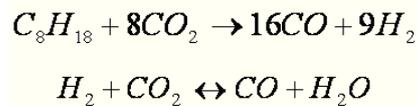


Fig. VII-3 : Isooctane conversion as a function of selectivity at 450°C, 520°C and 580°C for DR conditions. Data obtained a different contact times.

The reaction scheme proposed for dry reforming conditions in the present reaction conditions is the following:



VII.2.3. Reforming of exhaust gas recirculation (REGR)

Fig. VII-4 shows product selectivities (H₂, CO, CO₂ and CH₄) as a function of the C₈H₁₈ conversion obtained for different contact times at 450°C, 520°C and 580°C, for REGR conditions.

The selectivity to H₂ decreases for moderate-high C₈H₁₈ conversion (>30%) at 520°C and 580°C, and presents values between those obtained in SR and DR conditions, as expected. Note that at these temperatures, it is not experimentally possible to obtain conversions lower than roughly 30% by decreasing the mass of catalyst. At 450°C, conversions as low as 10% can be reached and an optimum in selectivity to H₂ is evidenced: it increases up to 30% of C₈H₁₈ conversion, and then decreases. This type of evolution was not observed for SR (C₈H₁₈ + H₂O) and DR (C₈H₁₈ + CO₂) at 450°C. Consequently, it is not reasonable to consider that the simultaneous presence of H₂O and CO₂ is at the origin of this phenomenon. The presence of O₂, or more precisely, the possibility of a total oxidation could be a possible explanation: for low C₈H₁₈ conversion, if total oxidation predominates the selectivity to H₂ will converge to zero. Although blank experiments reveal that all O₂ is consumed in homogeneous gas phase, the hypothesis that a part of O₂ reaches the catalyst surface is not excluded. The optimal selectivity to H₂ will be discussed more in details in the next section.

The selectivity to CO increases up to 50% of C₈H₁₈ conversion, and then is constant, as observed for SR and DR conditions. On the other hand, the selectivity to CH₄ increases continuously above 50% of C₈H₁₈ conversion. Thus, for REGR conditions, CH₄ is not a primary product, as it was established

for the experiments in SR conditions. For CO, it is more difficult to conclude if it is a primary or secondary product. It can be inferred that the reaction scheme deduced from the experiments performed on SR and DR conditions can be extrapolated for REGR conditions.

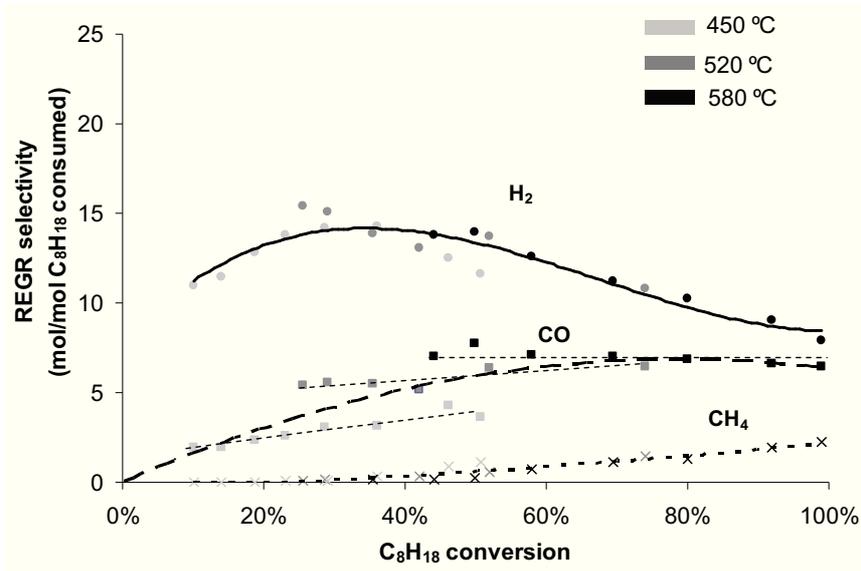


Fig. VII-4 : Isooctane conversion as a function of selectivity at 450°C, 520°C and 580°C for REGR conditions. Data obtained a different contact times.

VII.2.4. Comparison of the H₂ yield in SR, DR and REGR conditions

Fig. VII-5 shows the evolution of the H₂ yield as a function of the C₈H₁₈ conversion obtained for different contact times at 450°C, 520°C and 580°C, for SR, DR and REGR conditions. From this figure, it can be seen that the SR corresponds to the most favorable conditions for H₂ production up to 80% of C₈H₁₈ conversion. Above this value the presence of CO₂ and “O₂” (REGR conditions) becomes beneficial. The DR conditions show that the absence of H₂O induces a drastic decrease in the H₂ yield.

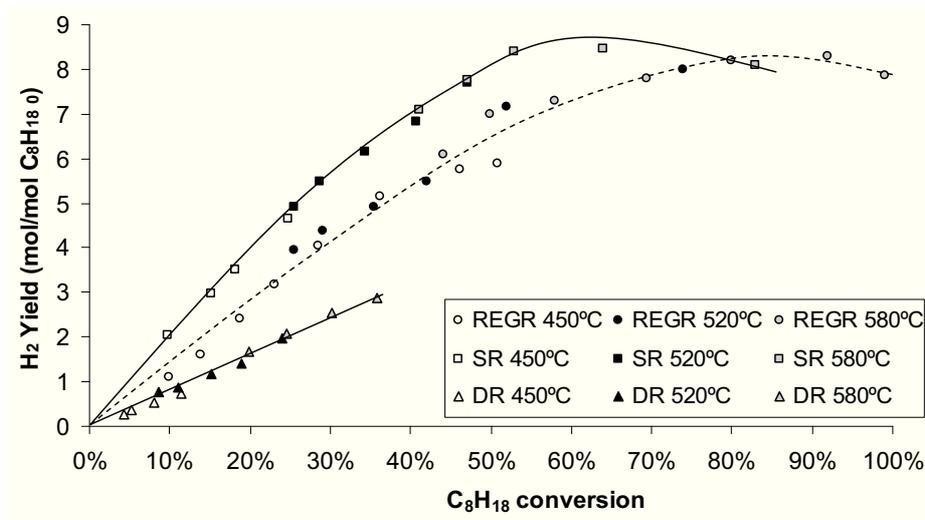


Fig. VII-5 : Isooctane conversion as a function of H₂ selectivity at 450°C, 520°C and 580°C for SR, DR and REGR conditions. Data obtained a different contact times.

VII.3. Reactions involving methane production or consumption

One of the major problems associated with reforming reactions is the formation of methane. H_2 and CH_4 are most of the times thermodynamically and kinetically correlated: if CH_4 formation increases significantly, normally the H_2 production decreases (and *vice-versa*). Consequently, for this type of systems, it is important to find a catalyst that get suppressed all CH_4 formation or is very active for methane conversion. The Rh(1wt%)/ZLNY catalyst used in the present study inhibits partially the formation of CH_4 , since the yield obtained is lower than that calculated at the thermodynamic equilibrium. It has been previously shown that methane is probably not a primary product in REGR conditions. The aim of the present paragraph is to evidence what are the reactions leading to the formation or consumption of methane.

VII.3.1. Methane formation

According to the literature, the formation of CH_4 may result from the reactions between H_2 and CO (MetCO), H_2 and CO_2 (Met CO_2) and H_2 and C_8H_{18} (HYD). These 3 reactions were studied individually in the conditions as close as possible to the REGR conditions (temperature of 580°C, total pressure of 1.3 bar and WHSV of 137.8 h^{-1}). In REGR standard conditions (with C_8H_{18} as reactant), the product distribution obtained at the beginning of the catalytic test are the following: H_2 (14.0 vol%), CO (8.0 vol%) and CH_4 (1.4 vol%). The inlet composition for the study of methane formation reaction was based in this product distribution for H_2 and CO and on the inlet composition in REGR conditions for CO_2 , as detailed in Tab. VII-4. The results are reported in Tab. VII-5.

Tab. VII-4 : Inlet composition (% molar) for REGR or methane formation reactions study.

Reactions :	C_8H_{18}	H_2O	CO_2	O_2	CH_4	CO	H_2	N_2
REGR	2.2%	12.0%	13.5%	1.0%	—	—	—	71.3%
MetCO	—	—	—	—	—	8.0%	14.0%	78.0%
Met CO_2	—	—	13.5%	—	—	—	14.0%	72.5%
HYD	2.2%	—	—	—	—	—	14.0%	83.8%

Tab. VII-5 : Conversion of reactants and product distribution obtained for each reaction (CH₄ formation) after 50 min of time-on-stream at 580°C.

	Conversion (%)			Yield (mmol/min/g _{cat})			
		C ₈ H ₁₈	H ₂ O	CO ₂	H ₂	CO	CH ₄
REGR	Thermo.	100	64	16	11.7	10.2	4.2
	Exp.	68	54	7	12.1	7.7	1.2
MetCO	Thermo.		H ₂	CO	H ₂ O	CO ₂	CH ₄
	Exp.	39	45		0.7	1.0	1.7
MetCO₂	Thermo.	33	40		0.3	1.1	1.4
	Exp.	42	36		3.8	3.3	0.2
HYD	Thermo.	38	35		3.6	3.4	0.2
	Exp.	91	100				11.7
		8	-4				0.2

For *REGR*, the thermodynamic equilibrium predicts a H₂ yield of 11.7 mmol/min/gcat. Experimentally, this value is easily reached and even exceeded (12.1 mmol/min/gcat). Furthermore, the C₈H₁₈ conversion reaches at maximum no more than 68% (compared to 100% predicted by thermodynamics). This high H₂ yield can be explained by the kinetic inhibition of methane formation: it was observed a maximum of 1.2 compared to 4.2 mmol CH₄ /min/gcat predicted by thermodynamics. More details about this subject will be discussed in VII.4 devoted to the thermodynamic study.

In *MetCO* condition one can observe that the amount of CH₄ produced (1.4 mmol/min/gcat) is almost the same as that obtained in *REGR* conditions, but lower than the thermodynamic prediction (1.7 mmol/min/gcat). This result suggests that:

- i) It is possible that the CH₄ produced during *REGR* comes from CO ;
- ii) The *MetCO* is kinetically limited in the applied conditions.

For *MetCO₂* condition, the product distribution obtained is similar to that predicted at the thermodynamic equilibrium. However, the quantity of methane formed (0.2 mmol/min/gcat) is low compared to *REGR* conditions. Hence, probably a small amount of CH₄ is formed from CO₂, but not all the CH₄, because this reaction is thermodynamically limited in the applied conditions.

The thermodynamic equilibrium of *HYD* conditions indicates that high amount of CH₄ could be produced (11.7 mmol/min/gcat) from H₂ and C₈H₁₈. Nevertheless, one can deduce from the results presented in Tab. VII-5 that this reaction is strongly kinetically inhibited: The CH₄ formation (0.2 mmol/min/gcat) is extremely low compared to the value calculated at the thermodynamic equilibrium.

In conclusion, the studies of the reactions potentially responsible for methane formation showed that most of the methane probably comes from the reaction between CO and H₂. The formation of CH₄

directly from C_8H_{18} or by methanation of CO_2 , are strongly kinetically and thermodynamically limited, respectively.

VII.3.2. Methane reactivity

The aim of the study on methane reactivity is to determine the possibility of consuming CH_4 after its formation in the REGR conditions.

Three types of reaction conditions were studied:

- 1) REGR conditions, for which C_8H_{18} was totally replaced by CH_4 (same inlet partial pressure) ;
- 2) Steam reforming (SR) conditions, corresponding to the reaction between CH_4 and H_2O only;
- 3) Dry reforming (DR) conditions, corresponding to the reaction between CH_4 and CO_2 only.

The results obtained in these three experimental conditions are reported in Tab. VII-6.

Tab. VII-6 : Products distribution obtained for each reaction (CH_4 reactivity) after 50 min of time-on-stream.

Values with “%” means reactant conversion and “without %” means products yield (mmol/min(gcat)).

(mmol/min/gcat)		H_2O	CO_2	CH_4	H_2	CO
REGR (avec CH_4)	Thermo	4%	-2%	100%	3.5	1.5
	Exp.	6%	-2%	98%	3.6	1.3
SR (avec CH_4)	Thermo	32%	1.1	99%	6.0	0.3
	Exp.	30%	1.1	95%	6.0	0.3
DR (avec CH_4)	Thermo	1.1	27%	98%	2.1	4.4
	Exp.	1.0	25%	93%	2.1	4.2

The results show that high conversions of CH_4 are obtained whatever the reaction conditions (REGR, SR and DR) without kinetic limitations. The experimental values are close to the thermodynamic predictions. It means that CH_4 is very reactive at 580C.

VII.4. Thermodynamic study

A thermodynamic study was performed in order to help to understand two particular behaviors observed by varying the C_8H_{18} conversion:

- 1) *The SR conditions lead to the highest hydrogen yields up to C_8H_{18} conversions of 80% at 580°C, but for higher conversions, the best results are obtained in REGR conditions,*
- 2) *In REGR conditions, for C_8H_{18} conversions higher than roughly 30%, the selectivity to H_2 decreases with the conversion. At lower conversions, only obtained at 450C, the selectivity to H_2 increases with the conversion (up to 27% of conversion): an optimal selectivity to H_2 is evidenced at a medium conversion.*

The calculations were based on the minimization of the Gibbs free energy, by taking into account the possibility of obtaining various C_8H_{18} conversion, as it was observed experimentally, whereas the “classical” calculations give 100% of C_8H_{18} conversion. For that purpose, the calculations were made considering 100%, 80%, 60%, 40%, 20% and 5% of C_8H_{18} conversions, simulated by 1.0, 0.8, 0.6, 0.4, 0.2 and 0.05 mol of C_8H_{18} at the inlet flow, respectively. The inlet partial pressure of H_2O , O_2 and CO_2 and the total molar flow inlet were maintained constant. Consequently, the decrease in the C_8H_{18} molar flow was compensated by changing nitrogen proportion. An example of the inlet compositions used for this thermodynamic study is given in Tab. VII-7.

Since it was experimentally shown that the CH_4 yield is much lower than that given by calculation at the thermodynamic equilibrium, the distribution of products at the equilibrium was calculated considering the absence or the presence of CH_4 as product of the reaction.

Tab. VII-7 : Thermodynamic model: example of inlet composition for 100%, 80% and 20% of C_8H_{18} conversion.

C_8H_{18} conversion	C_8H_{18}	N_2	H_2O	CO_2	O_2
100%	1.0	32.41	5.45	6.14	0.45
80%	0.8	32.61	5.45	6.14	0.45
20%	0.2	33.21	5.45	6.14	0.45

VII.4.1. Comparison of SR and REGR at 580C

In Fig. VII-6 the H_2 yield as a function of the C_8H_{18} conversion recorded at different contact times in REGR and SR conditions are compared with the yields calculated using the thermodynamic calculations. This figure shows that, according to the thermodynamic, SR conditions without CH_4 as equilibrium product lead to the highest hydrogen yield 11.6 mol/mol $C_8H_{18,0}$ up to 68% of C_8H_{18} conversion. In REGR conditions, 86% of C_8H_{18} conversion is needed to achieve the same H_2 yield at the thermodynamic equilibrium. When CH_4 is included in the calculation as product, the highest H_2 yield is also given by SR conditions up to 74% of C_8H_{18} conversion. Above this value, REGR conditions are the most favorable conditions to produce the highest amount of H_2 .

Looking at the curves obtained taking or not into account CH_4 in the thermodynamic calculations, one can see that whatever the reaction, SR or REGR, the highest hydrogen yields are obtained with the calculation without production of methane. The experimental H_2 yields obtained at various values of hydrocarbon conversion by varying the contact time (same Fig. VII-6) are between the limits predicted by the modified model with and without methane, for both REGR and SR conditions. For example, in REGR conditions, 100% of isooctane conversion is required to obtain the maximum of H_2 yield (7.25 mol/mol $C_8H_{18,0}$) by calculation taking into account the formation of methane, whereas the calculation excluding CH_4 formation shows that a C_8H_{18} conversion of 51% is sufficient to produce the same amount of H_2 . Experimentally, 7.25 mol H_2 /mol $C_8H_{18,0}$ are detected with ~ 60% of C_8H_{18} conversion and CH_4 is formed in low amount. There is no doubt that the presence of methane as equilibrium product has a considerable influence on thermodynamic H_2 yield limit. This model could be reasonably considered if the experimental CH_4 yield is lower than the yield calculated at the

thermodynamic equilibrium. Fig. VII-7 shows the evolution of the CH₄ yield calculated at the thermodynamic equilibrium with CH₄ as product compared to the experimental values collected during REGR and SR conditions, as a function of C₈H₁₈ conversion. As expected, CH₄ yields are always lower than those calculated at the thermodynamic equilibrium.

Finally, the curves obtained by calculation at the thermodynamic equilibrium taking into account the C₈H₁₈ conversion are relevant to predict that at low conversion, the SR conditions give higher H₂ yields than REGR, whereas at conversions higher than roughly 75% that is the opposite, as observed experimentally.

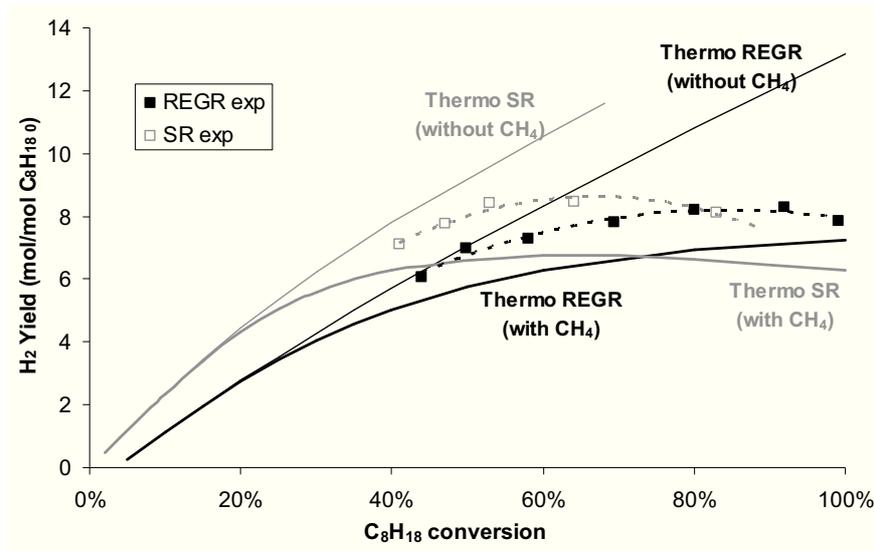


Fig. VII-6 : Evolution of the H₂ yield predicted by the thermodynamic model and comparison with experimental evolution of H₂ yields for REGR and SR at 580°C as a function of C₈H₁₈ conversion. Experimental data were obtained for different contact times.

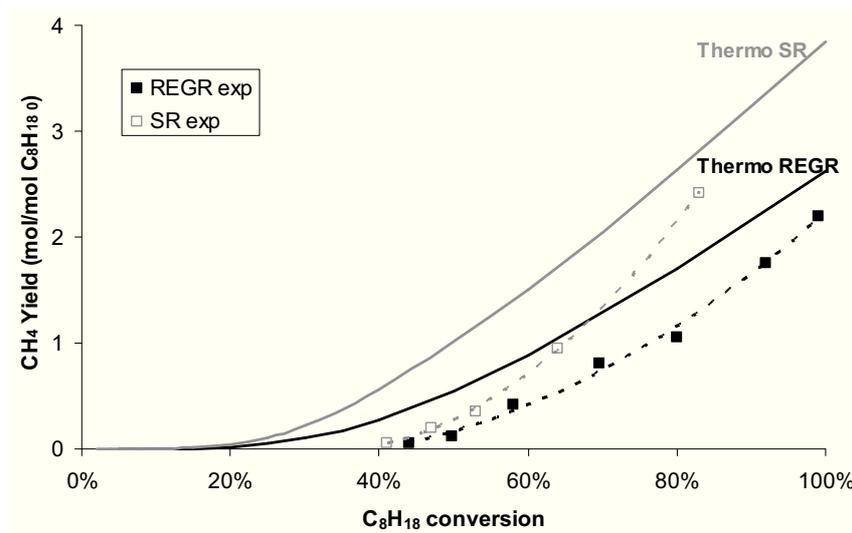


Fig. VII-7 : CH₄ yield calculated at the thermodynamic equilibrium and comparison with experimental CH₄ yields as a function of C₈H₁₈ conversion. CH₄ experimental data were obtained for different contact times of REGR and SR conditions

VII.4.2. Presence of an optimal selectivity to H₂ at medium C₈H₁₈ conversions

The selectivity to H₂ as a function of C₈H₁₈ for REGR conditions at 450°C (as represented by Fig. VII-4) reveals the presence of an optimal selectivity at roughly 30% of C₈H₁₈ conversion. At higher conversions, the selectivity is decreased. This effect was not observed for SR (C₈H₁₈ + H₂O) and DR (C₈H₁₈ + CO₂), for which low conversions were impossible to be reached by decreasing the contact time. With the purpose to verify if it is a thermodynamic effect, thermodynamic calculations were also made by varying the C₈H₁₈ conversion for this reaction conditions (Fig. VII-8).

The results show that the selectivity to H₂ predicted by the thermodynamic calculation (with or without methane), presents also an optimum. Experimentally, the formation of methane is negligible. Thus, if one compares the experimental results with the model without CH₄, one can observe an optimum at the same C₈H₁₈ conversion (30%). These results can be attributed to thermodynamic effects.

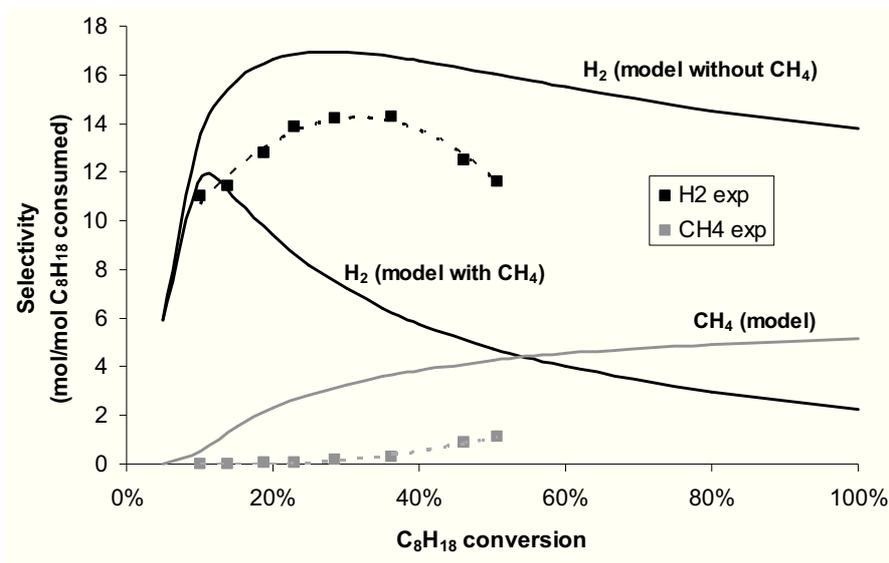
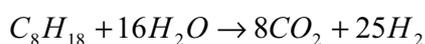


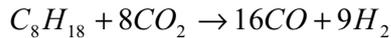
Fig. VII-8 : Evolution of the selectivity to H₂ and to CH₄ predicted by the thermodynamic model and comparison with experimental evolution for REGR and SR as a function of C₈H₁₈ conversion. Experimental data were obtained for different contact times.

VII.5. Conclusions

It was previously demonstrated that Rh(1wt%) supported on ZrO₂(73.8 wt%)-La₂O₃-Nd₂O₃-Y₂O₃(26.2 wt%) is a catalyst that exhibits high activity and stability for H₂ production in REGR conditions. The aim of the present work was to study the reaction scheme of non-elementary steps in the presence of this catalyst. It can be concluded that the REGR reaction occurs in 3 steps:

Step 1:



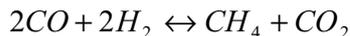


Oxidation reaction (negligible, except for low isoctane conversions)

Step 2:



Step 3:



The step 1 corresponds to direct reaction between C_8H_{18} and the co-reactants (however, for low C_8H_{18} conversions, DR reaction is negligible). For SR reaction, H_2 and CO_2 are primary products. The step 2 corresponds to RWGS that gives CO, a secondary product. Methane is formed only in step 3 as a tertiary product. Different ways were studied in order to determine the major reactions responsible for methane formation. It was shown that a great amount of CH_4 comes from the reaction between CO and H_2 . The formation of CH_4 directly from C_8H_{18} or by the reaction between H_2 and CO_2 is strongly kinetically and thermodynamically limited, respectively. It was also demonstrated that CH_4 is extremely reactive, that proves the possibility of transforming the methane produced in REGR conditions.

The highest H_2 yield is obtained in SR conditions up to 80% of C_8H_{18} conversions, but for higher conversions, the presence of CO_2 and O_2 in addition in the feed (REGR conditions) has a beneficial effect on hydrogen production. Thermodynamic calculations taking into account the experimental conversions and the low amount of methane formation enabled us to demonstrate that this phenomenon is not due to kinetic effects but is thermodynamic.

The same thermodynamic model explains the presence of an optimal selectivity to H_2 achieved at medium conversion at 450°C.

VII.6. References

1. Jianguo Xu, Gilbert F. Froment; *AIChE J.*, 35 (1989) 88-96
2. Jianguo Xu, Gilbert F. Froment; *AIChE J.*, 35 (1989) 97-103
3. Pacheco, Manuel, Sira, Jorge, and Kopasz, John; *Applied Catalysis A: General*, 250 (2003) 161-175
4. Springmann, S., Friedrich, G., Himmen, M., Sommer, M., and Eigenberger, G.; *Applied Catalysis A: General*, 235 (2002) 101-111
5. Perry RH, Green DW, and Maloney JO.; *Perry's chemical engineers'handbook*, New York: McGraw-Hill (1999)
6. Fogler H.S; *Elements of chemical engineering*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1999)
7. José Luis Figueiredo and Fernando Ramoa Ribeiro; *Catalise heterogenea*, Fundação Calouste Gulbenkian (2007)

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette thèse consistait en développer et optimiser un catalyseur actif et stable pour les conditions de reformage de la recirculation des gaz d'échappement (REGR).

Basé sur la littérature, nous avons choisi 15 supports potentiels pour la réaction REGR. Ces supports ont été regroupés en 3 séries (le CeO_2 étant l'élément principal) :

- 1) la série des supports $\text{Al}(\text{Cex})$ et le support CeZrAl ;
- 2) la série des supports $\text{ZLNY}(\text{Cex})$ et le support ZrPr ;
- 3) la série des supports $\text{AlBa}(\text{Cex})$ et le support AlCeLa .

Au niveau de la caractérisation des catalyseurs, nous avons constaté que la série $\text{ZLNY}(\text{Cex})$, sauf quand $x = 0$, présente les supports les plus réductibles : la température de réduction du cœur de CeO_2 se produit à plus basses températures et avec un taux de réduction $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ bien supérieur aux autres supports. La surface BET, l'accessibilité métallique et, en particulier, la réduction en température programmée, nous ont permis d'observer que l'effet de la teneur en CeO_2 dépend fortement des éléments auxquels elle est associée. Pour les séries $\text{Rh}/\text{Al}(\text{Cex})$ et $\text{Rh}/\text{ZLNY}(\text{Cex})$, la température de réduction diminue avec l'augmentation de la teneur en CeO_2 , alors que pour la série $\text{Rh}/\text{AlBa}(\text{Cex})$, elle reste constante, indiquant que l'interaction métal-support est la même pour cette série de catalyseurs.

Au niveau des performances catalytiques, l'étude de la phase métallique a montré que le Rh est le métal le plus actif, et le plus stable, dans les conditions REGR à 580°C , conduisant à un rendement en H_2 environ 4 fois supérieur à celui obtenu avec le Pt, et de 5 à 6 fois supérieur à celui obtenu avec le Pd.

Suite à cette étude, nous avons testé l'effet du support avec 1wt% de Rh. La série $\text{Rh}/\text{ZLNY}(\text{Cex})$ a présenté une activité et une stabilité supérieures à celle observée par la série $\text{Rh}/\text{Al}(\text{Cex})$. Les catalyseurs $\text{AlBa}(\text{Ce16})$ et $\text{AlBa}(\text{Ce25})$, de la série $\text{Rh}/\text{AlBa}(\text{Cex})$, ont montré la meilleure activité initiale à 580°C , mais ces catalyseurs se désactivent fortement : à la fin de 7h de manipulation, ils présentent des performances inférieures à celles obtenues avec la série $\text{Rh}/\text{ZLNY}(\text{Cex})$. Donc, les catalyseurs du type $\text{Rh}/\text{ZLNY}(\text{Cex})$ présentent le meilleur compromis *activité-stabilité* pour les conditions REGR. Pour cette série, l'augmentation de la teneur en CeO_2 améliore la conversion de C_8H_{18} , mais diminue légèrement le rendement en H_2 . Le catalyseur $\text{Rh}(1\text{wt}\%)/\text{ZLNY}$ est alors, le plus sélectif pour la production d'hydrogène.

La corrélation entre les différentes propriétés physico-chimiques des catalyseurs et les performances catalytiques n'est pas toujours évidente, ce qui complique la tâche de trouver les bonnes caractéristiques du catalyseur pour la réaction REGR. L'augmentation de CeO_2 dans la série $\text{Rh}/\text{AlBa}(\text{Cex})$ n'améliore pas la réductibilité du rhodium, alors qu'elle permet d'augmenter l'activité

des catalyseurs à 580°C. Par contre, dans le cas de la série Rh/ZLNY(Cex), il y a une bonne corrélation entre la réductibilité et les performances catalytiques : les catalyseurs les plus réductibles présentent une meilleure conversion de C₈H₁₈ à 580°C. Il n'y a pas de corrélation systématique non plus entre la dispersion métallique et la conversion initiale de C₈H₁₈ à 580°C. Ces différents résultats indiquent que le métal n'intervient pas seul dans la réaction et que le support joue aussi un rôle sur l'activité à cette température. Par contre, à 450°C l'activité des catalyseurs semble ne dépendre que de la teneur en métal.

L'étude dédiée à l'optimisation du catalyseur Rh(1wt%)/ZLNY, en particulier à l'effet du pourcentage de Rh à 580°C a montré que la quantité optimale de métal dépend de la température : si à hautes températures, la teneur en Rh ne change pas significativement les performances catalytiques, à 450°C, la diminution de la teneur en métal entraîne une diminution de la production d'H₂ et une diminution de la stabilité du catalyseur.

Dans cette même étude, on a observé qu'à 580°C le rendement en H₂ augmente avec la conversion de C₈H₁₈ jusqu'à un maximum, puis le rendement diminue à cause de la formation de CH₄. Il est intéressant de noter que la conversion de C₈H₁₈ optimale n'est pas de 100%, mais plutôt de l'ordre de 85%.

L'étude de la compréhension du rôle des co-réactifs et des espèces de surface sur les performances et sur la désactivation du catalyseur Rh/ZLNY à 580°C a montré que :

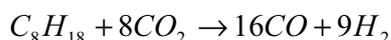
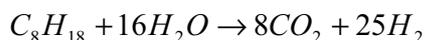
- L'absence de CO₂ favorise la réaction de vaporeformage, et freine la réaction de reformage à sec. L'effet du CO₂ sur la production d'H₂ n'est pas linéaire, et dépend d'autres variables, notamment de la conversion de C₈H₁₈ et de la quantité de CH₄ produite. Ainsi, pour des conversions élevées de C₈H₁₈, la présence de CO₂ conduit à une augmentation du rendement en H₂, mais pour des conversions modérées-basses, sa présence conduit à une diminution de H₂. Ce phénomène, prévu par la thermodynamique, écarte l'idée que le CO₂ puisse jouer un rôle de compétition dans la production d'H₂.
- En l'absence de H₂O, le rendement en H₂ chute significativement et le CO augmente avec un rapport H₂/CO inférieur à l'unité, montrant la participation de la réaction de reformage à sec. La coupure de H₂O a des conséquences irréversibles (mauvais rétablissement des performances dans les conditions REGR). Les espèces C_xH_y adsorbés à la surface du catalyseur sont probablement responsables de ce phénomène. Apparemment, la présence de la surface par H₂O évite l'accumulation irréversible des espèces C_xH_y sur la surface (effet de « nettoyage »).

Deux types de désactivation en conditions REGR ont été observés pour le catalyseur Rh(1wt%)/ZLNY. Une désactivation *réversible* qui est associée au dépôt des espèces C_xH_y sur la surface du catalyseur (espèces qui sont facilement enlevées par le simple passage d'un gaz inerte à température de réaction), et une désactivation *irréversible* qui est associée aux effets de frittage (perte d'accessibilité métallique par grossissement des particules métalliques), et à l'empoisonnement du métal et/ou interface métal/support.

Les espèces C_xH_y sont directement en corrélation avec la conversion de C_8H_{18} , et donc responsables en partie de la désactivation du catalyseur. Par contre aucune corrélation n'a été établie entre les espèces carbonates adsorbées à la surface et l'activité et/ou la désactivation du catalyseur. La présence de carbonates ne dépend pas de la conversion de C_8H_{18} . Ils sont spectateurs de la réaction.

Enfin, le schéma réactionnel proposé pour la réaction dans les conditions REGR en présence du catalyseur Rh(1wt%)/ZLNY est le suivant :

Etape 1 :

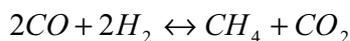


Réaction d'oxydation (négligeable, sauf pour conversion de C_8H_{18} basses)

Etape 2 :



Etape 3 :



L'*étape 1* correspond à la réaction directe entre le C_8H_{18} et les co-réactifs. Cependant, la réaction de reformage à sec est négligeable pour des conversions de C_8H_{18} basses. Pour la réaction de vaporeformage, l' H_2 et le CO_2 sont des produits primaires. L'*étape 2* correspond à la réaction inverse de WGS qui donne CO comme produit secondaire. Le méthane n'est formé que dans l'*étape 3* comme produit tertiaire.

En conclusion générale, parmi tous les catalyseurs étudiés, le catalyseur Rh(1wt%)/ZLNY présente les meilleures propriétés pour l'application du procédé REGR, avec une production d'hydrogène initiale de 7.9 mol/mol C_8H_{18} (14.5 vol%, phase gaz). Cependant, la stabilité de ce catalyseur doit être légèrement améliorée.

En perspective, il serait intéressant d'élargir ce travail à l'étude de l'influence des oxydes de terres rares présents dans le catalyseur, Rh(1wt%)/ZrO₂-La₂O₃-Nd₂O₃-Y₂O₃, sur la performance en étudiant le comportement de catalyseurs 1 wt% Rh sur supports simples de type ZrO₂, La₂O₃, Nd₂O₃ ou encore Y₂O₃. Cette étude permettra de comprendre le rôle de chaque oxyde, et peut-être de simplifier la formulation catalytique.

Un deuxième point intéressant à étudier est l'impact du pourcentage de O₂ dans les réactifs sur le rendement en H₂. Dans ce travail la composition d'O₂ était fixée à 1%. Au niveau du procédé, un

un système d'entrée d'air supplémentaire (source d'oxygène) peut être ajouté au circuit REGR, de façon à promouvoir les réactions d'oxydation.

RÉSUMÉ

Le travail de recherche de cette thèse concerne l'étude de la production d'hydrogène par reformage catalytique dans le circuit de recyclage des gaz d'échappement (REGR) des véhicules essence. Cette technologie permet de réduire de manière significative la consommation en carburant et les émissions de polluants, sans changer radicalement les motorisations.

Plusieurs catalyseurs, contenant 1wt% de Rh sur supports à base d'alumine dopée par de la cérine, $Al(Cex)$ et/ou du baryum, $AlBa(Cex)$ ou à base de zircone dopée par les oxydes de terres rares, $ZLNY(Cex)$, entre autres, ont été caractérisés et évalués dans les conditions REGR à haute température (580°C), et à basse température (450°C). Les catalyseurs du type $Rh(1wt\%)/ZLNY(Cex)$ présentent le meilleur compromis entre activité et stabilité, le catalyseur $Rh(1wt\%)/ZLNY$ étant le plus sélectif pour la production d'hydrogène.

A partir de la meilleure formulation catalytique, deux études fondamentales ont été réalisées dans les conditions REGR dans le but de comprendre le rôle des co-réactifs et des espèces de surface sur les performances et sur la désactivation du catalyseur, et d'établir le schéma réactionnel pour les principales réactions (vaporeformage, reformage à sec, et la formation de méthane) mises en jeu.

Mots clés : REGR, vaporeformage, reformage à sec, production d'hydrogène, isooctane, étude thermodynamique, rhodium, formation de méthane.

ABSTRACT

This research work is devoted to the study of catalytic reforming of exhaust gas recirculation (REGR) for gasoline engines. The aim of this technology is to improve fuel economy and to reduce pollutant emissions, keeping practically the same engine.

A lot of catalysts, containing 1wt% of Rh, supported on alumina doped by ceria, $Al(Cex)$ and/or baryum, $AlBa(Cex)$ or on zirconia doped by rare earth oxides $ZLNY(Cex)$, were characterized and evaluated in REGR conditions for high (580°C) and low (450°C) temperatures. The $Rh(1wt\%)/ZLNY(Cex)$ catalysts present the best activity and/or stability, the $Rh(1wt\%)/ZLNY$ catalyst being the most selective for hydrogen production.

From the best catalytic formulation, two fundamental studies were carried out in REGR conditions in order to understand the role of the co-reactants and the surface species on the catalyst performance and deactivation, and to determine the reaction scheme for the main reactions (steam reforming, dry reforming and methane formation).

Keywords: REGR, steam reforming, dry reforming, hydrogen production, isooctane, thermodynamic study, rhodium, methane formation.
